

materials

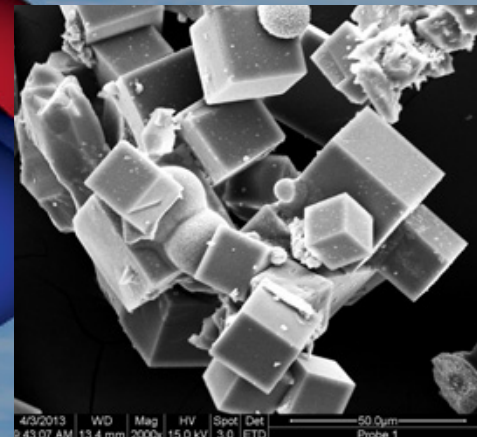
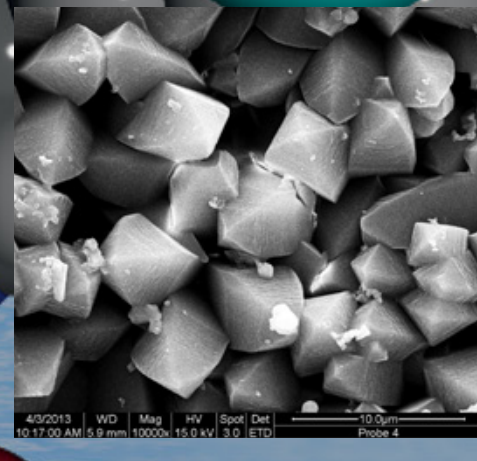
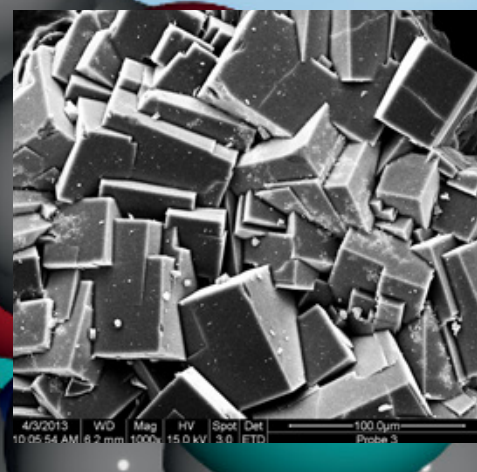
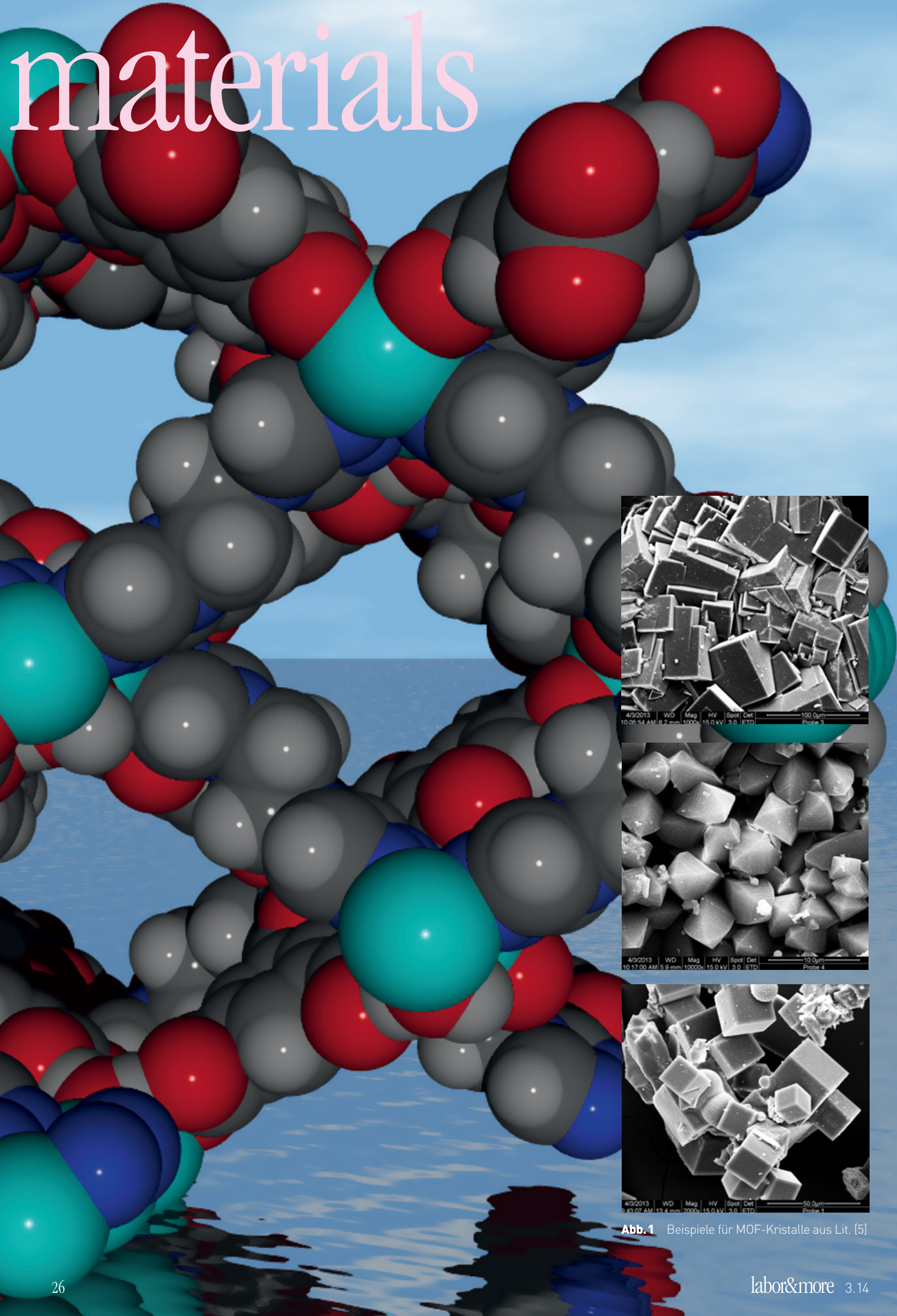


Abb. 1 Beispiele für MOF-Kristalle aus Lit. [5]

MOFs and more

oder wie mit porösen Materialien
Kälte und Wärme erzeugt werden können

Prof. Dr. Christoph Janiak ¹⁾ und
Dr. Stefan K. Henninger ²⁾

¹⁾ Institut für Anorganische Chemie und
Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf, ²⁾ Fraunhofer-Institut für Solare
Energiesysteme ISE, Abt. Thermisch aktive
Materialien und solare Kühlung

Metallorganische Netzwerke (metal-organic frameworks, MOFs) haben während der letzten Jahre weltweit eine sehr große Aufmerksamkeit auf sich gezogen [1–4]. Ursache ist ihre Porosität mit einer großen Innenoberfläche sowie einstellbaren Porengrößen und -formen. MOFs sind kristalline Metall-Ligand-Verbindungen (Abb. 1) mit dreidimensionaler poröser Gitter- oder Netzwerkstruktur durch Verknüpfung der Metallatome oder Metallcluster über die organischen Brückenliganden (Abb. 2).

Von MOFs werden viel versprechende Anwendungen erwartet, darunter Gasadsorption, -speicherung und -trennung von z. B. Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan [6–9], kontrollierte und zeitverzögerte pharmazeutische Wirkstoffanlieferung im Körper [10], heterogene Katalyse [11] und in jüngerer Zeit Wassersorption für Wärmetransformationsprozesse [12,13].

MOFs versus bekannte poröse Materialien

Verglichen mit anderen Sorptionsmaterialien wie Aktivkohlen, Silica-Gelen oder Zeolithen können die Sorptionseigenschaften von MOFs über die organischen Liganden besser maßgeschneidert werden. Die Liganden können aufgrund der chemischen Robustheit von MOFs sogar nach erfolgter MOF-Netzwerk-Synthese noch über organisch-chemische Reaktionen (Substitutionen, Additionen) verändert werden. Dafür wurde bei MOFs der Begriff „post-synthetische Modifizierung“ geprägt [14]. Zeolithe und Silica-Gele haben vereinfacht nur die SiO₄- und AlO₄-Baugruppen,

materials

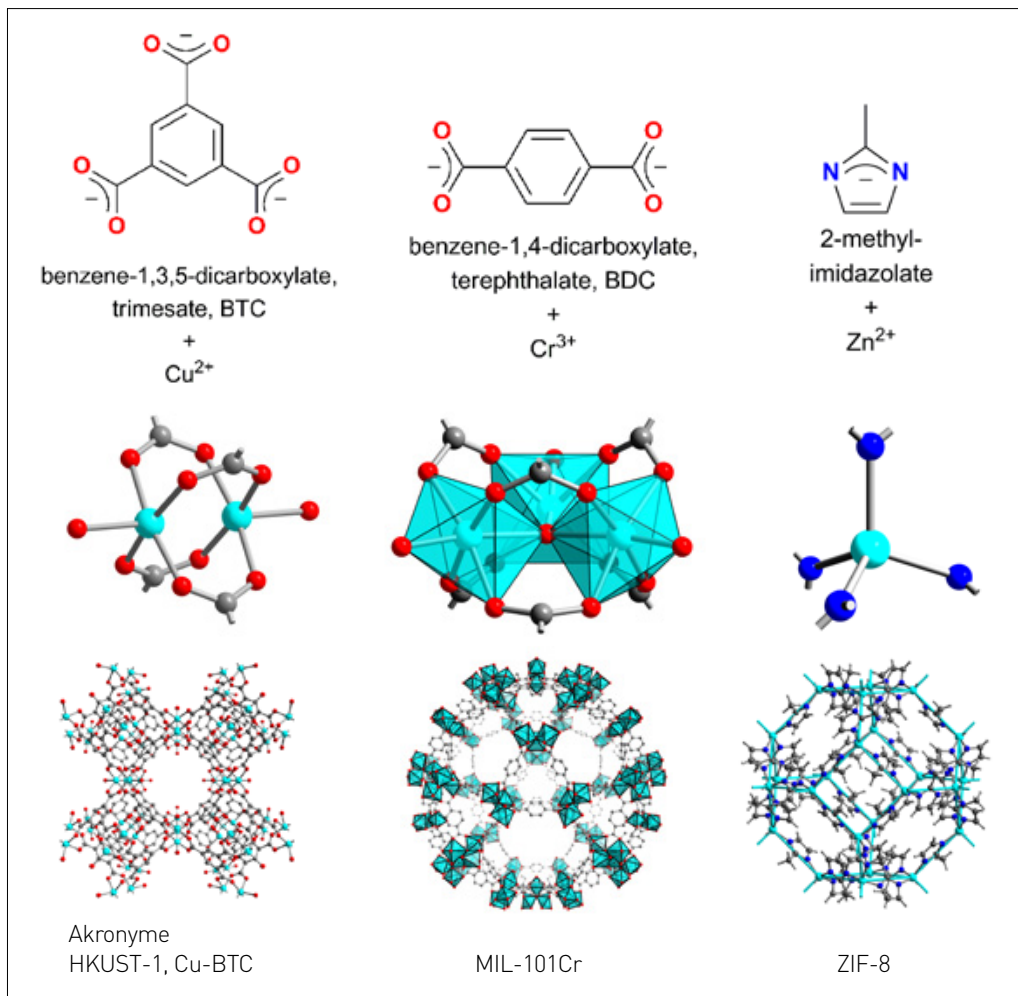


Abb.2 Typische Brückenliganden und Beispiele für „Metallknoten“ in MOFs. Die „Metallknoten“ werden als Metallcluster auch „sekundäre Baueinheiten“ genannt. Von den MOFs sind Ausschnitte aus dem Kristallgitter gezeigt. Für ZIF-8 ist die Sodalith-Käfigstruktur durch hellblaue Hilfslinien hervorgehoben. Für MOFs hat sich anstelle von wenig aussagekräftigen Summenformeln eine Nomenklatur über Akronyme eingebürgert. Die Akronyme stehen oft für die Orte der Forschungsinstitute oder für Ligandengruppen; z.B. HKUST = Hong Kong University of Science and Technology, MIL = Materials of Institute Lavoisier, ZIF = zeolitic imidazolate framework.

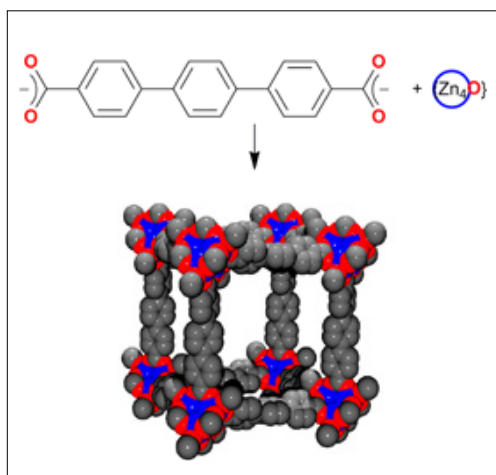


Abb.3 Terphenyl-dicarboxylat und tetranukleare $\text{Zn}_4\text{-oxid}$ -Baueinheiten von MOF-16 und Ausschnitt aus der raumerfüllenden Kristallpackung. Die Abstände zwischen den $\{\text{Zn}_4\text{O}\}$ -Knoten (blau) sind 21.5Å. Nicht gezeigt sind die Wasserstoffatome an den Phenylgruppen.



Abb.5 Kommerziell erhältliche, thermisch angetriebene Kältemaschine auf Zeolith-Basis der Firma Invensor.

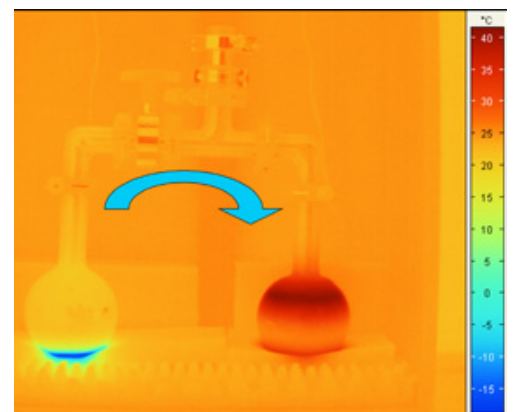
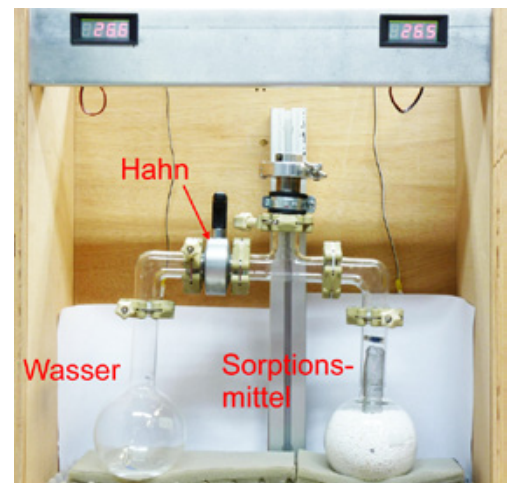


Abb.4 Ein einfacher Versuchsaufbau illustriert, wie die Verdampfung von Wasser nützliche Kälte erzeugt. Das Wasser verdampft nach Öffnen des Hahnes von links in den rechten Kolben, wo es von einem leeren, porösen Sorptionsmaterial aufgenommen wird. Rechts: Infrarotaufnahme wenige Minuten nach Öffnen des Hahns. Im Wasserkolben fällt die Temperatur auf ca. -5°C mit Bildung von Eis; im Sorptionsmaterial steigt sie auf ca. 40°C [12].

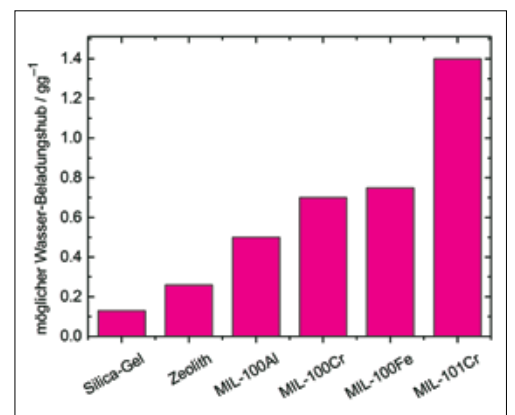


Abb.6 Vergleich von typischen Wasseraufnahmekapazitäten als Beladungshub (in g Wasser/g trockenes Sorptionsmaterial) innerhalb eines Adsorptions-Desorptionszyklus für poröse Materialien und MOFs vom MIL-Typ [21]. Die Wasserstabilität der MIL-Netzwerke wurde über eine große Zahl von Adsorptions- und Desorptionszyklen bestätigt.

die über Ecken zu Netzwerken verknüpft werden. Eine Modifikation dieser Baugruppen ist nur in engen Grenzen möglich. Dagegen steht für die MOF-Liganden die Vielfalt der organischen Chemie zur Verfügung.

MOFs sind Rekordhalter im Hinblick auf die Größe von inneren Oberflächen. Ein Vorteil von MOFs gegenüber amorphen Sorptionsmaterialien wie Aktivkohle oder Silica-Gel ist deren perfekt identische Porengröße über die gesamte Netzwerkstruktur. Dagegen sind Aktivkohlen und Silica-Gele amorphe Materialien, sodass deren Mikrostruktur nicht genau bekannt ist.

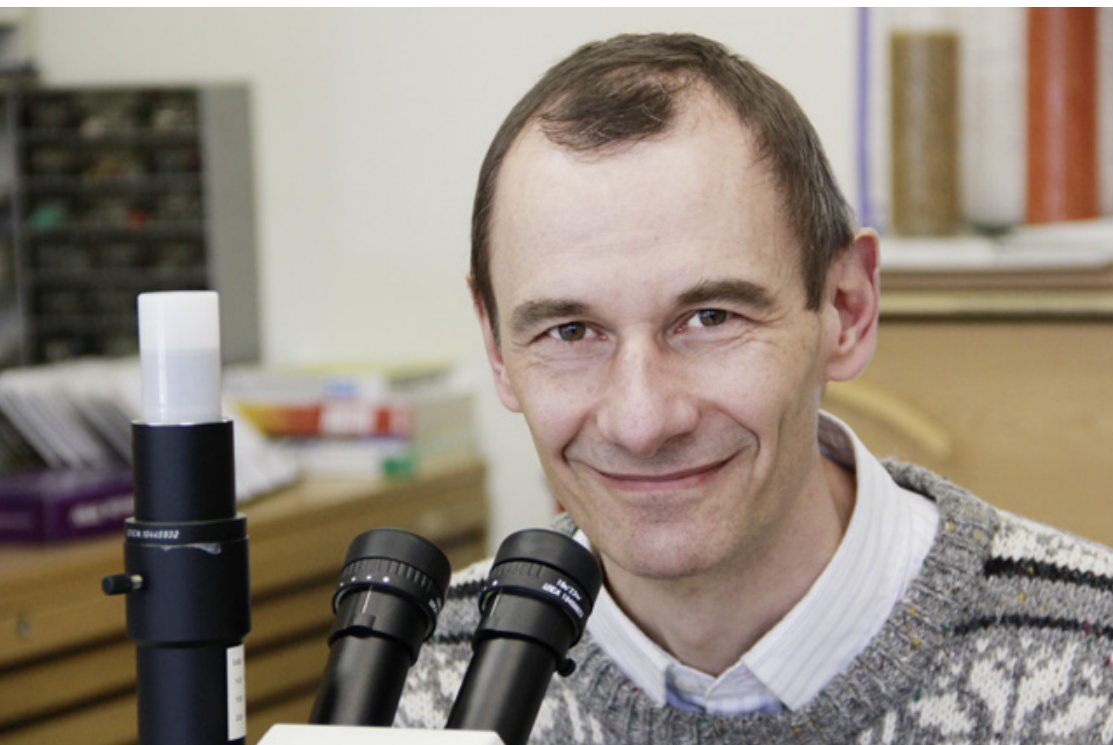
MOFs sind nicht direkt aus der Synthese heraus porös. Die Poren sind zunächst mit Lösungsmittel- oder überschüssigen Ligandenmolekülen gefüllt. Diese werden durch Waschprozesse und im Vakuum entfernt; das MOF wird dadurch „aktiviert“ und die Mikroporen werden nutzbar. Innere Oberflächen von MOFs liegen typischerweise zwischen 1.000–4.000 m²/g, aber auch Werte über 6.000 m²/g sind berichtet worden (MIL-210 or NU-100) [15]. Demgegenüber liegen die inneren Oberflächen von Zeolithen und Silica-Gelen bei 1.000 m²/g und darunter. Die Porenöffnungen oder Kanaldurchmesser in MOFs reichen von 0,3 bis 3,4 nm, mit Porenvolumen bis zu 1,5–2 cm³/g. Der in Abbildung 3 gezeigte Gitterausschnitt von MOF-16 hat eine Rekord-Porösität von 91 % leerem Raum in Abwesenheit von Gastmolekülen [16].

Wasseraufnahme zur Wärmeumwandlung

Ein Hindernis auf dem Weg zur breiteren Anwendung von MOFs war lange Zeit ihre nicht ausreichende hydrothermale Stabilität. Inzwischen kennt man aber MOFs, die gegenüber einem längeren Kontakt mit Wasser stabil sind und dass nicht nur aufgrund einer hohen Hydrophobie (wie bei ZIF-8). Damit hat sich für mikroporöse, wasserstabile MOFs eine mögliche Anwendung in Adsorptionskühlern und Adsorptionswärmepumpen eröffnet. Physikalische Adsorptions- und Desorptionsprozesse an inneren Oberflächen von hochporösen Materialien lassen sich für die Umwandlung von Wärme in Wärmetransformationsprozessen einsetzen [17]. Ein einfacher Aufbau veranschaulicht den Arbeitszyklus (Abb. 4), bei dem aus der Verdampfung des Wassers durch die Aufnahme in das Sorptionsmaterial Kälte entsteht, die für Kühlprozesse genutzt werden kann. Ziel ist die Entwässerung und damit die Regeneration des Sorptionsmittels mit solarthermischer Energie. Aus der Umkehrung der Wasseraufnahme und Entwässerung im Minutentakt kann so eine Klimaanlage aufgebaut werden, die aus Sonnenwärme Kälte erzeugt und daher sehr viel stromsparender arbeiten kann als herkömmliche, mit Kompressoren betriebene Klimaanlagen [13].

Bisher werden die anorganischen Materialien Silica-Gele und Zeolithe bereits in kommerziellen Adsorptionskühlern und Adsorptionswärmepumpen verwendet (Abb. 5).

Zeolithe nehmen bei geringer Luftfeuchtigkeit bereits gut Wasser bis zu einer Menge von 0,26 g Wasser pro Gramm Zeolith (0,26 g/g) auf (Abb. 6), benötigen aber auch eine hohe Temperatur von über 200 °C für die Entwässerung. Silica-Gele binden Wasser weniger gut als Zeolithe und brauchen auch nur ca. 100 °C für die Regeneration. Allerdings haben Silica-Gele in dem relevanten Dampfdruckbereich mit 0,13 g/g nur eine geringe Wasseraufnahmekapazität (Abb. 6). Ein Sorptionsmaterial für thermische Adsorptionskühler und Adsorptionswärmepumpen sollte eine hohe Wasseraufnahmekapazität bei niedriger bis zu einer mittleren relativen Luftfeuchtigkeit (5–35%) haben, den Wasserdampf unter 80 °C wieder abgeben und mindestens einen Beladungshub von 0,3 g/g aufweisen [13,18].



Christoph Janiak, Jg. 1961, studierte Chemie an der Technischen Universität Berlin und an der University of Oklahoma in Norman, USA. Nach Postdoktorat an der Cornell University in Ithaca und im Kunststofflabor der BASF AG in Ludwigshafen erfolgte 1995 die Habilitation für anorganische Chemie an der TU Berlin. Von 1998-2010 war er Professor für anorganische und analytische Chemie in Freiburg, seit 2010 ist er Lehrstuhlinhaber an der Universität Düsseldorf. Seine Forschungsinteressen sind poröse Koordinationspolymere/MOFs, Metallnanopartikel, supramolekulare Systeme und Katalyse. Er ist Co-Autor mehrerer Lehrbücher.



Stefan Henninger, Jg. 1975, studierte Physik an der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg und promovierte 2007 am Freiburger Materialforschungszentrum über die großkanonische Monte Carlo-Simulation der Wasseradsorption an porösen Adsorbentien für Wärmetransformationsanwendungen. Seit 2009 ist er Gruppenleiter am Fraunhofer ISE für die Entwicklung neuer Sorptionsmaterialien.

Die Gruppe um Prof. Gerard Férey vom Institut Lavoisier an der Universität Versailles hat mit hydrothermal synthetisierten MOFs, die als MILs bezeichnet werden (MIL=Materials of Institute Lavoisier), hochporöse, wasserstabile MOF-Materialien hergestellt [19]. MIL-Materialien können deutlich mehr Wasser als Zeolithe aufnehmen (Abb. 6) [12,13,20,21,22].

Das zeolithartige, aber anorganisch-organische Hybridmaterial MIL-101 (Abb. 1, Mitte) kann mehr als sein eigenes Gewicht an Wasser adsorbieren (Abb. 6) [12,13,22,23]. Gleichzeitig ist das hochporöse Material MIL-101 gegenüber Wasser und Wärme lange Zeit stabil.

Weitere Untersuchungen

MOFs können mit ihrer hohen Wasseraufnahmekapazität die bisherigen anorganischen Sorptionsmaterialien für Wärmetransformationen maßgeblich erweitern. Das Wasseraufnahmeverhalten kann bei MOFs durch die hydrophile Natur des organischen Brückenliganden gesteuert werden. Auf dem Weg zur Anwendungsreife sind noch weitere Optimierungen zur Kinetik der Wassersorption und der Nachweis der hydro-

thermalen Stabilität für über 100.000 Ad- und Desorptionszyklen notwendig. Anstelle von Wasser sind auch Alkohole als Arbeitsflüssigkeiten möglich, womit sich das Spektrum der einsetzbaren MOFs noch erweitern lässt. Einige MOFs werden heute schon industriell hergestellt (z. B. von der BASF und unter den Namen Basolite® vertrieben). Eine aktuelle Herausforderung ist noch das Verarbeiten von MOFs zu Formkörpern und das Aufbringen von MOFs auf Oberflächen. Mit Lösung dieser Herausforderungen lassen sich Wärme- und Massentransfer noch verbessern, womit MOFs gesuchte neue Materialien für zahlreiche zukünftige Aufgaben in Wärmetransformation und -speicherung, aber auch Katalyse, Gastrennung und -speicherung sein werden.

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie für die Förderung ihrer Arbeiten (Förderkennzeichen: 0327851).

→ janiak@uni-duesseldorf.de
 → stefan.henninger@ise.fraunhofer.de

Literatur

- [1] Janiak, C. & Vieth, J.K. (2010) *New. J. Chem.* 34, 2366–2388
- [2] Long, J.R. & Yaghi, O.M. (2009) *Chem. Soc. Rev.* 38, 1213–1214, Einleitung zu MOF-Sonderheft
- [3] Zhou, H.C. et al. (2012) *Chem. Rev.* 112, 673–674, Einleitung zu MOF-Sonderheft
- [4] Biradba, K. & Zavorotko, M.J. (2010) *New. J. Chem.* 34, 2353–2356, Einleitung zu MOF-Sonderheft
- [5] Heering, C. et al. (2013) *CrystEngComm* 15, 9757–9768
- [6] Murray, L.J. et al. (2009) *Chem. Soc. Rev.* 38, 1294–1314
- [7] Li, J.R. et al. (2009) *Chem. Soc. Rev.* 38, 1477–1504
- [8] Düren, T. (2009) *Chem. Soc. Rev.* 38, 1237–1247
- [9] Fischer, M. et al. (2010) *Nachr. Chemie* 58, 1003–1007
- [10] Horcajada, P. et al. (2012) *Chem. Rev.* 112, 1232–1268
- [11] Lee, J. et al. (2009) *Chem. Soc. Rev.* 38, 1450–1459
- [12] Janiak, C. & Henninger, S.K. (2013) *Chimia* 67, 419–424
- [13] Henninger, S.K. (2012) *Eur. J. Inorg. Chem.* 2625–2634
- [14] Coben, S. (2010) *Chem. Sci.* 1, 32–36
- [15] Farha, O.K. et al. (2010) *Nature Chemistry* 2, 944–948
- [16] Eddaoudi, M. et al. (2002) *Science* 295, 469–472
- [17] Henninger, S.K. et al. (2010) *Appl. Therm. Eng.* 30, 1692–1702
- [18] Henninger, S.K. et al. (2012) *Energy Procedia* 30, 279–288
- [19] Férey, G. (2009) *Dalton Trans.* 4400–4415
- [20] Akiyama, G. et al. (2010) *Chem. Lett.* 39, 360–361
- [21] Jeremias, F. et al. (2012) *J. Mater. Chem.* 22, 10148–10151
- [22] Janiak, C. & Henninger, S.K. (2013) *Nachr. Chemie* 61, 520–523
- [23] Ebnemann, J. et al. (2011) *Eur. J. Inorg. Chem.* 471–474