Kühlen mit Sonnenlicht

Christoph Janiak, Stefan K. Henninger

Allein in Deutschland verbrauchen Kälte- und Klimaanlagen etwa 14 Prozent der jährlichen elektrischen Endenergie. Die Suche nach neuen Kühlverfahren, die effizient mit regenerativen Energien arbeiten, läuft auf Hochtouren. Hochporöse metallorganische Netzwerke können helfen.

◆ Physikalische Adsorptions- und Desorptionsprozesse an Stoffen, die eine große innere Oberfläche haben, eignen sich dazu, Wärme umzuwandeln.[1)] An einer Klasse hochporöser Materialien wird seit einiger Zeit intensiv geforscht: den metallorganischen Netzwerken (metal-organic framework, MOF). Das sind dreidimensionale Koordinationsnetzwerke aus Metallen und (organischen) Liganden. Sie lassen sich sehr definiert aus Metallen und organischen Gruppen aufbauen.

MOFs sind, was Porosität und reversiblen Gasaustausch angeht, anorganisch-organische Analoga von Zeolithen.[2)] Mikroporöse, wasserstabile MOFs mit hoher Wasseraufnahmekapazität sind denkbar für thermisch angetriebene Adsorptionskühler (TDC) oder Adsorptionswärmepumpen (AHP). Sie könnten darin bisher gebräuchliche anorganische Materialien wie Silicagele oder Zeolithe ersetzen.

TDC und AHP sind Alternativen für herkömmliche Klimaanlagen oder Wärmepumpen: Sie nutzen Sonnen- oder Abfallwärme, sparen so Energie und stoßen weniger Treibhausgase aus. In solchen Geräten kann beispielsweise eine Arbeitsflüssigkeit reversibel verdampfen und adsorbieren (Abbildung 1). Wasser eignet sich dafür gut: Es hat mit 2440 $kJ \cdot kg^{-1}$ bei 25 °C eine hohe Verdampfungsenthalpie.

Funktionsprinzip von Adsorptionskühlern

◆ Im Arbeitszyklus verdampft die Flüssigkeit, etwa Wasser, bei einem niedrigen Druck. Dazu entzieht sie der Umgebung die Verdampfungswärme Q_{evap}, – es resultiert Nutzkälte. Wenn sich die Wassermoleküle in das trockene Sorptionsmaterial einlagern, wird Adsorptionswärme Q_{ads} frei. Ist das Sorptionsmaterial dann mit Wasser beladen, trocknet es im Regenerationszyklus durch Zufuhr von Wärme Q_{des} wieder. Wasser desorbiert und verflüssigt bei mittleren Temperaturen, unter Abgabe von Kondensationswärme Q_{cond}.

Die Verdampfung von Wasser erzeugt also Kälte, wenn ein leeres poröses Sorptionsmaterial den Wasserdampf aufnimmt. Der gesamte Vorgang lässt sich zur Kühlung oder als Wärmepumpe betreiben. Mikroporosität und Hydrophilie des Sorptionsmaterials treiben den Prozess an und kontrollieren ihn.[3)]

Ziel ist es, das Sorptionsmittel mit Sonnenenergie zu entwässern und damit zu regenerieren. Kehren sich Wasseraufnahme und Entwässerung im Minutentakt um, lässt

◆ QUERGELESEN

- Metallorganische Netzwerke, MOFs, können große Mengen Wasser bis zur Höhe ihres Eigengewichts aufnehmen.
- Die Materialien eignen sich für den Einsatz in stromsparenden thermisch angetriebenen Adsorptionskühlern und -wärmepumpen. In ihnen verdampft und adsorbiert reversibel Wasser.
- Die hydrophile Natur des Brückenliganden steuert das Wasseraufnahmeverhalten der MOFs.
- Ob die MOFs ausreichend wasserstabil sind, müssen Langzeitversuche zeigen.

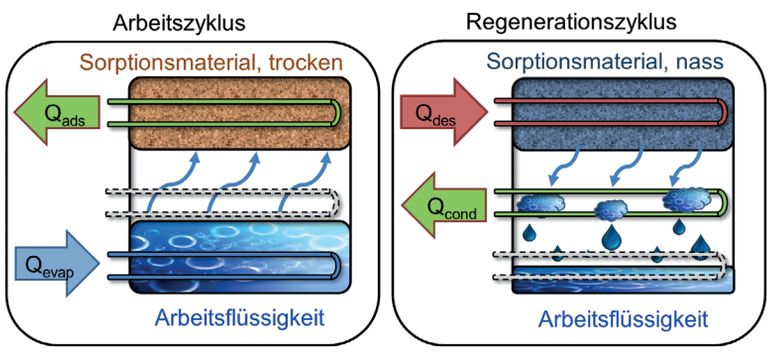

Abb. 1. Funktionsprinzip von thermisch angetriebenen Adsorptionskühlern und -wärmepumpen: Im Arbeitszyklus (links) verdampft eine Arbeitsflüssigkeit bei niedrigem Druck und adsorbiert im Sorptionsmaterial. Im Regenerationszyklus (rechts) wird das Sorptionsmaterial wieder getrocknet, Wasser desorbiert und verflüssigt. (Q_{evap}: Verdampfungswärme, Q_{ads}: Adsorptionswärme, Q_{des}: Desorptionswärme, Q_{cond}: Kondensationswärme)

Bereitgestellt von | Heinrich Heine Universitaets und Landesbibliothek Duesseldorf
Angemeldet | 134.99.76.130
Heruntergeladen am | 16.05.13 08:12

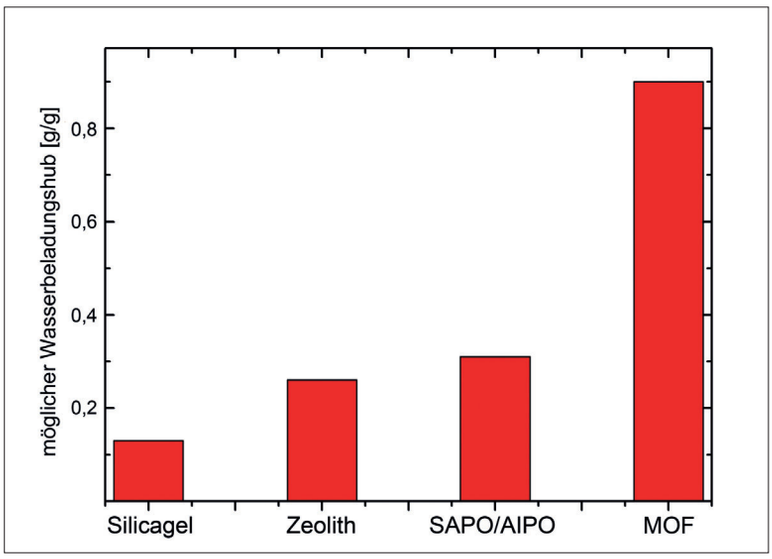

Abb. 2. Typische Wasseraufnahmekapazitäten als Beladungshub (in g Wasser pro g trockenem Sorptionsmaterial) in einem Adsorptions-Desorptionszyklus für poröse Materialien und MOFs (SAPO/AlPO = Siliciumaluminiumphosphat/Aluminiumphosphat).[4)]

sich eine Klimaanlage bauen, die aus Sonnenwärme Kälte erzeugt und daher sehr viel stromsparender arbeitet als mit Kompressoren betriebene Klimaanlagen.[4)]

Anstelle von Wasser eignen sich auch Methanol und Ammoniak für Wärmeumwandlungsprozesse. Für TDC- und AHP-Anwendungen untersucht wurden bereits die Paare Zeolith-Wasser, Silicagel-Wasser, Aktivkohle-Methanol, Aktivkohle-Ammoniak, Aluminophosphate (AlPOs)-Wasser sowie Silica-Aluminophosphate (SAPOs)-Wasser.[5)]

Zeolithe haben eine hohe Affinität zu Wasser und nehmen es bereits bei geringen Partialdrücken auf, benötigen aber eine entsprechend hohe Desorptionstemperatur – über 200 °C – zur Entwässerung. Silicagele sind weniger hydrophil als Zeolithe und haben daher auch niedrigere Desorptionstemperaturen von etwa 100 °C. Allerdings können Silicagele bei dem relevanten Dampfdruck noch weniger Wasser aufnehmen als Zeolithe (Abbildung 2). Ein Sorptionsmaterial für TDCs oder AHPs sollte eine hohe Wasseraufnahmekapazität bei niedriger bis mittlerer relativer Feuchte haben ($0{,}05 < p/p_0 < 0{,}35$), den Wasserdampf unter 80 °C desorbieren und mindestens einen Beladungshub von 0,3 g Wasser pro g trockenes Sorptionsmaterial aufweisen.[4,6)]

MOFs für die Wassersorption

◆ Von MOFs erwartet man wahre Wunderdinge: Sie sollen in Zukunft Wasserstoff oder Methan für mobile Anwendungen speichern, Gasmischungen trennen, als Katalysator mit neuen Eigenschaften dienen, als Wirkstoffdepots langsam Medikamente im Körper freisetzen und vieles mehr.[2,7)] In die lange Liste der möglichen Anwendungen von MOFs reiht sich jetzt die Wasseradsorption für die Kältetechnik.

Typisch für die hohen inneren Oberflächen von kristallinen MOFs – etwa 1000 bis 4000 $m^2 \cdot g^{-1}$ – sind einheitliche Porengrößen über die gesamte Netzwerkstruktur. Porengröße, Porengestalt und vor allem der chemische Charakter der inneren Oberfläche sind über die Liganden über einen weiten Bereich einstellbar.

Ein Problem ist die geringe Wasserstabilität von MOFs.[8)] Deshalb wurde zwar die Wassersorption in MOFs untersucht, um deren Stabilität zu beurteilen, aber praktische Anwendungen wie in TDCs und AHPs sind bei MOFs erst seit wenigen Jahren ein Thema.[1a,4-6,9,10)] Auf dem Weg zur Anwendungsreife ist die Schnelligkeit der Wassersorption noch zu optimieren, sowohl hinsichtlich der Gleichgewichtsaufnahmecharakteristik als auch

Bereitgestellt von | Heinrich Heine Universitaets und Landesbibliothek Düsseldorf
Angemeldet | 134.99.76.130
Heruntergeladen am | 16.05.13 08:12

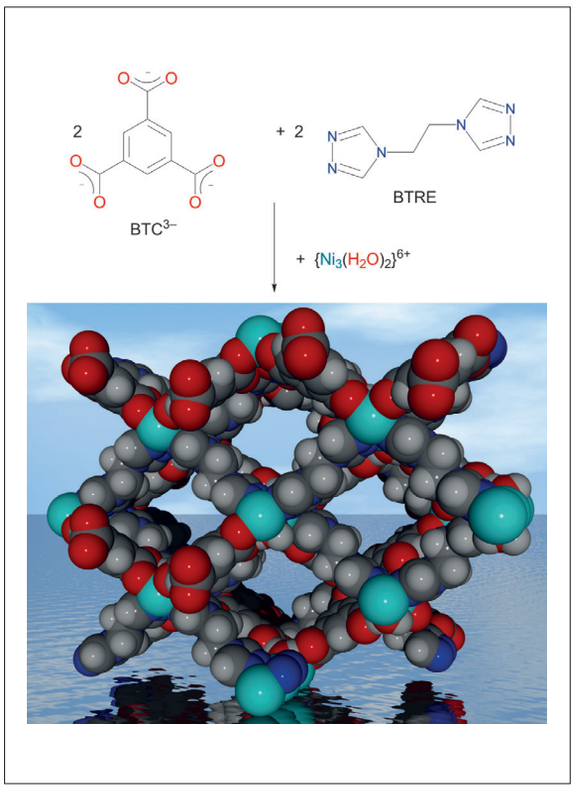

Abb. 3. Aufbauprinzip des wasserstabilen MOFs ISE-1 mit den Liganden BTC^{3-} (Benzol-1,3,5-tricarboxylat) und BTRE (1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethan). Die Zusammensetzung ist $Ni_3(\mu_3\text{-}BTC)_2(\mu_4\text{-}BTRE)_2(\mu\text{-}H_2O)_2$. 52 % des Volumens sind mit Wasser gefüllt. Das Kristallwasser in den Kanälen ist nicht gezeigt.[12]

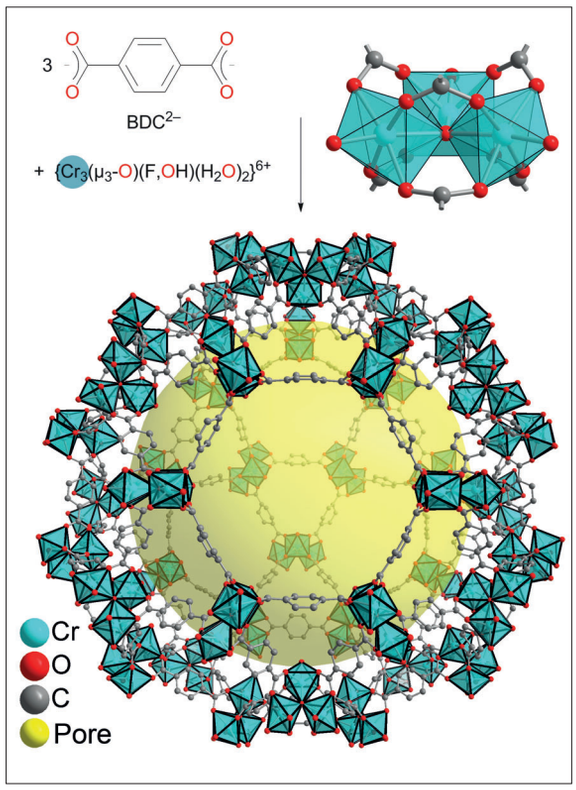

Abb. 4. MIL-101Cr-Netzwerk: Ligand und dreikernige Chrom(III)-Cluster-Baueinheit mit angedeuteten Carboxylatbrücken des Benzol-1,4-dicarboxylat-Liganden (BDC^{2-}). Der Durchmesser der gelben transparenten Kugel berücksichtigt die van-der-Waals-Radien der Atome der inneren Netzwerkwandung.

der Kinetik. Auch fehlt bisher der Nachweis, dass die Materialien für über 100 000 Ad- und Desorptionszyklen hydrothermal stabil sind.

Neue gute Kandidaten

◆ Die Forschergruppe um Férey hat mit einer hydrothermal synthetisierten Reihe von MOFs, den MILs (Materials of Institute Lavoisir), Materialien bereitgestellt, die hochporös sind und aufgrund ihrer hydrothermalen Herstellung eine höhere Wasserstabilität erwarten lassen.[8,9,11]

Ein weiteres Beispiel ist das MOF ISE-1 mit gemischten Liganden (Abbildung 3). Es hat die chemische Zusammensetzung $Ni_3(\mu_3\text{-}BTC)_2(\mu_4\text{-}BTRE)_2(\mu\text{-}H_2O)_2$ (BTC = Benzol-1,3,5-tricarboxylat, BTRE = 1,2-bis-(1,2,4-triazol-4-yl)ethan). Es entsteht hydrothermal mit einem Kristallwasseranteil von etwa 30 Gewichtsprozent.[12] Das Kristallwasser lässt sich mindestens über zehn Zyklen reversibel desorbieren und adsorbieren.[12]

MIL-Materialien können sogar noch deutlich mehr Wasser aufnehmen als andere MOFs. Bisher gefundene Beladungshubwerte sind 1,0 bis 1,5 $g \cdot g^{-1}$ für MIL-101Cr (Abbildung 4),[9,13] 0,6 bis 0,7 $g \cdot g^{-1}$ für MIL-100Cr,[14] 0,65 bis 0,75 $g \cdot g^{-1}$ für MIL-100Fe[3,9] und 0,5 $g \cdot g^{-1}$ für MIL-100Al.[3] Die MIL-Netzwerke bleiben über viele Adsorptions- und Desorptionszyklen wasserstabil.

MIL-101Cr (Abbildung 4) entpuppte sich als ideales Material für Wärmetransformationen und ist eines der vielversprechendsten MOF-Materialien für die Adsorptionskühlung.[4,13] Es kann mehr Wasser als sein eigenes Gewicht adsorbieren. Ursache ist die Käfigstruktur dieser zeolithartigen Verbindung mit Poren- und Hohlräumen, die sich entlang aller drei Raumrichtungen durch den Kristall ziehen: Ligand und dreikernige Chrom(III)-Cluster-Baueinheit mit Carboxylatbrücken des Benzol-1,4-dicarboxylat-Liganden (BDC^{2-}) bauen in dem zeolithartigen MIL-101Cr-Netzwerk $Cr_3O(F,OH)(H_2O)_2(BDC)_3$ mesoporöse Käfige mit 29 Å und 34 Å Durchmesser auf, so dass eine innere Oberfläche von bis zu 4000 $m^2 \cdot g^{-1}$ entsteht.[15]

Auch MIL-100(Cr, Al, Fe) sind Kandidaten für thermische Adsorptionskühler und -wärmepumpen.[3,9,14] Sie bestehen aus dreikernigen Metall(III)clusterbaueinheiten mit verbrückenden BTC^{3-}-Liganden, welche die isostrukturellen Netzwerke $[M_3O(F,OH)(H_2O)_2(BTC)]_2$ (M = Cr, Al, Fe) aufbauen.

Diese MIL-100-Materialien haben Mesoporen mit 25 und 29 Å Durchmesser, die durch 5,5 und 8,6 Å große Fenster verbunden sind. Die inneren Oberflächen betragen 1500 bis 2000 $m^2 \cdot g^{-1}$.[16] Die Adsorption und Desorption von 0,5 bis 0,75 g Wasserdampf erfolgte bei 25 °C per Gramm MIL-100 bei relativ kleinen Drücken von $p/p_0 < 0{,}4$ mit kleiner Hysterese. Die Materialien zeigen auch eine sehr gute Zyklenstabilität.

Bereitgestellt von | Heinrich Heine Universitaets und Landesbibliothek Duesseldorf
Angemeldet | 134.99.76.130
Heruntergeladen am | 16.05.13 08:12

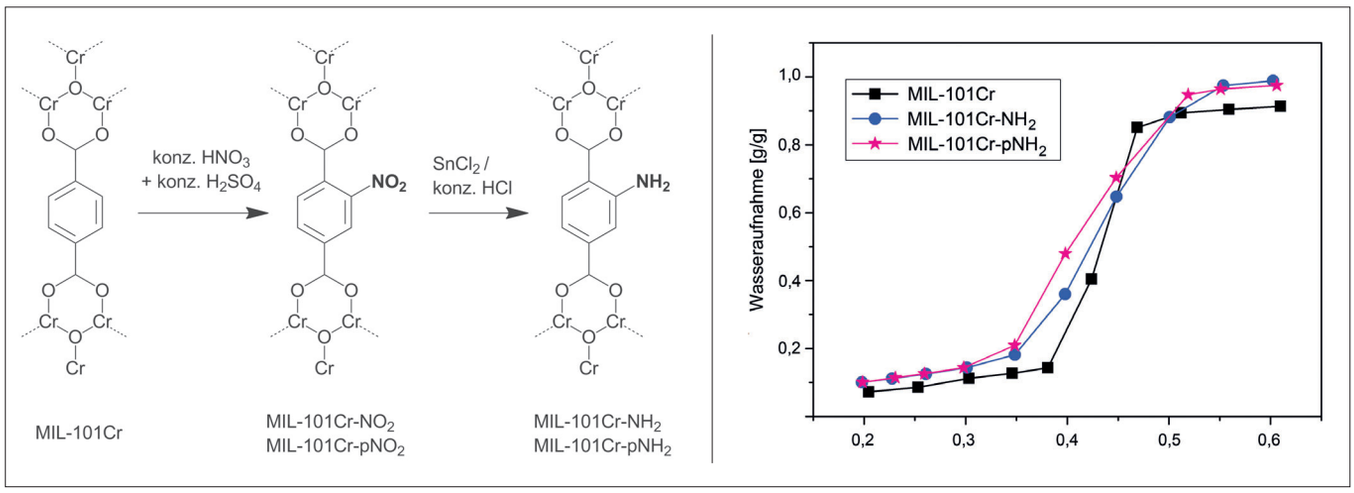

Abb. 5. Links: Postsynthetische Modifizierung von MIL-101Cr zu MIL-101Cr-(p)NO_2 und MIL-101Cr-(p)NH_2 (p = partiell).[17-19]
Rechts: Die hydrophileren aminfunktionalisierten MIL-101Cr-Materialien nehmen bereits ab $p/p_0 \approx 0{,}35$ gut Wasser auf.

Nachträglich veränderbar

◆ In MIL-101Cr lassen sich nach seiner Bildung, also postsynthetisch, noch Amino-, Nitro- und andere Gruppen am Benzolkern des Brückenliganden anbringen (Abbildung 5).[17,18] So lässt sich MIL-101Cr zu MIL-101Cr-(p)NO_2 und MIL-101Cr-(p)NH_2 (p = partiell) modifizieren. Die partiell funktionalisierten Materialien enthalten etwa 78 Molprozent nitro- oder aminosubstituierte Brückenliganden.

Mit hydrophilen funktionellen Gruppen verschiebt sich die Wasseraufnahme zu niedrigeren Relativdrücken p/p_0.[18] Aminfunktionalisiertes MIL-101Cr nimmt so viel Wasser auf wie die Ausgangsverbindung und ist gleichzeitig über mindestens 40 Sorptionszyklen wasserstabil.[19]

Christoph Janiak ist Professor an der Universität Düsseldorf. Seine Forschungsinteressen sind poröse Koordinationspolymere/MOFs, Metall-Nanopartikel, supramolekulare Systeme und Katalyse. Er ist Co-Autor von Lehrbüchern. janiak@uni-duesseldorf.de

Stefan Henninger promovierte im Jahr 2007 am Freiburger Materialforschungszentrum über Computersimulationen zu Adsorbenzien für Wärmetransformationsanwendungen. Seit 2009 ist er Gruppenleiter am Fraunhofer ISE in Freiburg und entwickelt neue Sorptionsmaterialien.
stefan.henninger@ise.fraunhofer.de

Literatur

1) *a) S. K. Henninger, F. P. Schmidt, H.-M. Henning,* Appl. Therm. Eng. *2010,* 30, *1692; b) E.-P. Ng, S. Mintova,* Micropor. Mesopor. Mater. *2008,* 114, *1; c) Yu. I. Aristov,* Int. J. Heat Mass Transfer *2008,* 51, *4966; d) H.-M. Henning,* Appl. Therm. Eng. *2007,* 27, *1734.*
2) *a) C. Janiak, J. K. Vieth,* New. J. Chem. *2010,* 34, *2366; b) S. Kaskel,* Nachr. Chem. *2005,* 53, *394.*
3) *F. Jeremias, A. Khutia, S. K. Henninger, C. Janiak,* J. Mater. Chem. *2012,* 22, *10148.*
4) *S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, C. Janiak,* Eur. J. Inorg. Chem. *2012, 2625.*
5) *Yu. I. Aristov,* Appl. Therm. Eng. *2013,* 50, *1610.*
6) *S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, P. Schossig, H.-M. Henning,* Energy Procedia *2012,* 30, *279.*
7) *a) J. R. Long, O. M. Yaghi,* Chem. Soc. Rev. *2009,* 38, *1213; b) K. Biradha, M. J. Zaworotko,* New. J. Chem. *2010,* 34, *2353; c) S. Kitagawa, S. Natarajan,* Eur. J. Inorg. Chem. *2010, 3685; d) H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi,* Chem. Rev. *2012,* 112, *673.*
8) *J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak et al.,* J. Am. Chem. Soc. *2009,* 131, *15834.*
9) *P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska et al.,* Micropor. Mesopor. Mater. *2009,* 120, *325.*
10) *E. Biemmi, A. Darga, N. Stock, T. Bein,* Micropor. Mesopor. Mater. *2008,* 114, *380.*
11) *a) G. Férey, C. Serre,* Chem. Soc. Rev. *2009,* 38, *1380; b) G. Férey,* Dalton Trans. *2009, 4400; c) G. Férey,* Chem. Soc. Rev. *2008,* 37, *191.*
12) *a) S. K. Henninger, H. A. Habib, C. Janiak,* J. Am. Chem. Soc. *2009,* 131, *2776; b) H. A. Habib, J. Sanchiz, C. Janiak,* Dalton Trans. *2008, 1734.*
13) *J. Ehrenmann, S. K. Henninger, C. Janiak,* Eur. J. Inorg. Chem. *2011, 471.*
14) *G. Akiyama, R. Matsuda, S. Kitagawa,* Chem. Lett. *2010,* 39, *360.*
15) *G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre et al.,* Science *2005,* 309, *2040.*
16) *a) C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau et al.,* Chem. Mater. *2009,* 21, *5695; b) P. Horcajada, S. Surblé, C. Serre et al.,* Chem. Commun. *2007, 2820; c) G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks et al.,* Angew. Chem. *2004,* 116, *6456.*
17) *S. Bernt, V. Guillerm, C. Serre, N. Stock,* Chem. Commun. *2011,* 47, *2838.*
18) *G. Akiyama, R. Matsuda, H. Sato et al.,* Micropor. Mesopor. Mater. *2012,* 157, *89.*
19) *A. Khutia, H. U. Rammelberg, T. Schmidt, S. Henninger, C. Janiak,* Chem. Mater. *2013,* 25, *790. DOI: 10.1021/cm304055k*

Bereitgestellt von | Heinrich Heine Universitaets und Landesbibliothek Düsseldorf
Angemeldet | 134.99.76.130
Heruntergeladen am | 16.05.13 08:12