

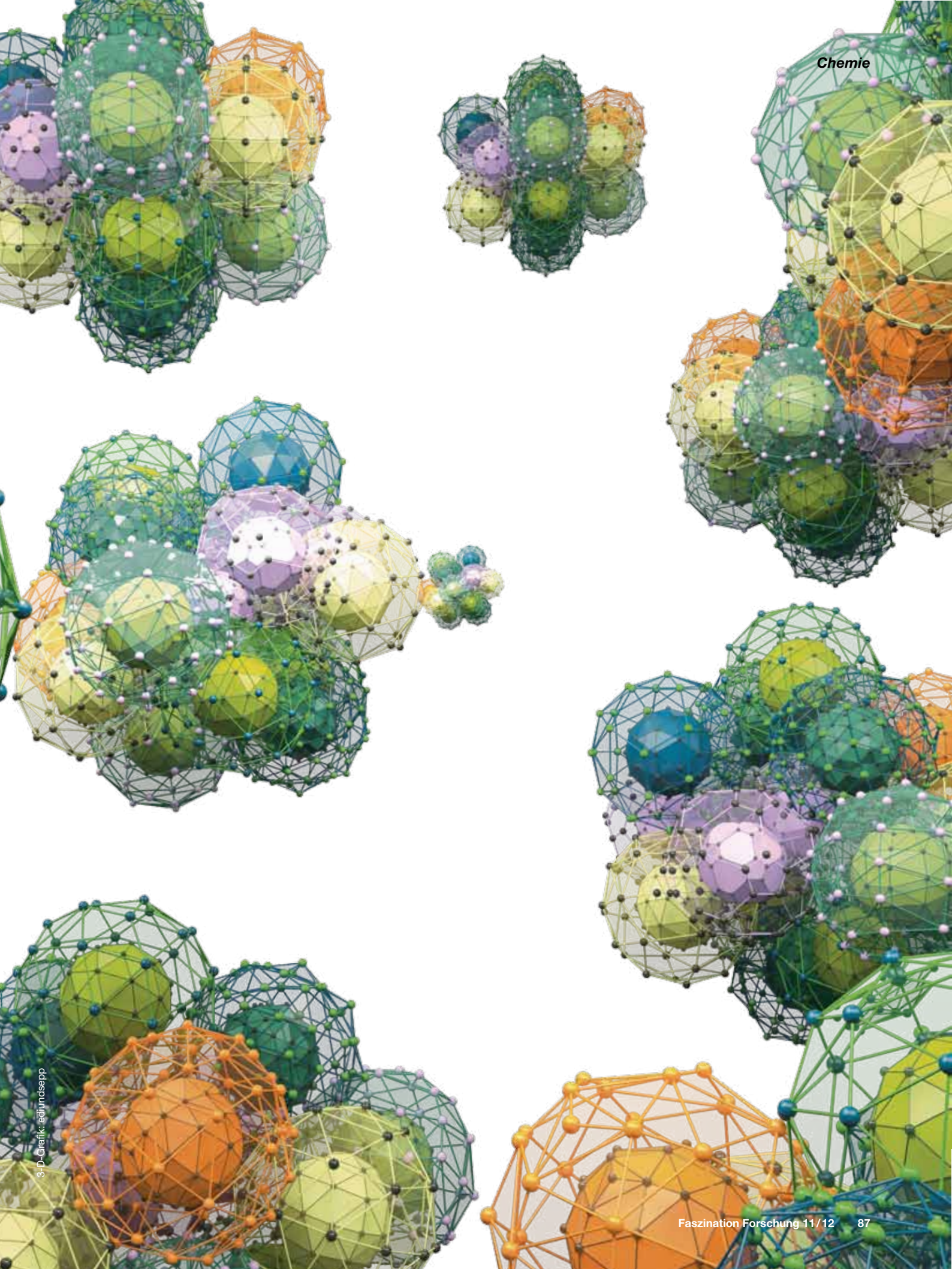


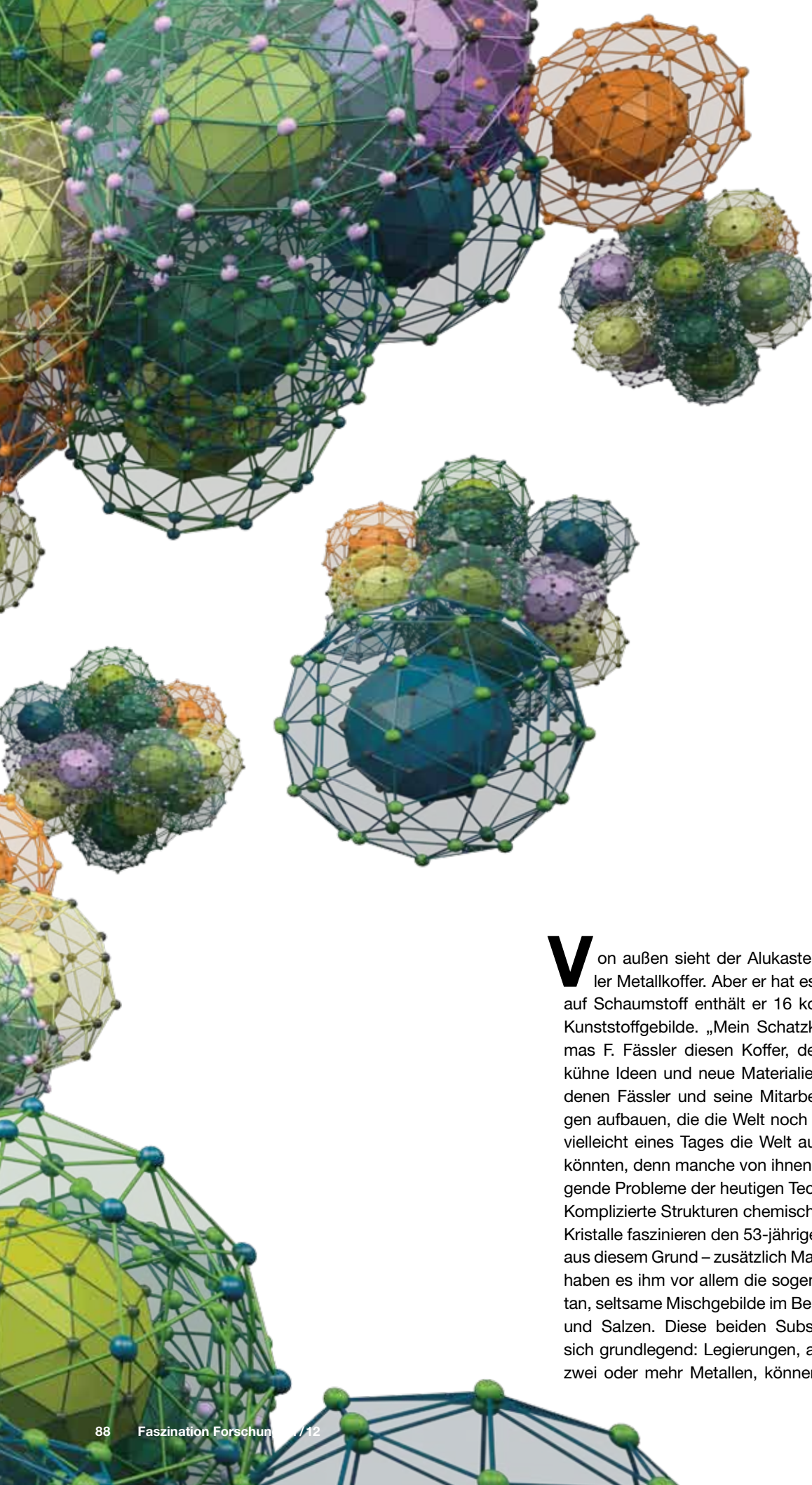
Link

[www.ch.tum.de/faessler](http://www.ch.tum.de/faessler)

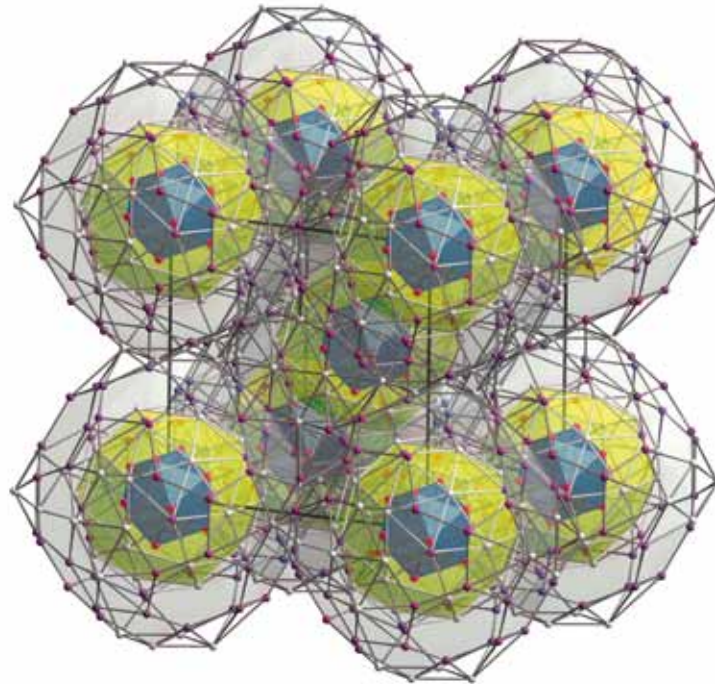
# Im Grenzbereich der Metalle

Dass auch reine Grundlagenforschung zu aufsehenerregenden praktischen Anwendungen führen kann, beweisen Chemiker der TUM. Sie entwickeln völlig neue Substanzklassen, die bei der Energiewende noch große Bedeutung erlangen könnten





**V**on außen sieht der Alukasten aus wie ein ganz normaler Metallkoffer. Aber er hat es in sich: Sorgfältig gebettet auf Schaumstoff enthält er 16 kompliziert geformte, farbige Kunststoffgebilde. „Mein Schatzkästchen“ nennt Prof. Thomas F. Fässler diesen Koffer, denn er enthält Vorlagen für kühne Ideen und neue Materialien. Sie zeigen Muster, nach denen Fässler und seine Mitarbeiter chemische Verbindungen aufbauen, die die Welt noch nicht gesehen hat. Und die vielleicht eines Tages die Welt auch grundlegend verändern könnten, denn manche von ihnen haben das Potenzial, drängende Probleme der heutigen Technik zu lösen. Komplizierte Strukturen chemischer Verbindungen oder auch Kristalle faszinieren den 53-jährigen Chemiker, der – vielleicht aus diesem Grund – zusätzlich Mathematik studiert hat. Dabei haben es ihm vor allem die sogenannten Zintl-Phasen ange-tan, seltsame Mischgebilde im Bereich zwischen Legierungen und Salzen. Diese beiden Substanzklassen unterscheiden sich grundlegend: Legierungen, also die Verschmelzung von zwei oder mehr Metallen, können in der Regel elektrischen



**Legierungen** sind aus unterschiedlichen Metallen wie Kupfer, Zinn, Aluminium oder Magnesium aufgebaut und bilden komplexe Strukturen aus Atomclustern, die sich gegenseitig durchdringen

Strom leiten und bilden nicht wasserlösliche Festkörper. Salze hingegen, eine chemische Verbindung zwischen Metallen und Nichtmetallen, leiten den Strom als Festkörper nicht, lassen sich aber meist in Wasser auflösen, wobei sie Ionen bilden, die die Lösung leitfähig machen. Der deutsche Chemiker Eduard Zintl hatte nun in den 30er-Jahren erkannt, dass auch bestimmte Legierungen in flüssigem Ammoniak löslich sind und sich dabei komplexe Ionen bilden, die aus mehreren Metallatomen bestehen. Entsprechende Verbindungen aus diesen Metallen, die nach Eduard Zintl benannt sind, zeigen salzartiges Verhalten. Als Beispiel führt Fässler Verbindungen mit dem Metall Natrium an, welches als Element äußerst heftig mit Wasser reagiert. „In seiner Verbindung mit Chlor entpuppt sich Natrium als harmloses Ion im Kochsalz. Verbindet man Natrium dagegen mit einem zweiten Metall wie Zinn, verknüpfen sich die Zinnatome zu einem Atomkäfig aus vier Atomen. Das Natrium liegt wieder als Ion vor, doch reagiert die salzartige Verbindung aus Natrium und Zinn nun heftig mit Wasser.“

Genau diese Zintl-Phasen nimmt sich das Team an Fässlers Lehrstuhl vor, und es gelang kürzlich, diese Substanzklasse durch Einbau von weiteren Metallatomen zum Beispiel in Käfige aus neun Zinnatomen zu erweitern. Allerdings sind die Substanzen, die man herstellt, extrem kompliziert. In der Regel setzen sich deren Bausteine aus Metallen wie Kobalt, Iridium, Germanium oder Zinn zusammen, die sich zu regelmäßigen Gebilden gruppieren: zu Tetraedern, Oktaedern, Dodekaedern oder anderen Formen, die eng aufeinander sitzen. So gelang es Fässlers Forschergruppe beispielsweise im Jahr 2007, einen Komplex aus drei Gold- und – sage und schreibe – 45 Germaniumatomen zu bilden. Fachleute nennen solche Strukturen „intermetalloide Cluster“ – den Begriff hat Fässler 2004 für diese Spezies eingeführt.

#### **Know-how im Labor**

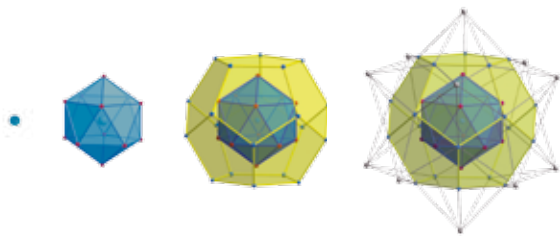
Der Entstehungsprozess dieser Cluster wirkt auf den Außenstehenden geheimnisvoll, fast wie Alchemie: Da wird gemischt, geschmolzen, abgekühlt, gemahlen, wieder ▶



**Links: Mit einem Röntgendiffraktometer ermitteln Forscher** die Struktur der Kristalle. Hier wird die Probe justiert: Auf einem dünnen Glasfaden sitzt der Kristall im Zentrum. Er wird mit einem Röntgenstrahl von rechts beleuchtet

### Eine chemische Matroschka

Wie bei dem russischen Holzspielzeug sitzt ganz im Inneren des Moleküls ein einzelnes Zinnatom, eingepackt in eine Hülle aus zwölf Kupferatomen, und diese ist nochmals umgeben von weiteren 20 Zinnatomen. In der Arbeitsgruppe von Thomas Fässler am Institut für Anorganische Chemie der TUM gelangen solche aus drei Schalen aufgebauten räumlichen Strukturen als „isolierte“ Metallcluster in Legierungen zum ersten Mal.



gemischt und wieder geheizt und abgekühlt, bis am Ende ein Material entsteht, das es vorher noch nie gab. „Wir haben jahrelang gebraucht, bis wir Zugang zu diesen Synthesen gefunden haben“, sagt Fässler. So schmolz beispielsweise Dr. Saskia Stegmaier als Doktorandin zunächst Kupferdraht und Zinnkörnchen zusammen, und zwar unter besonderen Bedingungen: vor Luft und Feuchtigkeit geschützt, mit einem Lichtbogen in einer Argonatmosphäre. Die so erhaltene Bronze schweißte sie dann zusammen mit einem Alkalimetall wie Natrium in eine Ampulle aus Tantal ein. Dieses Metall schmilzt erst bei etwa 3000 Grad Celsius und eignet sich deshalb besonders, um darin sehr reaktionsfreudige Metalle ungestört miteinander in Kontakt zu bringen. In diesem Fall entstanden neuartige, ineinander geschachtelte Metallcluster aus Kupfer- und Zinnatomen, die aufgebaut sind wie eine Matroschka: eine Puppe in der Puppe und noch eine drum herum. Übersetzt in die Chemie heißt das: Ein Atom sitzt in einem molekularen Käfig, der von einem weiteren umgeben ist usw. Da solche Cluster eine extrem große Oberfläche be-

sitzen, könnten sie als hocheffiziente Katalysatoren dienen. Dazu müssen sie aber in einem Pulver isoliert vorliegen. In der Industrie will man Katalysatoren in Nanoform herstellen, also als Pulver mit einer Korngröße von wenigen Nanometern, um so eine möglichst große Oberfläche zu erhalten. „Das Problem dabei ist, dass die Partikel sehr unterschiedlich in ihrer Ausdehnung sind“, sagt Fässler. „Für bestimmte Reaktionen ist aber häufig eine genau definierte Korngröße nötig. Man hat also Verluste in der Effizienz.“ Mit den neuen Metallclustern lässt sich dieses Problem prinzipiell lösen: Sie haben alle exakt die gleiche Größe. Es sind kleine Einheiten, quasi Atomhaufen ohne Verbindung zu ihren Nachbarn. „Wenn es uns gelingt, unsere Verbindungen in Lösung zu bringen, können wir mit diesen Metallclustern den richtigen Katalysator quasi maßschneidern. Da unsere Verbindungen eben salzartig sind, haben wir die besten Voraussetzungen, die Metallcluster so nutzbar zu machen.“ Zum Beispiel für Hydrierungsreaktionen, bei denen Wasserstoffatome an organische Molekülketten mit Sauerstoff- ▶



**Das sorgfältige Abwiegen der Bestandteile** für eine neue Legierung erfolgt in einem Handschuhkasten unter Schutzgas, damit die Substanzen nicht ungewollt oxidieren

atomen angedockt werden. Dieses Verfahren nutzt man im Prinzip bei der Synthese von Aromastoffen, Pharmazeutika, aber auch zur Polymersynthese. Üblich ist hier der Einsatz teurer Edelmetalle wie Rhodium – doch auch polare neuartige Legierungen aus Magnesium, Kobalt und Zinn können Erfolge liefern. „Man kann damit zum Beispiel neue Gerüche erzeugen, das ist interessant für die Parfümindustrie“, sagt Fässler.

### **Neuartige Materialien**

Nun geht es Fässler und seinen Mitstreitern aber nicht in erster Linie um neue Parfüms, sondern darum, salzartige Substanzen aus Metallen gezielt herzustellen und ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften zu erforschen. Nicht umsonst hat sein Lehrstuhl am Institut für Anorganische Chemie der TUM den Zusatz „Neue Materialien“. Den Aufbau der produzierten Stoffe herauszufinden, ist nicht trivial, es erfordert eine Menge Erfahrung und einiges an experimentellem Geschick. Zunächst charakterisieren die

Forscher ihre Produkte mithilfe von Röntgenstrahlung, die Auskunft über das Kristallgitter und die genaue Anordnung der Atome gibt. Auch Neutronenstreuung hilft weiter, die man direkt am benachbarten Forschungsreaktor in Garching anwenden kann.

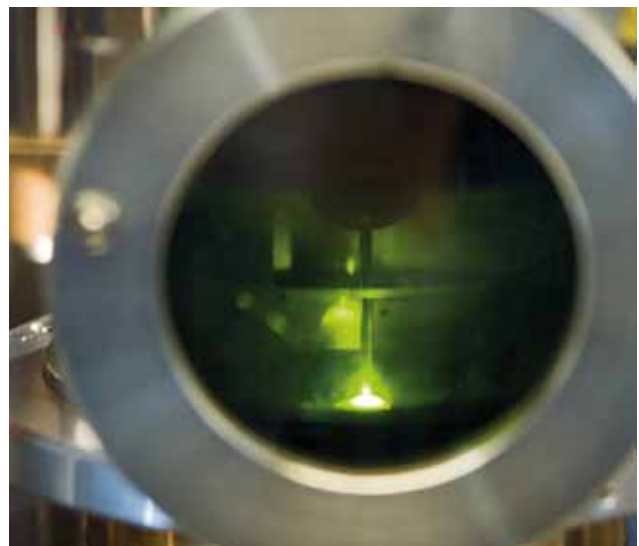
In Garching und in Zusammenarbeit mit anderen Universitätsinstituten messen die Wissenschaftler außerdem das thermische und magnetische Verhalten der Substanzen sowie deren elektrische Eigenschaften. So stellt man sich beispielsweise die Frage, ob eine Legierung supraleitend sein könnte, denn aus Versäumnissen in der Vergangenheit ist man schlau geworden: „Es gibt Verbindungen, die seit Jahrzehnten in Labors geschlummert haben, und man hat ihre supraleitenden Eigenschaften nicht erkannt, weil man nie danach gesucht hat“, so Fässler. Liegen die Resultate vor, kümmern sich Theoretiker darum, die neuen Substanzklassen mit Formeln zu beschreiben. Klassische Physik hilft da nicht weiter; für das ungewöhnliche Verhalten der Elektronen in solchen Kristallen muss man schon die Quanten-



**In einem Hochfrequenzofen** werden mithilfe der elektrischen Wendel Temperaturen von über 1000 Grad erreicht, die die Ampulle im Quarzglas zum Glühen und ihren Inhalt zum Schmelzen bringen

physik bemühen. Parallel dazu sucht das Forscherteam um Fässler nach passenden Lösungsmitteln, in denen sich die Legierung in gleichmäßige Cluster aufspaltet. Schon Eduard Zintl ahnte, dass seine Erkenntnisse für die Praxis wichtig sein könnten. „Damit aber wird alle Grundlagenforschung zur Zweckforschung auf weite Sicht“, sagte er bereits 1932 auf der Konferenz der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Und genau so kommt es nun wohl auch. Vor allem die Energiewende hat das Interesse an neuen Materialien belebt. Thomas Fässler und seine Leute haben in diesem Zusammenhang einiges zu bieten, das sie unter anderem auch im Rahmen des Forschungsnetzwerks Regenerative Energien der TUM erforschen.

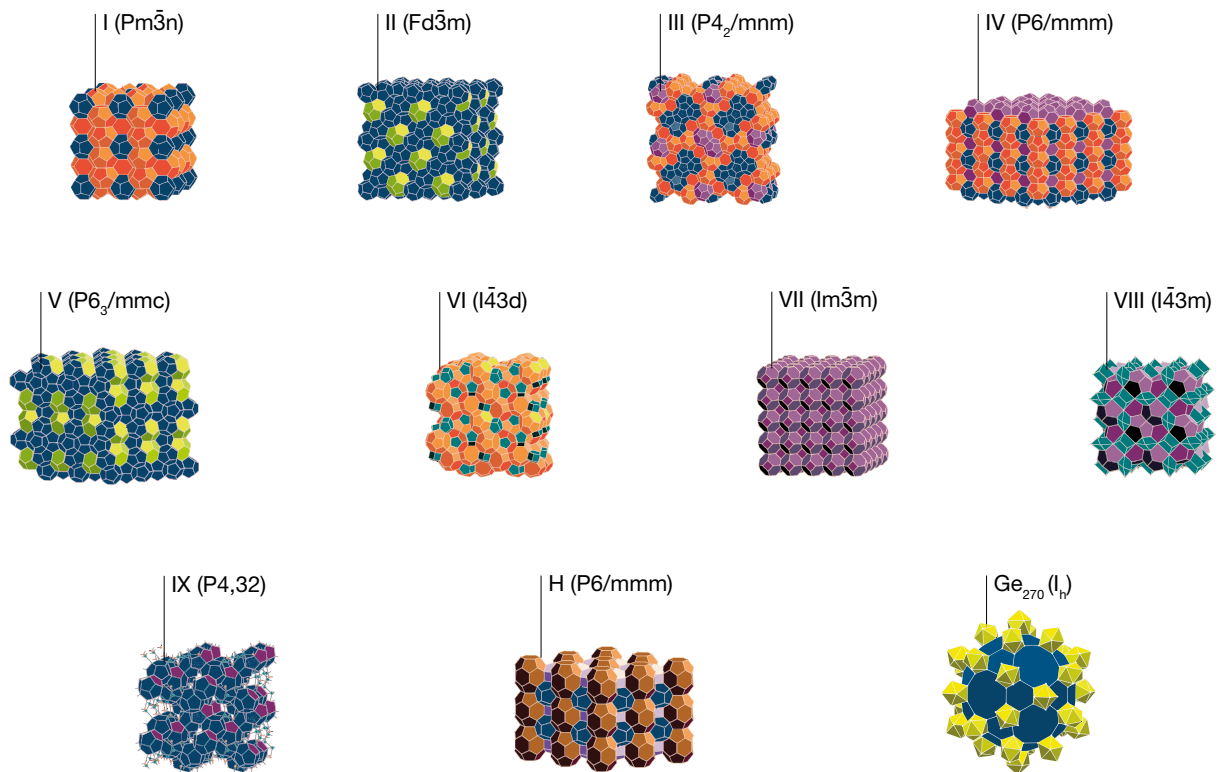
Beispielsweise arbeiten sie an Materialien, mit denen man die Effizienz der Photovoltaik verbessern könnte. Denn sie können mit derselben Methode auch lösliche Atomcluster aus Silizium herstellen, dem Basismaterial der meisten Solarzellen. Interessant sind jedoch nur diejenigen, deren Struktur es zulässt, dass Elektronen angeregt werden, ▶



**Derartig hohe Temperaturen zum Aufschmelzen** von Metallen lassen sich auch in einem elektrischen Lichtbogen erreichen



**Derartige hypothetische Elementstrukturen aus Silizium und Germanium** dienen als Modelle für neuartige Cluster, die Thomas Fässler (rechts) und seine Mitarbeiter herstellen. Sie könnten als neue Materialien für Solarzellen oder in Kombination mit anderen Elementen als Thermoelektrika dienen. Die Beschriftung gibt die Symbole für die Kristallstruktur an

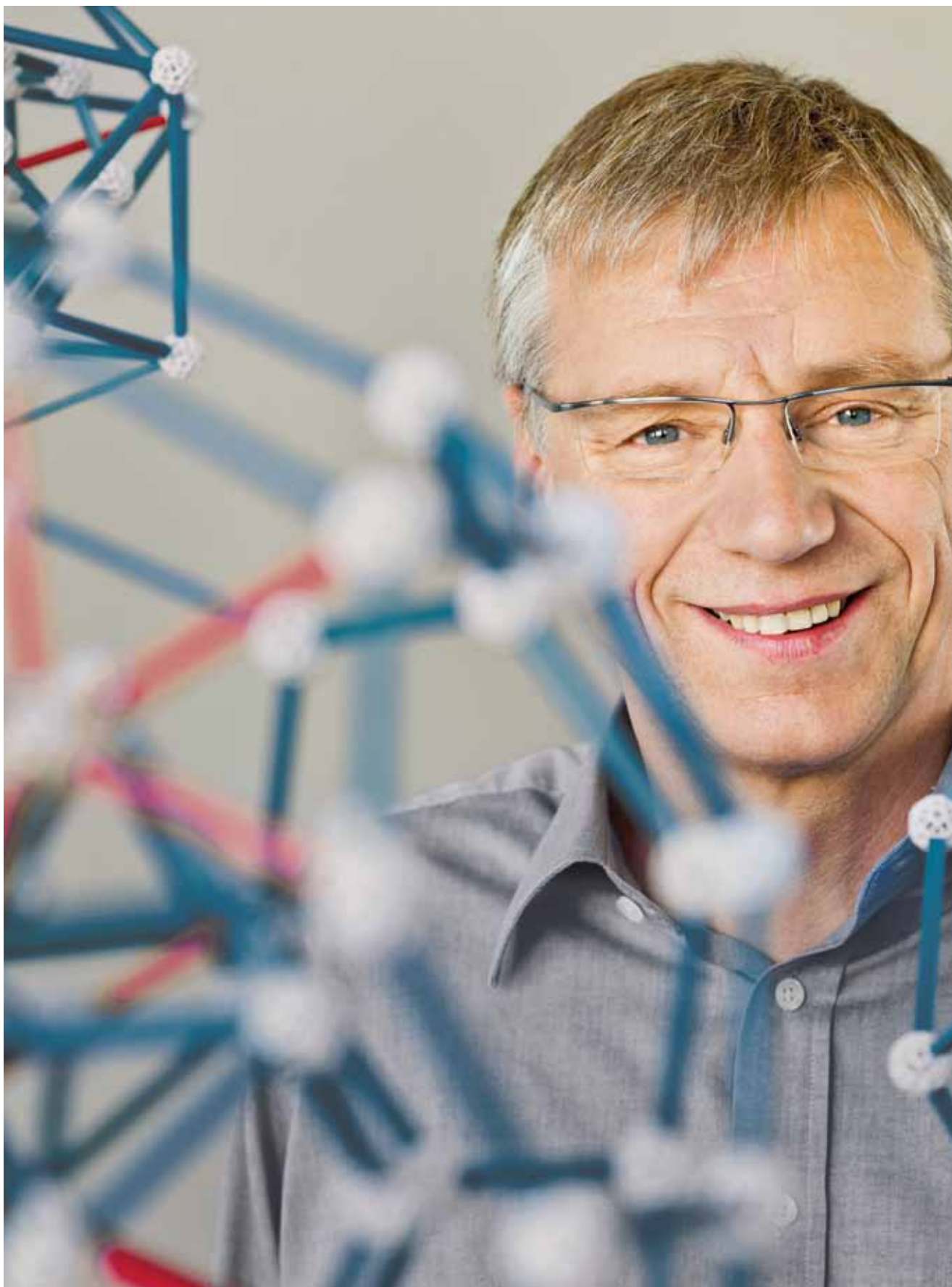


damit letztlich eine Spannung entsteht. Solche Konfigurationen muss man erst einmal finden und entsprechende Herstellungsverfahren für sie entwickeln. Denkbar wären auch schwammartige Silizium- oder Germaniumstrukturen, in deren nanometerkleinen Hohlräumen zusätzlich organische Moleküle sitzen. Derartige Hybridsolarzellen wandeln Sonnenlicht mit viel größerer Effizienz um – ein Projekt, das derzeit vom Freistaat Bayern unter dem Titel „Solar Technologies go Hybrid“ mit vielen Millionen gefördert wird. Leistungsfähige Batterien und Akkus spielen eine zunehmend wichtige Rolle in der Energielandschaft, vor allem bei der Elektromobilität. Fässler und seine Mitarbeiter entwickeln in diesem Zusammenhang verbesserte Anoden für Lithiumbatterien. Üblicherweise verwendet man dafür heute Graphit, in den sich beim Laden des Akkus Lithiumatome einlagern. Leider ist hierfür die Kapazität beschränkt. Andere Anodenmaterialien wie Silizium könnten bis zu zehnmal so viel Lithiumatome speichern. Fässler und sein Team arbeiten zurzeit intensiv daran, Silizium in eine Nanoform oder

schichtartige Struktur zu überführen, die als Anodenmaterial geeignet wäre. „Da gibt es noch viele ungelöste Fragen“, so der Chemiker, „in einem BMBF-Projekt zusammen mit einschlägigen Industrieunternehmen entwickeln wir dennoch bereits eine Testzelle auf Siliziumbasis.“

### Thermoelektrische Substanzen

Nicht nur mit Sonnenlicht, sondern auch mit einer Temperaturdifferenz lässt sich elektrische Spannung erzeugen. Träger der Energieumwandlung von sogenannten thermoelektrischen Bauelementen sind besondere Halbleitermaterialien. Sie sind heute schon in der Lage, auch kleine Temperaturunterschiede zur elektrischen Versorgung beispielsweise von Sensoren zu nutzen, umgekehrt kann mit Strom gekühlt werden, ohne dass man Kompressoren mit umstrittenen Kühlmitteln benötigt. Solche Anwendungen gibt es heute schon in Campingkühlboxen. Das Potenzial dieser Technologie reicht aber weiter: Überall dort, wo ungenutzte Wärme entsteht und in die kühlere Umgebung  $\triangleright$





In einer verschweißten Ampulle aus Quarzglas befindet sich ein kleiner Tiegel aus Tantal, in dem die Legierung erzeugt wird. Das geschieht unter Ausschluss von Luft und bei Temperaturen über 1000 Grad Celsius



Die entstandenen Substanzen dürfen möglichst nicht mit Sauerstoff in Berührung kommen. Hier wird unter dem Mikroskop aus den Kristallen, die kleiner sind als ein Millimeter, ein geeigneter Kandidat für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählt

Fotos: Eckert / TUM

abgeleitet wird, könnte Thermoelektrik dazu dienen, die Wärme in Elektrizität umzusetzen: seien es die Auspuffgase eines Autos, einer Lokomotive oder die Abwärme eines Kraftwerks. Als thermoelektrische Substanzen werden zum Beispiel Legierungen aus Blei und Tellur eingesetzt, doch wird auch an Substanzen mit käfigartigen Strukturen geforscht, wobei Silizium eine wichtige Rolle spielt.

„Man braucht Mitarbeiter, die daran glauben, dass so etwas möglich ist, und systematisch daran arbeiten“, sagt Thomas Fässler. Trotzdem erleben seine Chemiker manchmal auch Überraschungen. So erging es etwa Saskia Stegmaier bei ihren Synthesen: Als sie ein besonderes Mischungsverhältnis ausprobierte, entstand plötzlich ein faserartiges Material, das Faserbündel aus dünnen, teilweise gebogenen Nadeln enthielt. „Wir haben gehäht“, sagt Stegmaier, „dass da noch etwas Spannendes drin sein muss.“ Inzwischen konnte die Ausbeute dieser Fasern verbessert werden. Mit dem genau passenden Anteil an Natrium als Schere zum Auftrennen der Legierung entstehen anstelle von Kugeln mehrschalige

Röhren: in der Mitte ein Strang von Zinnatomen, darum eine Röhre aus Kupferatomen, um diese wieder ein Röhrchen aus Zinnatomen. Sie erinnern in ihrem Aufbau ein wenig an Kohlenstoff-Nanoröhrchen. Entsprechend könnten solche Fasern einmal als molekulare Drähte mit besonderen elektrischen Eigenschaften Anwendung finden. Saskia Stegmaier hat für diese Arbeiten 2012 den Starck-Promotionspreis erhalten. Er wird von der Gesellschaft Deutscher Chemiker vergeben für die beste Doktorarbeit der letzten zwei Jahre auf dem Gebiet der Festkörper- und Materialforschung. Wie schnell sich das Gebiet entwickelt, davon zeugen auch zwei Bücher über Zintl-Phasen und Zintl-Ionen, die Thomas Fässler soeben als Herausgeber vollendet hat. Aber nicht nur wegen dieser Monografien schauen Kollegen aus der ganzen Welt aufmerksam nach München. „Wir sind international gut sichtbar“, meint der Lehrstuhlinhaber vorsichtig. Das liegt sicherlich auch an der intensiven Verbindung von absoluter Grundlagenforschung mit hochaktuellen Anwendungen.

*Brigitte Röthlein*