

Wolff, Martin Fischer, Stefan Gsell, Matthias Schreck and Christoph Becher: „One- and two-dimensional photonic crystal microcavities in Single crystal diamond“

DOI: 10.1038/NNANO.2011.190

Weitere Informationen erteilen:
Prof. Dr. Christoph Becher
Tel.: (06 81) 30 22 466
E-mail: christoph.becher@physik.uni-saarland.de
Janine Riedrich-Möller,
Laura Kipfstuhl
Beide Tel.: (06 81) 30 23 476
riedrich-moeller@mx.uni-saarland.de
l.kipfstuhl@mx.uni-saarland.de

Dreidimensionale Charakterisierung von Katalysatornanopartikeln

Katalysatoren sind aus der modernen Technik nicht wegzudenken: Sie spielen eine große Rolle in chemischen Prozessen in der Industrie, bilden die Grundlage für schadstoffarme Autos und werden in Zukunft für die Energieerzeugung in Brennstoffzellen essenziell sein. In einer Zusammenarbeit des Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) mit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) konnten Wissenschaftler erstmals Ruthenium-Katalysatorpartikel mit nur etwa zwei Nanometer Durchmesser mit Hilfe der Elektronen-Tomographie dreidimensional abbilden.

Unter Einsatz neuer Verarbeitungs-algorithmen gelang es den Wissenschaftlern anschließend, die chemisch aktive, freie Oberfläche der Partikel zu analysieren und zu bewerten. Diese detaillierte Untersuchung der Partikel ermöglicht Einblicke in das Wirken von Katalysatoren, die insbesondere in Brennstoffzellen-Fahrzeugen der Zukunft eine große Rolle spielen werden. Die Ergebnisse wurden im „Journal of the American Chemical Society“ (JACS) veröffentlicht.

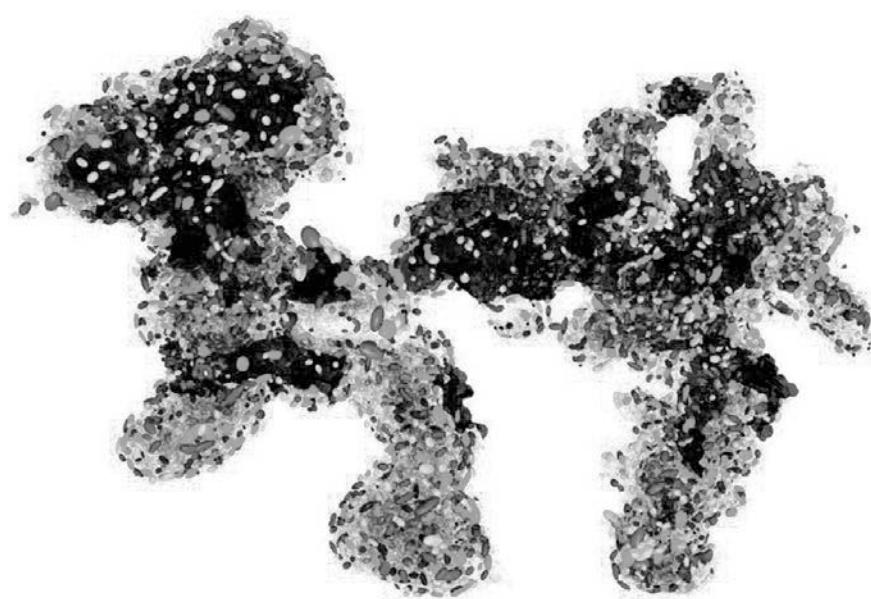
Um das Wirken von Katalysator-Teilchen besser zu verstehen und diese entsprechend weiterzuentwickeln, ist es von großer Bedeutung, ihre dreidimensionale Form und Struktur zu kennen. Das Problem dabei ist, dass die Partikel meist nur um zwei Nanometer groß und damit zehntausendfach kleiner sind, als ein menschliches Haar dick ist. Dem HZB-Physiker Roman

Grothausmann ist es im Rahmen seiner Doktorarbeit zusammen mit Kollegen vom HZB und der BAM gelungen, spezielle Katalysator-Nanopartikel dreidimensional zu analysieren, die für den Einsatz in Polymerelektrolyt (PEM)-Brennstoffzellen in Autos und Bussen am HZB entwickelt wurden. Die Wissenschaftler setzten dafür eine spezielle Technik ein – die Elektronentomographie. Diese Technik funktioniert ähnlich wie die aus der Medizin bekannte Computertomographie (CT) mit dem Unterschied, dass Nanopartikel, mit viel höherer Auflösung abgebildet werden. Dafür hat Grothausmann viele einzelne Elektronenmikroskopiebilder unter verschiedenen Blickwinkeln aufgenommen. Wissenschaftler von der BAM haben anschließend mit einem neuartigen mathematischen Rekonstruktionsalgorithmus 3D-Bilder mit hoher Detail-schärfe berechnet.

Die Katalyse in Brennstoffzellen findet an der Oberfläche des Katalysatormaterials statt. Da Katalysatormaterialien wie beispielsweise Platin oft sehr teuer sind, versucht man mit kleinen Partikeln möglichst viel Oberfläche zu erhalten. Nanopartikel haben eine besonders große Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen. Auf atomarer Ebene sind allerdings nicht alle Bereiche der Partikeloberfläche gleich: Manche Oberflächenbereiche ermöglichen aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften eine höhere

Umsatzrate von chemischer zu elektrischer Energie als andere. Zudem steht nicht die gesamte Oberfläche der Nanopartikel der Katalyse zur Verfügung, da die Partikel eines heterogenen Katalysators nicht einfach im Raum schweben, sondern auf einem Träger ruhen. Die zur Reaktion benötigten Stoffe können nur die frei liegende Oberfläche erreichen. Zusätzlich ist aber auch eine elektrisch leitende Verbindung zu den Nanopartikeln nötig, um den Stromkreis der Brennstoff-Zelle zu schließen. Grothausmann und Kollegen konnten sowohl die frei liegende als auch die bedeckte Oberfläche von einigen tausend Nanopartikeln vermessen. Zusätzlich zur Größenverteilung der Nanopartikel wurden auch deren Formtendenzen bestimmt. Viele der Nanopartikel weichen von einer idealisierten Kugelform ab, was zusätzlich das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen erhöht. Abschließend wurde die Ausrichtung der Nanopartikel zur lokalen Oberfläche des Trägers ausgewertet. Dies ermöglicht statistische Aussagen darüber, wie häufig raue und besonders reaktive Flächenbereiche der Nanopartikel frei liegen.

Die Elektronentomographie ist eine Methode, die eine direkte Abbildung der 3D-Strukturen ermöglicht und so auch als Referenz dient, um die mit anderen Verfahren gewonnenen Messresultate besser zu verstehen. Der hier untersuchte Katalysator dient zur Be-



Darstellung der Katalysator-Nanopartikel: Die Partikel (farbig) haften an einem Trägermaterial (grau). Sie werden mit der Elektronentomographie erfasst. Für die Darstellung werden die Daten mit neuen Verarbeitungsalgorithmen bearbeitet. Foto: HZB; Foto: HZB

schleunigung der Elektroreduktion von Sauerstoff zu Wasser in PEM-Brennstoffzellen. Anstelle des üblicherweise eingesetzten und sehr teuren Platins wurde hier ein kostengünstigeres Material, und zwar „Ruthenium“, verwendet. Diese Promotionsarbeit trägt dazu bei, diese neuartigen Materialien besser zu verstehen und in Zukunft für die Anwendung in Brennstoffzellen weiter zu optimieren.

Publikation:

R. Grothausmann, G. Zehl, I. Manke, S. Fiechter, P. Bogdanoff, I. Dorbandt, A. Kupsch, A. Lange, M. Hentschel, G. Schumacher, J. Banhart

Quantitative Structural Assessment of Heterogeneous Catalysts by Electron Tomography Journal of the American Chemical Society,
DOI: 10.1021/ja2032508 (2011)

Hoher Druck macht Wasserstoff metallisch

Bei 2,7 Megabar leitet das leichteste Element Strom und wird möglicherweise zu einer Quantenflüssigkeit, so dass es ohne Reibung fließt

Gewöhnlich haben Wasserstoffmoleküle mit einem Metall so viel gemeinsam wie eine Salve Konfetti mit einem Buch. Und sie zu einem metallischen Leiter zu machen, ist auch etwa so schwierig wie Papierschnipsel zu bedruckten Seiten zusammenzusetzen. Aber genau das ist Forschern des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz gelungen. Sie haben Wasserstoff bei 25 Grad Celsius unter Druck gesetzt, solange bis auf ihrer Probe mehr als drei Megabar lasteten – das entspricht dem drei millionenfachen des Atmosphärendrucks. Dabei entdeckten sie zunächst einen bislang unbekannten Zustand des Wasserstoffs: Oberhalb von 2,2 Megabar verhielt sich der Wasserstoff wie ein Halbleiter. Bei etwa 2,7 Megabar nahm das Element metallische Eigenschaften an, und damit bei deutlich niedrigerem Druck als theoretisch vorhergesagt. Diese Beobachtungen helfen Physikern, die fundamentalen Eigenschaften der Materie zu ergründen und könnten eine Spur zu Materialien mit neuen Eigenschaften legen. Metallischer Wasserstoff dürfte selbst den meisten Chemikern kaum bekannt sein, aber

Wasserstoff ist mit Metallen chemisch verwandt. Denn Wasserstoff gehört zur selben Gruppe chemischer Elemente wie die Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium. Allerdings existiert er auf der Erde normalerweise nur in Form zweiatomiger Moleküle. An manchen Orten im Weltall ist das anders. So dürfte er im Inneren des Jupiters als Metall vorliegen. Das vermuten Astrophysiker jedenfalls und führen darauf das starke Magnetfeld des Planeten zurück.

„Die Eigenschaften des Wasserstoffs, so wie er etwa im Jupiter existieren könnte, ist ein Grund für unsere Hochdruck-Experimente“, sagt Mikhail Eremets. Gemeinsam mit Ivan Troyan hat er das Element in einem Labor am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz in die metallische Form gezwungen. Zu diesem Zweck haben sie den Wasserstoff einem extrem hohen Druck ausgesetzt, wie er etwa im Inneren von Planeten und Sternen herrscht. Sie füllten den Wasserstoff in eine Mulde in einer Dichtung, die sich zwischen zwei Miniatur-Ambossen aus Diamant befand. Nun pressten Eremets und Troyan die Diamantambosse zusammen. Dabei beobachteten sie das Element mit einem Ramanspektrometer, das ihnen durch die Streuung von Licht Informationen über die räumliche Anordnung der Wasserstoffmoleküle liefert.

Bei einem Druck von rund 230 000 Bar erstarrte der Wasserstoff zu einem Festkörper, seine Moleküle blieben dabei jedoch erhalten. Sobald 2,2 Megabar auf der Probe lasteten, registrierten die beiden Forscher mit Hilfe der Spektren, dass sich die Struktur des Elementes änderte. Gleichzeitig wurde der Wasserstoff zum Halbleiter, wie die Forscher in Messungen der Leitfähigkeit feststellten. „Dieser Halbleiter-Zustand war bislang unbekannt“, sagt Mikhail Eremets. „Auch in Berechnungen, wie sich Wasserstoff bei hohen Drücken verhält, haben Theoretiker dafür bislang keine Anzeichen gefunden.“

Möglicherweise wird Wasserstoff sogar zum Supraleiter

Als die Forscher den Druck auf die Probe weiter erhöhten, stieg die Leitfähigkeit des Wasserstoffs allmählich, bis sie bei 2,7 Megabar auf das Tausendfache sprang. Diesen Sprung hatten Rechnungen erst bei fast vier Megabar vorhergesagt. „Der genaue

Leitfähigkeitswert liegt aber möglicherweise noch höher“, sagt Ivan Troyan. Unter diesem Druck könnten in der Probe auch Protonen entstehen, die an den Messelektroden der Apparatur eine Art elektrische Sperrschicht aufbauen. Diese bewirkt, dass die Messungen zu niedrige Werte ergeben. „Dieses Problem wollen wir in weiteren Untersuchungen umgehen, indem wir die Leitfähigkeit mit einer Wechselspannung von sehr hoher Frequenz messen.“

Mit den präziseren Messungen möchten die Forscher noch mehr darüber herausfinden, was genau in ihrer Probe bei 2,7 Megabar passiert. Derzeit gehen die Mainzer Wissenschaftler davon aus, dass Wasserstoff bei diesem Druck zu einem metallischen Leiter wird. Möglicherweise leitet Wasserstoff unter diesen Bedingungen aber sogar wie ein Supraleiter, transportiert einen elektrischen Strom also völlig ohne Widerstand. Und dass bereits bei Raumtemperatur – anders als alle bekannten Supraleiter, die mehr oder weniger stark gekühlt werden müssen.

Kann Wasserstoff gleichzeitig suprafluid und supraleitend sein?

„Vielleicht haben wir das in unseren bisherigen Untersuchungen nur noch nicht messen können“, sagt Ivan Troyan. Das ist aber nicht die einzige Unklarheit, die die Mainzer Forscher noch beseitigen wollen: „Es könnte sein, dass Wasserstoff bei mehr als 2,7 Megabar nicht als metallischer Festkörper vorliegt, sondern als metallische Flüssigkeit wie Quecksilber“, sagt Mikhail Eremets. Und dabei könnte es sich um eine ganz besondere Flüssigkeit handeln: um eine Quantenflüssigkeit. Eine solche Quantenflüssigkeit heißt auch Suprafluid; zu ihren sonderbaren Eigenschaften gehört, dass sie ohne Reibung fließt.

„Es könnte sogar sein, dass Wasserstoff unter bestimmten Bedingungen gleichzeitig supraleitend und suprafluid wird“, sagt Mikhail Eremets. Bislang ist noch kein Stoff bekannt, der die beiden erstaunlichen Quanteneffekte gleichzeitig zeigt und sowohl ohne Widerstand Strom leitet als auch ohne Reibung fließt. „Das macht die Untersuchung von Wasserstoff bei extremem Druck für uns so interessant.“

Die Entdeckung, dass Wasserstoff bei hohem Druck elektrisch leitend wird, stellt also einen ersten Schritt