



Bernhard Adler

# Strategische Metalle – Eigenschaften, Anwendung und Recycling



Springer Spektrum

# Strategische Metalle – Eigenschaften, Anwendung und Recycling

Bernhard Adler

# Strategische Metalle – Eigenschaften, Anwendung und Recycling

 Springer Spektrum

Bernhard Adler  
Halle (Saale), Deutschland

ISBN 978-3-662-53035-1      ISBN 978-3-662-53036-8 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-53036-8

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen.

Planung: Merlet Behncke-Braunbeck  
Lektorat und Satz: Grit Zacharias

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Spektrum ist Teil von Springer Nature  
Die eingetragene Gesellschaft ist Springer-Verlag GmbH Germany  
Die Anschrift der Gesellschaft ist: Heidelberger Platz 3, 14197 Berlin, Germany

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Versorgungsbasis und Zukunftstechnologien</b> .....	<b>3</b>
2.1	Kritikalität .....	3
2.2	Rohstoffbasis aus Bergbau und Urban Mining .....	5
2.3	Zukunftstechnologien .....	9
2.4	Rohstoffpreise für Metalle .....	11
<b>3</b>	<b>Häufigkeiten und Eigenschaften der Metalle</b> .....	<b>15</b>
3.1	Häufigkeiten der Metall-Elemente in der Erdkruste .....	15
3.2	Klassifizierung der Metalle .....	16
3.3	Eigenschaften der Metalle .....	19
3.3.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften .....	19
3.3.2	Elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit .....	20
3.3.3	Optische Eigenschaften der Metalle .....	22
3.3.4	Magnetische Eigenschaften .....	25
3.3.5	Kristallstrukturen und Legierungsbildung .....	26
3.3.6	Eigenschaften von dünnen Schichten und Nanokörpern .....	27
3.3.7	Halbleitereffekte .....	29
3.3.8	Ausgewählte chemische Eigenschaften der Metalle .....	31
3.4	Toxizitäten der Industriemetalle .....	42
3.4.1	Toxizitätsmaße .....	43
3.4.2	Akute und chronische Toxizität .....	44
3.4.3	Gentoxizität .....	47
3.4.4	Ökotoxizität .....	48
3.4.5	Gefährdungspotenziale und Sicherheitshinweise .....	49
<b>4</b>	<b>Metallische Rohstoffe – Mineralien, Bergbau und Anreicherung</b> .....	<b>53</b>
4.1	Mineralien .....	53
4.2	Bergbau und Lagerstätten .....	56
4.3	Rohstoffanreicherungen .....	59
4.4	Rohstoffaufkommen und Fördermengen .....	59
<b>5</b>	<b>Applikationen Strategischer Metalle</b> .....	<b>63</b>
5.1	Keramik- und Glasmaterialien EA .....	63
5.1.1	Funktionskeramiken für elektrische Applikationen .....	64
5.1.2	Mischoxidkeramiken aus Zr und Y .....	65
5.1.3	Keramik- und Emaille-Pigmente .....	68
5.1.4	Poliermittel .....	70
5.2	Materialien für Laser- und Laserdioden .....	70
5.3	Leuchtstoffe .....	75
5.4	Photovoltaik .....	79
5.5	Bildschirme .....	82
5.6	Energiespeicher und Energiekonvertierungen .....	89

5.6.1	Stationäre H <sub>2</sub> -Speicher .....	91
5.6.2	Mobile elektrische Speicher .....	92
5.7	Legierungen.....	97
5.7.1	Legierungen der Seltenen Erdmetalle .....	98
5.7.2	Spezielle SE-Legierungen für Hartmagnete.....	98
5.7.3	Spezielle SE-Legierungen für weiche Magnete .....	101
5.7.4	Silber-und Silberlegierungen.....	103
5.7.5	Gold-Legierungen .....	105
5.8	Katalysatormetalle.....	106
5.9	Leiterkarten .....	107
5.10	Kontrastmittel in der Medizin .....	108
5.11	Spezielle Metallapplikationen .....	110
5.11.1	Applikationen der Edelmetalle Platin und Palladium .....	110
5.11.2	Applikationen des Halbmetalles Selen.....	110
5.11.3	Applikationen der Refraktären Metalle Niob, Tantal und Wolfram .....	111
5.11.4	Applikationen vom Antimon.....	113
5.11.5	Applikationen vom Germanium.....	114
5.11.6	Applikationen vom Indium .....	115
<b>6</b>	<b>Recycling als Rohstoffquelle.....</b>	<b>117</b>
6.1	Metallische Rohstoffreserven.....	117
6.2	Gesetzliche Grundlagen .....	119
6.3	Aufkommen an WEEE .....	120
6.4	Materialverluste und Recyclingquoten.....	121
6.5	Rücknahme, Pfandsysteme und Upcycling .....	123
6.6	Aufarbeitung von ehemaligen Bergbau- und Hüttenhalden .....	124
<b>7</b>	<b>Recycling Logistik.....</b>	<b>125</b>
7.1	Sammeln von Elektroaltgeräten .....	126
7.2	Demontage von EOL-Produkten .....	128
7.2.1	Demontage von Laptop-Geräten .....	129
7.2.2	Demontage von Bildschirm- und TV-Geräten .....	130
7.2.3	Demontage von Solarmodulen .....	131
7.2.4	Demontage von Abgaskatalysatoren.....	132
7.2.5	Demontage von medizintechnischen Geräten .....	132
7.2.6	Entnahme von Ta-Kondensatoren .....	133
7.2.7	Recycling von Akkus .....	134
7.2.8	Zukünftiges Recycling von E-Motoren.....	135
7.2.9	Demontage von Handys .....	135
7.2.10	Sammlung von Festplatten.....	136
7.2.11	Zerlegen von Glasfaserkabeln.....	136
<b>8</b>	<b>Primäre und sekundäre Metallverhüttung.....</b>	<b>139</b>
8.1	Pyrometallurgie .....	139
8.1.1	Metalle aus Metallschmelzen .....	139

8.1.2	Metallextraktionen durch Seigern.....	141
8.1.3	Extraktionen von Nd-Abfällen mit Mg oder Ag.....	142
8.1.4	Pyrolyse mittels Vergasungstechnik.....	144
8.1.5	Aufarbeitung von Armerzen und hochverdünntem Recyclinggut.....	145
8.2	Hydrometallurgie.....	148
8.2.1	Metalle aus Elektrolysen.....	148
8.2.2	Aufschlüsse mit Säuren.....	149
8.2.3	Basische Aufschlüsse zur Metallgewinnung.....	159
8.2.4	Verluste bei hydrometallurgischer Gewinnung.....	161
8.3	Extraktion mit Reaktantgasen.....	163
8.3.1	Extraktion mit Cl <sub>2</sub> oder HCl.....	163
8.3.2	Extraktion mit Wasserstoff.....	167
8.3.3	Umsetzung durch Verbrennung von Recyclingmaterialien.....	168
8.4	Herstellung von Lithium.....	168
8.5	Hochreine Metalle.....	169
8.6	Recycling von Polystyrenabfällen.....	170
<b>9</b>	<b>Recycling und Umwelt.....</b>	<b>173</b>
9.1	Recycling als Klimaschutz.....	173
9.2	Ökotoxikologische Probleme bei der Abwasseraufarbeitung.....	174
9.2.1	Nanosilber im Abwasser.....	174
9.2.2	Gd-Ionen im Abwasser.....	174
9.2.3	Schwermetallionen aus Elektrolysebädern.....	176
9.3	Hg-Schadstoffentfrachtung beim Recycling von Leuchtstoffröhren.....	176
9.4	Schadstoffe bei Pyrolyseverfahren.....	177
<b>10</b>	<b>Substitutionen Kritischer Elemente.....</b>	<b>179</b>
10.1	Substitutionsmodelle.....	179
10.2	Substitutionsbeispiele für SE-Metalle.....	181
10.2.1	Statikspeicher für Kleinrechner.....	181
10.2.2	Reluktanzmotor.....	181
10.2.3	Substitution der Gd-Kontrastmittel.....	182
<b>11</b>	<b>Elementanalytik.....</b>	<b>185</b>
11.1	Probenahme und Probenvorbereitung.....	185
11.2	Spektroskopische Bestimmungsverfahren.....	185
11.2.1	Atomemissionsanalyse (AES).....	187
11.2.2	ICP-Massenspektroskopie (ICP-MS).....	188
11.2.3	Röntgenfluoreszenzanalyse RFA.....	189
11.2.4	Qualitative UV/VIS-Spektroskopie.....	190
11.2.5	IR-Spektroskopie.....	191
11.3	Quantitative Analytik, Reinheit und Konzentrationsmaße.....	193
11.3.1	Quantitative UV/VIS-Spektroskopie.....	193
11.3.2	Atomabsorptionsspektroskopie (AAS).....	194
11.3.3	Dotierung und Reinheit.....	195

11.4	Sensorik und analytische Schnellbestimmungen.....	196
<b>12</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>199</b>
	Tabellen.....	199
	Wissenschaftlervverzeichnis.....	205
	Glossar.....	209
	<b>Literatur.....</b>	<b>239</b>
	<b>Index .....</b>	<b>249</b>

# 1

## Einleitung

Die Idee, Seltene Erden (SE) aus Elektroaltgeräten zu recyceln, entsteht nach dem sogenannten „China Schock“ im Jahre 2008. Die VR China schränkte ihre SE-Exporte sowohl durch steigenden Eigenbedarf als auch infolge Einstellung des Heap-leaching-Abbaus in Südostchina drastisch ein. Im Jahrzehnt davor war der Bergbau von SE in den USA, Australien und Malaysia wegen mangelnder Rendite oder schwerwiegender Umweltprobleme nahezu vollständig zum Erliegen gekommen, sodass die VR China mit 97 % quasi zum alleinigen Hersteller der SE avancierte. Fast zeitgleich wuchs die Nachfrage nach diesen Metallen sowohl zur Bewältigung der Energiewende, als auch durch ihre Verwendung in vielen High-Tech-Branchen stetig. Nach obengenannter Exporteinschränkung entwickelte sich zunehmend ein Problembewusstsein für eine ungestörte Rohstoffversorgung auch für andere Metalle. Damit verbunden war die Erkenntnis, dass sich eine kontinuierliche Versorgung allein durch den Ressourcenverbrauch des Naturbudgets in Zukunft nicht mehr aufrechterhalten ließ. Es entstand die Idee, den Bergbau (Mining) durch ein „Urban Mining“ zu ergänzen. Von der Mengenbilanz her gesehen, z. B. der Entsorgung von Elektroaltgeräten wie Laptops, Handys, iPads usw. eine durchaus lohnende Aufgabe, wurde doch allein beim SE-Metall Neodym in den nicht recycelten Altgeräten immerhin eine Metallmenge vernichtet, die zum Aufbau von Windgeneratoren mit einer Leistung von 6000 [MW] gereicht hätte. Das Recyceln von Elektroaltgeräten offenbarte auch, dass andere wertvolle Industriemetalle wie In und Ga, die man z. B. gemeinsam mit den SE-Metallen in den Energiesparlampen verarbeitet, eine Wiedergewinnung der SE immer auch ein Recyceln eben dieser anderen Metalle verlangt.

SE-Metalle, die Metalle der Hauptgruppenelemente: Li, Ga, Ge, As, Se, Sn, Sb und Te, einige der Edelmetalle, wie Ag, Au, Pd und Pt sowie die Refraktären Metalle Nb, Ta und W, soweit sie heute und zukünftig in Hightech-Produkten eingesetzt werden, bilden in ihrer Gesamtheit die Menge der Industriemetalle. Sie werden mitunter auch als „Strategische Metalle“ bezeichnet. Beide Begriffe werden in der Fachliteratur synonym gebraucht. Über solche Rohstoffe muss ein Industrieland verfügen, um seine Bürger mit den notwendigen technischen Geräten versorgen zu können. Jene Metalle unter ihnen, deren Beschaffung bereits heute zeitweilig nicht mehr abgesichert werden kann, bezeichnet man auch als „Kritische Metalle“. Probleme der Kritikalität in der Rohstoffversorgung und ihrer Verminderung durch Substitutionen und Recycling behandelt das vorliegende Buch ebenfalls. Dazu wird zunächst das Versorgungsrisiko für jene, die Hightech-Geräte dominierenden Metalle bzw. Halbleitermetalle sowie ihre Eigenschaften skizziert. Ergänzend zu den obengenannten Industriemetallen finden die Metalle Co, Cu, Li, Mn, Ni, Ti und Zr, soweit sie in Hightech-Geräten vorkommen, Erwähnung, nicht aber die typischen Massemetalle Al, Fe, Pb, Zn oder Na und K sowie die Erdalkalimetalle.

Ausführlich wird die Problematik, ein Metall zu sein, behandelt. Hierbei werden die physikalischen, chemischen, morphologischen und toxikologischen Eigenschaften der Metalle, soweit diese Parameter für das Verständnis der Applikationen und die Recyclingtechnologien erforderlich sind, diskutiert. Der Hauptteil des Buches beschäftigt sich mit der Darlegung von Applikationsfeldern der Industriemetalle. Denn wer recyceln

möchte, muss wissen, in welchem Gerät welche Metalle und wie verbaut sind. Ferner werden Recyclingtechnologien dargestellt und dabei stets eine Gegenüberstellung von Primär- und Sekundärverhüttung vorgenommen. Vor dem eigentlichen chemischen Recycling ist eine Vorsortierung und Teildemontage der Elektroaltgeräte sinnvoll. Zur Demonstration dieser Recyclingschritte werden deshalb auch Anleitungen zur Demontage skizziert. Auf eine zunehmende Miniaturisierung von Baugruppen, einerseits zur Material-, andererseits zur Energieeinsparung wird eingegangen. Der Trend zur Miniaturisierung gipfelt derzeit im Einsatz von Nanotechnologien. Nanokörper stellen prinzipiell die bisher üblichen Recyclingtechnologien infrage. Sei es, dass sie andere Eigenschaften als Makrokörper aufweisen; sei es, dass in der photolithographisch hergestellten Elektronik einzelne Bauteile gar nicht mehr erkennbar und deshalb nicht mehr separierbar sind. Auch hinsichtlich der Problematik, miniaturisierte elektronische Bauelemente in Zukunft zu recyceln, versucht vorliegendes Buch Lösungsansätze zu liefern.

Darüber hinaus wird auf die instrumentelle Metallanalytik, die gesetzlichen Grundlagen zum Recyceln und alternative Applikationen zur Reduzierung des Rohstoffverbrauches eingegangen. Ein umfangreiches Glossar versucht, die recht breite Begriffswelt von der bergmännischen Gewinnung der Primärrohstoffe, der Verhüttung sowie dem atomistischen Aufbau der Metalle verständlich zu machen.

## 2 Versorgungsbasis und Zukunftstechnologien

### 2.1 Kritikalität

Will man die Versorgungsbasis einer Volkswirtschaft beurteilen, so bedarf es dafür nicht nur einer Saldierung der Rohstoffe, sondern vor allem ihrer aktuellen und zukünftigen Einsatzgebiete. Die einst so mächtigen Hochofenwerke an Rhein und Ruhr waren im 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts die technologischen Vorzeigebetriebe. Ihre Rohstoffbasis bestand aus Eisen und Kohle und beide Rohstoffe waren an der Ruhr bzw. im Siegerland ausreichend verfügbar. Eine völlig neue Technologieentwicklung aus dem Massemetall Fe wird es wohl in Zukunft kaum mehr geben. Vielmehr besteht ein Wesenszug moderner Produktionen in der Miniaturisierung von Bauteilen für Massenprodukte unter Einsatz verschiedener Metalle, aber eben weniger der Massemetalle. Damit verbunden erfolgt der Einsatz von neuen Materialien mit spezifischeren Wirkeigenschaften. Es kommen Stoffe zum Einsatz, die nicht wie einst Kohle und Eisenerz reichlich auf der Erdoberfläche vorhanden sind, sondern entweder in ihrer Häufigkeit an der zugänglichen Erdoberfläche sehr selten auftreten, wie z. B. die Edelmetalle und das Indium, oder aber relativ häufig vorkommen, doch dann leider mitunter in hoher Verdünnung, wie z. B. die Mineralien für die SE-Metalle.

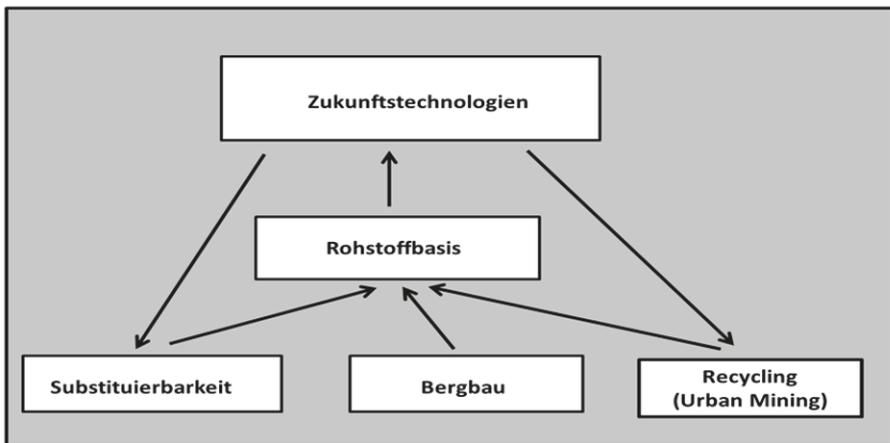


Abb. 2-1: Wechselwirkung von Zukunftstechnologien und Rohstoffbasis

Bedingt durch zum Teil recht hohe Stückzahlen der gefertigten High-Tech-Produkte – im Jahre 2014 wurden weltweit z. B. 3,16 \*10<sup>8</sup> PC hergestellt – und einen damit verbundenen, immer stärker anwachsenden Materialverbrauch, ist man mithin gezwungen, zum Bergbau, dem „Mining“, eine zweite Schiene der Rohstoffversorgung, das „Urban Mining“, zu organisieren. Doch während bei den Massemetallen Fe, Cu oder Al das Recycling relativ einfach, meist durch eine visuelle Schrottsortierung eingeleitet werden kann, treten bei den Industriemetallen sowohl in der Phase der Wiedererkennung als auch bei

der Wiederaufarbeitung erhebliche, in der klassischen Hüttentechnik kaum bekannte Schwierigkeiten auf.

<b>Hauptgruppenelemente</b>			
Li	<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i> <i>Se</i>
	<i>In</i>	<i>Sb</i>	<i>Sn</i> <i>Te</i>
<b>Übergangsmetalle Auswahl Edelmetalle</b>			
<i>Pd</i>	<i>Pt</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>
<b>Übergangsmetalle Auswahl Refraktäre Metalle (Konfliktmetalle)</b>			
<i>Nb</i>	<i>Ta</i>	<i>W</i>	
<b>Übergangsmetalle Auswahl Energiemetalle</b>			
<i>Co</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Ti</i> <i>Zr</i>
<b>Auswahl SE-Metalle</b>			
<i>Ce</i>	<i>Dy</i>	<i>Eu</i>	<i>Er</i> <i>Gd</i> <i>La</i>
<i>Nd</i>	<i>Pr</i>	<i>Sc</i>	<i>Sm</i> <i>Tb</i> <i>Y</i>

Abb. 2-2: Industriemetalle, Kritische Metalle kursiv gekennzeichnet

Metallbegriffe, die sich aus dem PSE ableiten, wie z. B. Alkali-, Übergangs- oder SE-Metalle, sind fest determiniert. Sie umfassen stets eine definierte Objektmenge von Elementen mit ähnlichen Eigenschaften. Nicht so der Begriff Industriemetall mit all seinen Synonymen wie: Technologie-, Sonder- oder Strategisches Metall. Diese Begriffe beziehen sich immer auf den aktuellen Produktions- und Forschungsstand. Ihr Wertumfang unterliegt deshalb zeitlichen Schwankungen. Durch Spekulationen oder kriegerische Konflikte wird das Versorgungsrisiko außerdem noch künstlich erhöht. Metalle mit hoher Nutzung und unzureichendem Angebot im Rohstoffhandel, sei es durch ihr geringes Aufkommen in der Natur oder künstliche Verknappungen, bezeichnet man deshalb auch als „Kritische Metalle“. Sie sind in Abb. 2-2 kursiv gekennzeichnet.

Tab. 2-1: Kritikalität der Rohstoffversorgung nach Feil [19]

Kritikalitätsklasse	Versorgungsrisiko	Vulnerabilität	Rohstoffe
<sup>1</sup> niedrig	gering	gering	Fe, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<sup>2</sup> niedrig	gering	hoch	Ti, TiO <sub>2</sub>
<sup>3</sup> mittel	hoch	gering	Diamant, BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
<sup>4</sup> mittel	mittel	mittel	Zn, Ni, Li, Co, Pt, Te
<sup>5</sup> hoch	hoch	hoch	W, SE, Ga, Pd, Ag, Nb
<sup>6</sup> sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	Ga, Ge, In

In sogenannten Kritikalitätsanalysen versucht man, für die Industriemetalle eine Klassifizierung vorzunehmen. Die Kritikalitätsklassen ergeben sich dabei sowohl aus dem Versorgungsrisiko als auch aus der Vulnerabilität der Volkswirtschaft gegenüber einem Mangel.

So besteht beispielsweise für Deutschland in der Versorgung mit Rohdiamanten ein hohes Risiko. Aber die Verletzlichkeit der Volkswirtschaft bei Wegbleiben dieses Industrierohstoffes ist gering. Mithin wird dieser Rohstoff in die Kritikalitätsklasse „mittel“ eingeordnet. Bei den Metallen Ga, Ge und In sind jedoch sowohl das jeweilige Versorgungsrisiko als auch die Verletzlichkeit der Volkswirtschaft gegenüber Rohstoffverknappungen sehr hoch (Tab. 2-2, 6. Zeile). Damit gehören diese drei Metalle zur höchsten Kritikalitätsklasse.

**Tab. 2-2: Auswahl Kritischer Metalle und ihre Applikationen [20]**

Metall	Verwendung
<sup>1</sup> Sb	<b>75 % Antiflammmittel</b>
<sup>2</sup> Ga	66 % IT, 20 % LED
<sup>3</sup> Ge	<b>35 % Glasfaserkabel</b> , 30 % IR-Strahlung, 15 % Photovoltaik
<sup>4</sup> In	84 % LCD als ITO
<sup>5</sup> Li	20 % Li-Ionen - Akku, 6 % Al-Herstellung
<sup>6</sup> Se	<b>35 % Glasfarben</b> , 12 % Elektronik
<sup>7</sup> Ta	<b>&gt; 50 % Kondensatoren</b>
<sup>8</sup> W	50 % Wolframkarbid $Fe_2W_2C$ : V, Co
<sup>9</sup> Sn	50 % Lot, 18 % Weißblech, 6 % Legierungen, Rest ITO

Eine Übersicht über die Hauptanwendungen einiger Kritischer Metalle ist in Tab. 2-2 gegeben. Es fällt auf, dass für die Elemente Sb, Ge, Se und Ta große Mengen für Anwendungen gebraucht werden, die später nicht recycelbar sind oder für die bis heute noch keine Recyclingtechnologien erarbeitet wurden. So muss man z. B. die Anwendung von Sb in Form des Antiflammmittels,  $SbCl_5$ , in Polystyren-Schaumstoffen (Styropor) oder von Se als Glasfarbstoff als prinzipiellen Materialverlust für diese Metalle ansehen. Solche Verluste sind volkswirtschaftlich gesehen besonders bitter, weil zum einen beide Elemente in der Halbleitertechnik zukünftig verstärkt benötigt werden und zum anderen hochvernetzte Schäume kaum Antiflammmittel benötigen [21] bzw. Gläser nicht notwendigerweise mit Se gefärbt werden müssen.

## 2.2 Rohstoffbasis aus Bergbau und Urban Mining

Die Kritikalitätsbetrachtungen in (2.1) zeigen, dass eine Volkswirtschaft ohne ein planmäßiges Recycling zukünftig nicht mehr funktionieren kann. Der Bergbau allein deckt trotz fortschreitender Geräte-Miniaturisierung den immer weiter steigenden Materialverbrauch nicht mehr ab. Also sollte in der innovativen Produktidee zugleich eine ökonomisch machbare Recyclingtechnologie für das „EOL-Produkt“ mit enthalten sein. Im WEEE-Gesetz ist dieser Zusammenhang zwischen Produkt- und Recycling-Idee bereits formuliert [24]. Nicht notwendigerweise muss beim Recyclingprozess eine To-

talzerlegung in Form einer chemischen Metallrückgewinnung angestrebt werden. Eine andersartige Zweitnutzung in Form eines „Upcycling“ kommt ebenfalls als eine Form des rohstoffsparenden Materialverbrauches in Betracht (Abb. 2-3).

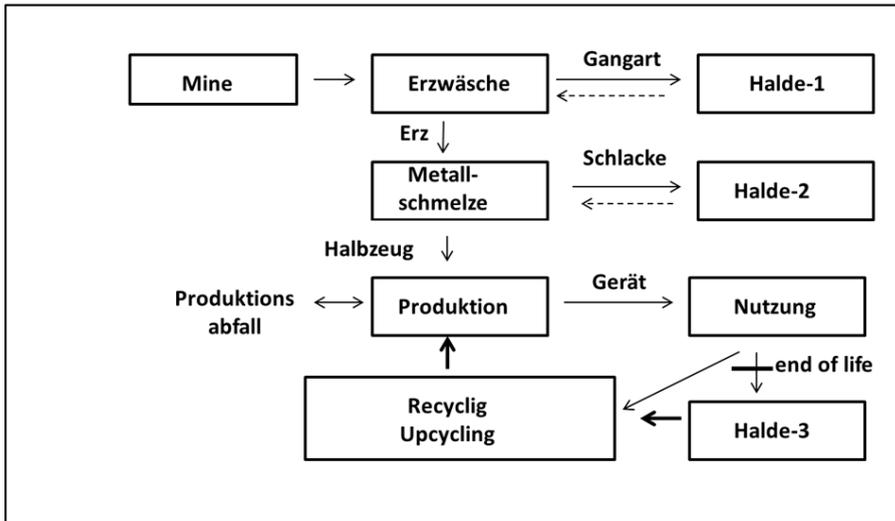


Abb. 2-3: Lebenszyklus technischer Produkte (Halde 1, 2 Bergbau- bzw. Abproduktalhe, Halde-3 Reststoffhalde)

Tab. 2-3: Geografische Aufteilung Kritischer Metalle [23]

Element	Produktion	Prognostizierte Reserve
<sup>1</sup> Sb	China 81 %	
<sup>2</sup> As	China 51 %	
<sup>3</sup> In	China 49 %	China 73 %
<sup>4</sup> Li		China 73 %
<sup>5</sup> Nb	Brasilien 89 %	Brasilien 96 %
<sup>6</sup> Pd	Russland 41 % ZAR 40 %	
<sup>7</sup> SE	China 97 % (2011)	
<sup>8</sup> Ta	Australien 61 % Brasilien 16 %	Brasilien 68 % Australien 31 %
<sup>9</sup> Te	Kanada 56 %	
<sup>10</sup> W	China 86 %	China 62 %

Neben naturgegebenen Rohstoffbeschränkungen treten mitunter noch zusätzlich politische oder spekulative, also künstliche Verknappungen dann auf, wenn Rohstoffe geografisch konzentriert sind (Tab. 2-3). Die Konzentration kann temporär sein. Als die VR China im Jahre 2008 umweltbedingt die eigene Förderung reduzieren musste und zwecks Eigenbedarfs zeitgleich den SE-Export drosselte, kam es zu einer drastischen Verknappung an SE. Einige von ihnen, die SE-Metalle Nd, Y, Eu, Dy und Tb, fehlen seither zeitweilig am Markt. Auch 2014 lag die chinesische SE-Metall-Förderung noch bei ca. 90 % der Weltförderung, obwohl sehr intensive Bemühungen zum Neuaufschluss von

Bergwerken sowie der Reaktivierung und Modernisierung alter Gruben in verschiedenen Ländern stattfanden, aber die Nachfrage an den genannten SE-Metallen zur gleichen Zeit weiter recht hoch blieb.

Die Bewertung der Rohstoffabhängigkeit erfolgt in vier Klassen (Tab. 2-4). Verfügt ein Land bei einem Rohstoff sowie dessen Verarbeitung über eine Dominanz von > 75 %, wie die z. B. VR China im Falle der SE-Metalle oder beim Sb bzw. W (Tab. 2. 3), so ist diese Abhängigkeit als äußerst hoch einzuschätzen. Konzentrieren sich mehr als 90 % einer Rohstoffreserve bzw. Produktion in zwei bis drei Ländern, so ist auch diese Rohstoffsituation als unangenehm hoch einzuschätzen. Förder- bzw. Produktionskonzentrationen von über 50 % in einem Land bzw. zwei Ländern sind immer noch als hoch, respektive erhöht anzusehen (Tab. 2-4, Zeilen 3 und 4).

**Tab. 2-4: Bewertung von Produktion und Reserve [23]**

Konzentration von Reserven und Produktion	Bewertung
<sup>1</sup> > 75 % in einem Land	äußerst hoch
<sup>2</sup> > 90 % in 2 bis 3 Ländern	sehr hoch
<sup>3</sup> > 50 % in einem Land	hoch
<sup>4</sup> > 50 % in 2 Ländern	erhöht

Erst im Zusammenhang mit der drastischen Unterversorgung einiger SE-Metalle wurde klar, dass sich die VR China auch bei den Metallen Sb, As, In und W weltweit zum Haupterzeugerland entwickelt hatte (Tab. 2-3, Pos. 1 bis 3 und 10). Und es wurden Fragen nach einer nachhaltigen Verfügbarkeit von Rohstoffen und damit natürlich auch nach den Kritischen Metallen aktuell. Wie lange reichen unsere metallischen Rohstoffreserven noch? Kann man mit den vorhandenen Mengen neue Zukunftstechnologien überhaupt noch planen und entwickeln?

Die Beantwortung dieser Fragen führt zum Begriff der statistischen Reichweite. Sie ergibt sich aus dem Verhältnis aus bekannten Reservemengen zu jährlich geförderten und verarbeiteten Rohstoffmengen:

$$\text{statistische Reichweite [a]} = \text{Reservemenge [t]} / \text{Fördermenge [t/a]}$$

(2-1)

Nicht in jedem Falle entsprechen geringe Rohstoffreserven, wie z. B. beim Halbleitermetall Ge, automatisch geringen statistischen Reichweiten (); nämlich immer dann nicht, wenn der Verbrauch ebenfalls recht niedrig ist. Es zeichnet sich z. B. bei diesem Metall derzeit bereits ab, dass der Ge-Verbrauch zukünftig eher steigt, als dass er bei dem heutigen Niveau verharren wird. Damit nimmt der Trend zur Verringerung der statistischen Reichweite für das Ge zu.

Tab. 2-5: Statistische Reichweiten [20]

Reserven in [t]	
< 10 <sup>5</sup> :	Ga, Au, Ho, In, <b>Pt</b> -Gruppe, Ge, Te
< 10 <sup>6</sup> :	As, Ag, Eu, Ta, Tb, Y
Verarbeitungsmengen in [t/a]	
äußerst gering < 10 <sup>2</sup> :	Dy, Eu, Ga, Ge, Ho, Sc, Tb, Yb
sehr gering < 10 <sup>3</sup> :	Er, Ga, In, Pd, Pt, Te
gering < 10 <sup>4</sup> :	Au, La, Nd, Pr, Sm, Se, Ta, Y
groß < 10 <sup>5</sup> :	As, Ce, Co, Li, Nb, Ag, W
sehr groß < 10 <sup>6</sup> :	<b>Sb, Sn</b>
statistische Reichweiten in [a]	
sehr gering < 25:	Sb, As, Au, In, Ag, Sn
gering < 50:	Cu, Ni, W
groß < 100:	Nb, Se, Ta, Y
sehr groß < 200:	Co, <b>Pt</b> , Te, Li, Ga

\* hoher Verbrauch **fett** gekennzeichnet, geringer Verbrauch *kursiv*

Als äußerst kritisch muss die statistische Reichweite derzeit bei As, Au, In, Sb und Sn eingeschätzt werden. Bei den Elementen Sb und Sn sind es die unvernünftig hohen (Sn) oder z. T. sinnlosen Rohstoffverbräuche (Sb), die zu dieser Einschätzung führen. Beim Metall In gibt es einfach zu geringe Rohstoffreserven bei steigendem Metallverbrauch.

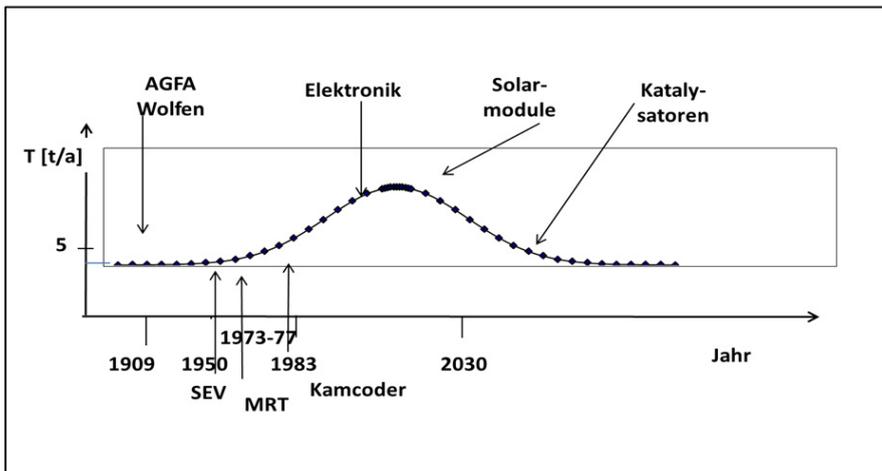


Abb. 2-4: Industrieller Ag-Verbrauch der Jahre 1909 bis 2014 sowie Prognose bis 2030 (Prognosefaktor  $f = 0,77$  des Ag-Wertes von 2014 für 2030)

Nicht notwendigerweise sind obige Abschätzungen zeitlos gültig. Das zeigt sich u. a. am industriellen Ag-Verbrauch. Er beginnt 1909 in Wolfen mit der großtechnischen Herstel-

lung von Filmen für die Röntgendiagnostik sowie Photoplaten als damals einzige Möglichkeit, medizinische, astronomische oder spektroskopische Beobachtungen aufzuzeichnen. Die Ag-Förderung blieb über mehrere Jahrzehnte konstant bei etwa 5 T [t/a], stieg in den Folgejahren bis 1970 durch die weltweit starke Reprografik langsam an, obwohl mit der Erfindung des SEVs und später des Camcorders bereits in jenen Jahren Marktsegmente für Ag-Aufzeichnungstechniken verloren gingen. Der exponentielle Anstieg des Ag-Verbrauches in den Folgejahren war durch die Entwicklung neuer Ag-Applikationsfelder für Elektronik-Bauteile bzw. auf die Verwendung von Silberlot zurückzuführen (Abb. 2. 4). Der besonders starke Anstieg ab 1980 entspricht jedoch nicht dem tatsächlichen Industrieverbrauch. Er hat vielmehr seine Ursache in der von Hunt [28] initiierten Ag-Spekulation. Dabei schnellte der Ag-Preis durch Spekulationsaufkäufe von 7 US\$/[oz] im Jahre 1950 auf 100 US\$/[oz] im Jahre 1980 hoch. Nach einigen Jahren platzte die Spekulationsblase und der Preis verfiel auf die heutige Höhe von 20 US\$/ [oz]. Der anhaltend starke Ag-Verbrauch zur Produktion von Röntgenfilmen in Wolfen bis 1991 war allein der Tatsache geschuldet, dass mit der Erfindung der MRT-Technik die investiven Mittel zur Einführung dieser neuen Diagnosetechnik zunächst in vielen Ländern fehlten.

## 2.3 Zukunftstechnologien

Eine Hochrechnung auf den zukünftigen Rohstoffbedarf verlangt die Kenntnis über Technologieentwicklungen, d. h. wirft die Frage nach den Zukunftstechnologien auf. Die IT-Branche, die Energie-, Werkstoff- und Medizintechnik sowie die Luft- und Raumfahrttechnik werden in den nächsten Jahren dominante Entwicklungs- und Applikationsfelder für neue Technologien bleiben. Dafür ist eine Vielzahl von metallischen Rohstoffen vorzuhalten (Tab. 2-6, 3. Spalte).

Unschwer aus Tab. 2-6 zu erkennen ist, dass eine Reihe Kritischer Metalle, wie z. B. einige SE-Metalle oder In, aber auch die Halbmetalle Ge, Ga, zum Bau unterschiedlicher Hochtechnologie-Produkte benötigt werden, ihr Verbrauch also zukünftig noch ansteigt. Dabei werden u. a. für die Metalle Nd, Ga und In Steigerungsfaktoren zwischen 6 und 4 prognostiziert [22] (Tab. 2-7). Für einige Metalle wie Sn, Ag oder Co liegen die prognostizierten Faktoren unter 1, d. h. der Verbrauch wird im Prognosezeitraum eher geringer als der heutige eingeschätzt.

Mit besonderer Aufmerksamkeit verfolgt man die Versorgung mit Kritischen Metallen für neue Energietechnologien. Nach einer Studie des US-Energieministeriums [13] scheint sich die Versorgungslage für die SE-Metalle Nd, Dy, Eu, Tb und Y als besonders kritisch zu entwickeln. Für die Elemente Nd und Dy ist dieser Zusammenhang leicht nachvollziehbar, werden doch für einen 12 [MW] Windgenerator 1 [t] Nd und 0,15 [t] Dy benötigt. Und der forcierte Ausbau der Windenergie bleibt vordringlichstes Ziel zukünftiger Energiepolitik zur Bewältigung der Klimaprobleme.

**Tab. 2-6: Zukunftstechnologien, Produkte und Rohstoffe [41]**

Zukunftstechnologie <sub>1</sub>	Produkt <sub>2</sub>	Rohstoff/(Metall) <sub>3</sub>
<sup>1</sup> IT	TV, Laptop, Flachbildschirme Mikrokondensatoren	<b>Ga, In</b> <sup>1</sup> <b>Sb, La, Nd, Pr</b> <b>Ta, Sb</b>
<sup>2</sup> Energietechnik	Windräder Akku Brennstoffzelle Dünnschicht-Photovoltaik  Supraleiter	<b>Nd, Dy</b> Li, Co oder <b>La, Pr, Ni</b> <b>Pt, Sc, Ta, Y, La, Ce,</b> (Ni, Co) <b>In, Ga, Se, As, Te,</b> ( <b>Ag, Sn, Cu</b> ) <b>Nb, Y, La, Gd</b>
<sup>3</sup> Medizintechnik	MRT chirurgische Geräte Medizinlaser	<b>Nd, Dy, (Gd)</b> <b>Ta</b> <b>Nd, Ho, Y, Eu</b>
<sup>4</sup> Kommunikationstechnik	Glasfaserkabel	<b>Ge, Er, Tb</b>
<sup>5</sup> Spezialoptik	NIR-Optik	<b>Ge</b>
<sup>6</sup> Werkstofftechnik	Legierungen	∇ Elemente
<sup>7</sup> Luft- und Raumfahrt	Antriebsdüsen	<b>Nb, Ta</b>
<sup>8</sup> Meerwasserentsalzung		<b>Pd</b>

)<sup>1</sup> kritische Metalle sind fett gekennzeichnet

Dass demgegenüber die Verfügbarkeit des SE-Metalls Sm in der vorliegenden US-Studie als weniger kritisch eingeschätzt wird, liegt an dem sehr hohen Verarbeitungsaufwand bei der Herstellung von Co-Sm-Legierungen für Permanentmagneten hoher Koerzitivfeldstärken [29].

**Tab. 2-7: Rohstoffverbrauch im Zeitraum 2006 bis 2030 nach Angerer et al. [22]**

Element	Steigerungsfaktor 2006 bis 2030	Technologien
<sup>1</sup> Ga	6,09	Dünnschicht-Photovoltaik Tageslicht-LED integrierte Schaltkreise
<sup>2</sup> Nd	3,82	Magnettechnik Laser
<sup>3</sup> In	3,29	Dünnschicht-Photovoltaik Display-Geräte
<sup>4</sup> Ge	2,44	Glasfaserkabel optische Geräte IT und Mikrotechnologien
<sup>5</sup> Ta	1,01	Mikrokondensatoren Medizintechnik
<sup>6</sup> Sn	0,77	transparente Elektroden Pb-freies Weichlot
<sup>7</sup> Ag	0,78	Pb-freies Weichlot
<sup>8</sup> Co	0,4	Li-Ionen-Akku

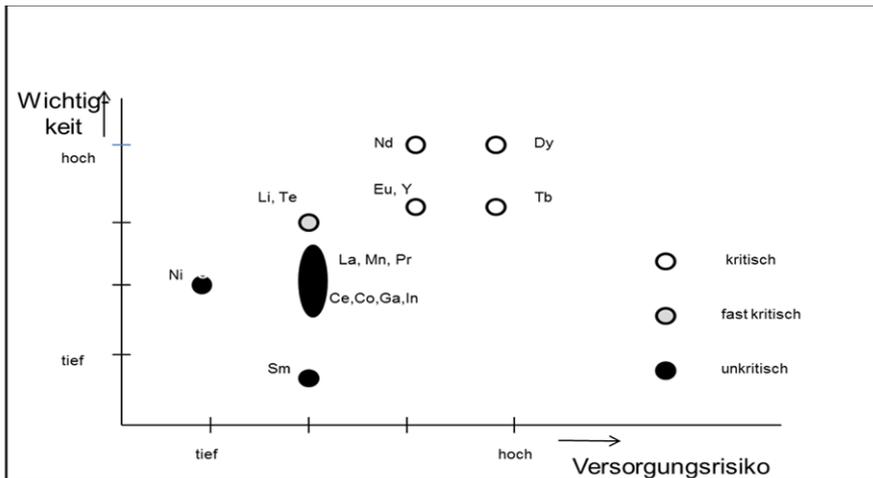


Abb. 2-5: Versorgungsrisiko für Energiemetalle [13]

## 2.4 Rohstoffpreise für Metalle

Rohstoffpreise für Metalle sind üblicherweise börsennotiert und werden an der Londoner Metal Exchange (LME) gebildet. Sie schwanken sowohl in Abhängigkeit von Angebot und Nachfrage, mitunter aber auch durch spekulative Aufkäufe bei den Edelmetallen (z. B. Ag-Spekulation). Eine Ausnahme machen die SE-Metalle. Sie werden nicht als Metalle, sondern in oxidischer Form als  $SE_2O_3$  und auch nicht an der Börse gehandelt. Für SE gelten deshalb Marktpreise, die individuell zwischen Anbieter und Aufkäufer vereinbart werden. Dass SE-Metalle nicht in metallischer Form, sondern als Oxide gehandelt werden, wird durch ihre außerordentliche Reaktivität gegenüber Sauerstoff bedingt. Die metallische Form wäre für eine Mengenbestimmung (Wägung) chemisch nicht stabil (vgl. Abschn. 3.3).

Ganz allgemein gelten für den Metallhandel festgelegte Massemaße in  $US\$/[t]$ ,  $US\$/[kg]$  oder  $US\$/[lb]$  bzw. für die Edelmetalle  $US\$/[oz]$ . Diese Maße sind historisch entstanden und beziehen sich immer auf die Angabe einer definierten Metallqualität: beim Ag auf das Sterlingsilber, beim Au auf die Troy-Unze bzw. auf eine sogenannte n-Neuner-Reinheit (Abschn. 11.3.3).

Auch die Preise für die SE-Metalle sind an definierte Reinheiten der Oxide gebunden. So lag der kg-Preis im Jahre 2014 beim Gd-Oxid mit einer Reinheit von 99,99 % (4 N(euner)-Reinheit) bei etwa 100  $US\$/[kg]$ , ein Gd-Oxid mit der Reinheit 99,999 % wurde im gleichen Zeitraum jedoch mit 6000  $€/[kg]$  gehandelt. Die  $\$/€$ -Umrechnung lag in dieser Zeit bei  $US\$ = 1,36 €$ . Der Gesamtmarktwert der gehandelten SE-Oxide in 4 N-Qualität belief sich im Jahre 2012 auf  $15 \cdot 10^9$   $US\%$ , davon fielen  $14,5 \cdot 10^9$   $US\%$  auf chinesische Exporte. Diese hohen Exporterlöse konnten seitens der VR China durch die absolute Monopolstellung bei der Produktion der SE erzielt werden. Durch das Auffah-

ren neuer, moderner Förderstätten (Kap. 4) ist diese Monopolstellung etwas gesunken, parallel dazu sanken auch die SE-Marktpreise.

**Tab. 2-8: Preisentwicklung ausgesuchter Industriemetalle [27]**

Metall	Preis in [US\$/kg] (2001)	Preis in [US\$/kg] (2012)	Preis in [US\$/kg] (2014)
<sup>1</sup> As	0,9	1,76	0,9
<sup>2</sup> Co	17,4	27,5	26,5
<sup>3</sup> Ga	433	320	270
<sup>4</sup> Ge	521	1610	1615
<sup>5</sup> In	70	535	440
<sup>6</sup> Nb	-	-	55
<sup>7</sup> Sb	1,4	12,5	11
<sup>8</sup> Se	7,92	49	97,9
<sup>9</sup> Ta	92,6	28,6	260
<sup>10</sup> Te	-	-	120
<sup>11</sup> W	5,8	45	24

Die Preisentwicklung der letzten Jahre zeigt erwartungsgemäß für die Industriemetalle keinen einheitlichen Trend (Tab. 2-8). Lediglich beim Ge, In, Se und Ta ist ein Anstieg zu verzeichnen (Tab. 2-8, Zeilen 4, 5, 8 und 9), bei den SE-Oxiden trat nach einem starken Anstieg bis 2012 in den letzten Jahren wieder der bereits erwähnte Preisverfall ein (Tab. 2-9).

**Tab. 2-9: Entwicklung der Marktpreise für SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach ISE**

Produkt	Reinheit in %	Preis 2004 in US\$/[kg]	Preis 11/2013 in US\$/[kg]	Preis 3/2014 in US\$/[kg]	SE-Preis 2014 in US\$/[kg]	SE-Preis 2014 in €/ [kg] <sup>1</sup>
<sup>1</sup> Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99	292	1556	1460,7	> 1692	> 1244,11) <sup>2</sup>
<sup>2</sup> Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	99,99	341	1556,9	1410,7	> 1880,9	> 1383) <sup>3</sup>
<sup>3</sup> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99		36	34,76	> 44	> 32,35
<sup>4</sup> Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,5	85	776	893,55	> 951	> 699
<sup>5</sup> Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99		109,6	106,9	> 123,3	> 90,66
<sup>6</sup> Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,0	29	111	119,4	> 139,32	> 102,44) <sup>4</sup>
<sup>7</sup> Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	99,0	28	221	222,3	> 270,1	> 198,60) <sup>4</sup>

) <sup>1</sup> 1 US\$ = 1,36 € im März 2014

) <sup>2</sup> Fernsehmonitore

) <sup>3</sup> Speicherelemente (MP3-Player)

) <sup>4</sup> Schwingspulen-Magnet (Laptop)

Fragen zu Kapitel 2:

1. Welche Industriemetalle gehören zu den Kritischen Metallen?
2. Wie unterscheiden sich die Industriemetalle von den Massemetallen?
3. Was versteht man unter einer strategischen Reichweite?
4. Welche Einflussgrößen bestimmen die Kritikalitätsklasse der Rohstoffe?
5. Wie lassen sich Rohstoffverbräuche senken?

6. Gilt der Begriff Kritisches Metall zeitlos?
7. Warum werden SE-Metalle in oxidischer Form gehandelt?
8. In welchem Zusammenhang stehen stoffliche Reinheit und Metallpreis zueinander?

## 3 Häufigkeiten und Eigenschaften der Metalle

### 3.1 Häufigkeiten der Metall-Elemente in der Erdkruste

Abb. 3-1 zeigt das Periodensystem der Elemente (PSE) nach Mendelejew. Die Industriemetalle sind in dieser Darstellung kursiv gekennzeichnet. Explizite Zahlenangaben zu den Elementhäufigkeiten sind in Tab. 3-1 bzw. in den Tab. 12-3 und Tab. 12-4 zusammengestellt.

Periode / Gruppe	1a	2a		3b	4b	5b	6b	7b	8b
1	H								He
2	<i>Li</i>	Be		B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Einschub Übergangs- metalle	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	(Po)	(At)	(Rn)
7	(Fr)	Ra							

Periode / Gruppe	3a	4a	5a	6a	7ab	8a	8a	8a	1b	2b
4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
5	Y	Zr	Nb	Mo	(Tc)	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
6	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

**Lanthanoideneinschub**

6	Ce	Pr	Nd	(Pm)	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
---	----	----	----	------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Abb. 3-1: Periodensystem der Elemente (Industriemetalle kursiv gekennzeichnet)

Tab. 3-1: Häufigkeiten ausgesuchter Elemente in der Erdkruste

Rang) <sup>1</sup>	Element	[ppm]	Rang) <sup>1</sup>	Element	[ppm]
25	Ce	68	42	Dy	6,0
26	Cu	50	51	Ta	2,0
27	Nd	38	52	Ge	1,5
28	La	32	57	W	1,0
29	Y	30	62	Sb	0,2
33	Nb	20	65	Ag	0,07
34	Ga	18	68	In	0,049
40	Sm	7,9	71	Te	0,005
41	Gd	7,7	72	Au	0,0011

<sup>1</sup> im PSE <sup>2</sup> Bezugsbasis Si = 27,7 % = 277 000 ppm nach Hoppe [28]

Von der natürlichen Häufigkeit her gesehen, gehören die Elemente Nd, Y, Nb und Ga keineswegs zu den recht seltenen Elementen im PSE. Dass sie in unserer Zeit zu den

Kritischen Metallen gezählt werden, liegt allein an ihrem starken Verbrauch und auch an den Schwierigkeiten ihrer Gewinnung.

Der Name „Seltene Erden“ (SE) kennzeichnet also nicht das seltene Auftreten dieser Metalle in der Erdkruste (Tab. 3-1, Rang 25 bzw. 27 bis 29). Der Begriff entstand vielmehr vor ca. 200 Jahren und beschrieb die damals recht seltenen Mineralienfunde. Wirklich ganz selten findet man in der Erdkruste die Elemente In, Te und Au. Dabei stellt der derzeitige vielseitige Verbrauch des Metalls In die Wirtschaft zukünftig vor das Problem der Nichtverfügbarkeit durch Erschöpfung der natürlichen Ressourcen.

### 3.2 Klassifizierung der Metalle

Während Chemiker Metalle und ihre chemischen Eigenschaften aus der Sicht der Elemente und deren Stellung im Mendeljeewischen Periodensystem bzw. auf der Basis des Bohr-Rutherford'schen Atommodells betrachten, muss man zur Beschreibung der physikalischen Metalleigenschaften das Modell des isolierten Atoms verlassen und sich mit Objektmengen von Atomen befassen. Und genau die Mächtigkeit dieser Atommengen sowie die relative Anordnung zueinander bedingen es, dass wir Metalle in recht unterschiedlichen Erscheinungsformen wahrnehmen.

Tab. 3-2: Eigenschaftsbilder von Metallstrukturen, Beispiel Au

Eigenschaft <sup>1</sup>	Makrokörper (Bulk) <sup>2</sup>	Nanometall <sup>3</sup>	Glasmetall <sup>4</sup>
<sup>1</sup> Kristallinität	kristallin/ polykristallin	kolloidal	amorph
<sup>2</sup> Anzahl der Atomlagen	> 10 <sup>4</sup>	1-1000	> 10 <sup>4</sup>
<sup>3</sup> Reflexion/Farbe	Au Goldgelb	Au: $\lambda = f(a)$ <sup>1</sup> z. B. Rubinrot	+
<sup>4</sup> Magnetismus	w und h <sup>2</sup>	w	w
<sup>5</sup> Duktilität	+	-	-
<sup>6</sup> Gießform-Stabilität	-	-	+
<sup>7</sup> elektrische Leitfähigkeit	+	+	(+)
<sup>8</sup> chemische Eigenschaft	Au nicht reaktiv (Edelmetall)	Au als Katalysatormetall	korrosionsbeständig
<sup>9</sup> Beispiel	< 1 [µm] Blattgoldfolie	kolloidales Au im Rubinglas	AuN <sub>2</sub> (amorph)

<sup>1</sup>) a Partikelgröße der Nanostrukturen

<sup>2</sup>) Magnete mit geringer (w) und hoher Koerzitivfeldstärke (h)

Metalle können in makroskopischen Mengen (Bulk) eine kristalline, amorphe oder polykristalline Morphologie besitzen bzw. in nur wenigen Atomlagen als sogenannte Nanometalle mit völlig geändertem Eigenschaftsbild auftreten (Tab. 3-2, Spalten 2 und 3). Das Phänomen der Nanometalle in Form kolloidaler Metallschwämme selbst ist zwar schon längere Zeit bekannt, kaum aber ihre bewusste technische Anwendung in High-tech-Produkten; Ideen für deren späteres Recycling existieren bisher kaum. Allerdings ist das Eigenschaftsbild der Nanometalle mit den klassischen Gesetzen der Physik zur Be-

schreibung der Makrokörper nicht erklärbar. Vielmehr sind für die Charakterisierung atomistischer Nanostrukturen Denkansätze der Wellenmechanik erforderlich.

Makroskopische Metallgebilde bilden kristalline oder polykristalline Elementanhäufungen. Wenige Atomlagen der Nanometalle können dagegen keine Kristallstrukturen ausbilden (Tab. 3-2, Zeile 1). In den amorphen „Glas“-Metallen kommt es durch den schnellen Abkühlprozess der Metallschmelze nicht zur Kristallisation. Dafür sind amorphe Metalle gießformstabil, d. h. das Volumen der Schmelze entspricht dem des erkalten Festkörpers (Tab. 3-2, Zeile 6). Während Makrometallkörper duktil sind, lassen sich amorphe Metallkörper nicht schmieden. Das optische Verhalten von Makro- und Nanostrukturstrukturen unterscheidet sich gravierend. Während Blattgold von  $< 1$  [ $\mu\text{m}$ ] Folienstärke das Tageslicht goldgelb reflektiert, leuchten Gläser (Kunkelgläser), aus kolloidalem Au gefertigt, rubinrot, wobei die Wellenlänge der Farbe von der Größe der Nanostrukturen bestimmt wird (Tab. 3-2, Zeile 3 und 9). Neben dieser rein morphologischen Klassifizierung der Metalle muss man eine weitere nach physikalischen und chemischen Wirkungen vornehmen. Alle folgenden Erörterungen der physikalischen Metalleigenschaften erfolgen auf der Basis des sogenannten Potenzialtopfmodells (Abb. 3-2). Hierunter versteht man bei einer Objektmenge von Metallatomen eine streng periodische Anordnung von Atomrümpfen und die Ausbildung von sogenannten Energiebändern, in denen Elektronen gleicher Energie angeordnet sind. Das energetisch höchste, vollständig mit Elektronen besetzte Band heißt Valenzband, das darüber liegende, teilweise mit Elektronen besetzte Band, nennt man das Leitungsband. Die Elektronen in diesen Bändern bilden ein Elektronengas mit einer statistischen Energieverteilung. Als sogenannte Fermi-Energie ist die höchste Energie definiert, die ein Elektron in diesen beiden Energiebändern einnehmen kann, wenn sich das Gesamtsystem „Metall“ thermodynamisch im Grundzustand befindet.

Besteht zwischen Valenz und Leitungsband eines Festkörpers eine Bandlücke, liegt kein Metall im engeren Sinne vor. Unter einer Bandlücke versteht man die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leiterband (Abb. 3.3). Beträgt der Abstand zwischen diesen Bändern mehr als 2,5 [eV], so liegt ein Element vor, das den elektrischen Strom nicht leitet, ein sogenanntes Nichtmetall, auch als Nichtleiter bezeichnet. Hierzu gehören z. B. die Elemente Br oder S. Besitzt die Bandlücke eine Energiedifferenz zwischen 0,1 bis 2,5 [eV], so handelt es sich um ein Halbleiter- oder Halbmetall. D. h. durch Zuführung von thermischer Energie oder von Photonen (Photohalbleiter) werden diese Stoffe elektrisch leitend, indem sie aus dem Valenz- in das Leiterband Elektronen übergehen.

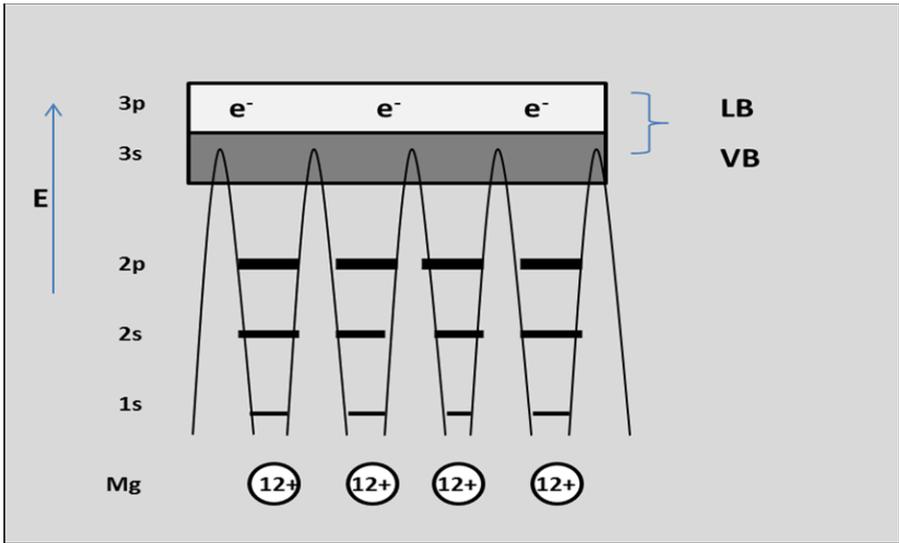


Abb. 3-2: Entstehung der Energie-Bänder am Potenzialtopfmodell des Mg [44]

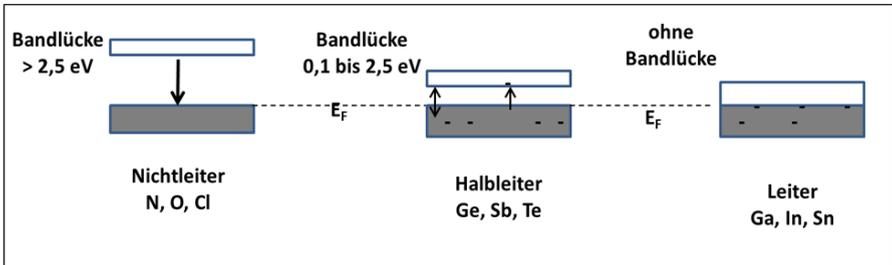


Abb. 3-3: Bändermodell für elektrische Nichtleiter, Halbleiter und Leiter ( $E_F$  Fermi-Niveau oder Fermikante)

Tab. 3-3: Leitfähigkeit und Bandlücke bei Hauptgruppenelementen

Eigenschaft	As	Ge	Sb	Se	Sn	Te
Modifikation	grau, gelb schwarz				$\alpha$ -Sn <u><math>\beta</math>-Sn</u>	
elektrische Leitfähigkeit in [S/m]	$3,45 \cdot 10^6$	1,45	$2,88 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-10}$	$10^4$ ( $\alpha$ ) $> 10^6$ ( $\beta$ )	200
Bandlücke in [eV]	-	0,67	-	1,74	0	0,33
Zuordnung	Halbmetall	Halbleiter	Halbmetall	Halbleiter	Halbmetall/Metall	Halbleiter

Wesensmerkmal eines Halbmetalls ist es, dass mit Temperaturerhöhung die elektrische Leitfähigkeit ansteigt. Umgekehrt verringert sich die elektrische Leitfähigkeit bei den