

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

# Beiträge zur Reaktivgasspeicherung in metallorganischen Gerüstverbindungen

Thomas Altenburg

aus

München

2018

## **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff von der Fakultät für Chemie und Pharmazie vertreten.

## **Eidesstattliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde in der Zeit vom Januar 2011 bis März 2015 am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie eigenständig angefertigt und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 02.07.2018

Thomas Altenburg

Dissertation eingereicht: 29.03.2018

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

Datum der mündlichen Prüfung: 05.06.2018

---

## Zusammenfassung

Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs, *engl.: metal organic framework*) bilden eine neue und sehr vielfältige Stoffklasse, vor allem was Gasspeicherung, Gastrennung, Katalyse, Sensorik sowie angrenzende Themenbereiche betrifft. In Kombination mit Reaktivgasen wie z. B. NO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> etc., die eine erhöhte Reaktivität bei Standardbedingungen gegenüber Stoffen aufweisen, mit denen sie in Kontakt kommen, stellen MOFs eine interessante Alternative bzw. Ergänzung zu bekannten Materialien wie Aktivkohle, Zeolithe oder sonstige Adsorbern dar.

Zunächst stellt sich bei solch aggressiven Gasen die Frage nach der Stabilität der MOFs, was mittels einer Versuchsanlage überprüft wurde. Als Ausgangsmaterialien kamen allgemein stabile und in größeren Mengen verfügbare MOF-Substanzen zum Einsatz wie die kommerziell erhältlichen MOFs Al-BDC (Aluminium mit 1,4-Benzoldicarbonsäure-Linker), Cu-BTC (Kupfer mit 1,3,5-Benzoltricarbonsäure-Linker), UiO-66 (Zirkon mit 1,4-Benzoldicarbonsäure-Linker) und ZIF-8 (Zink mit 2-Methylimidazol-Linker). Zusätzlich wurde noch die Reihe der MAFs (Metall-Azolat-basierte Gerüststruktur, *engl. metal azolate framework*) untersucht, hier ist Zink als Metall und 2-Methylimidazol und 3-Methyl-1,3,4-triazol als Linker im Verhältnissen von 1:3, 1:1, 3:1 sowie 0:1 eingesetzt.

Diese MOFs wurden auf ihre Stabilität gegenüber NO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> überprüft, wobei sich alle MOFs als instabil gegenüber NO<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub> herausstellten. Gegenüber SO<sub>2</sub> behielten alle MOFs bis auf ZIF-8 ihre Ausgangscharakteristik, wobei ZIF-8 und die Reihe der MAFs keine Langzeitstabilität aufweisen. MAF-7 (Zink mit 3-Methyl-1,3,4-triazol als Linker) ist generell als instabil gegenüber SO<sub>2</sub> zu werten.

Bei der Suche nach kommerziell zugänglichen MOFs stellte sich die Frage, warum diese Anzahl verhältnismäßig limitiert ist. Dies kann erklärt werden, indem man den Aufbau und damit die Synthese der MOFs betrachtet. MOFs bestehen aus Metall-Clustern und organischen Linkern, somit hängt der Endpreis für MOFs von drei Faktoren ab: den eingesetzten Metallen, den Linkern und den Synthese-Kosten. Es wurde anhand von 3-Methyltriazol die Synthese eines Linkers nachvollzogen und dessen Kosten ermittelt, welche sich zu 100 % in den Kosten des fertigen MOFs widerspiegeln.

Zur Quantifizierung der adsorbierten Reaktivgasmenge (Uptake) kam eine volumetrische Adsorptionsanlage zum Einsatz, welche gegenüber Reaktivgasen inert ist. Es wurden Bauteile aus Edelstahl und Teflon verbaut, womit sich eine grösstmögliche Stabilität gegenüber einer Vielzahl von Reaktivgasen ergibt. Die Anlage wurde aufgebaut, mit einer bestehen-

den gravimetrischen Adsorptionsanlage sowie Literaturwerten abgeglichen und in Betrieb genommen. Mit dieser Anlage wurden Reinstoffisothermen von SO<sub>2</sub> an Al-BDC, Cu-BTC, UiO-66 und ZIF-8 gemessen und der maximale Uptake ermittelt. Hierbei hat sich Cu-BTC als das MOF mit dem größten Uptake erwiesen, siehe Abb. 1.

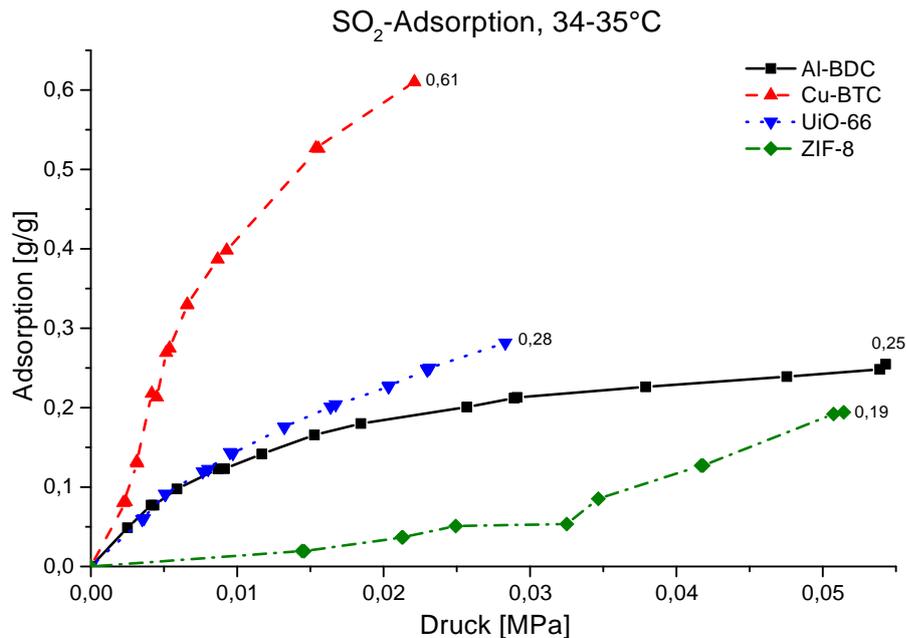


Abbildung 1.: SO<sub>2</sub>-Uptake der vier untersuchten MOFs Al-BDC, Cu-BTC, ZIF-8 und UiO-66 gemessen mit der volumetrischen Anlage.

Nach der Quantifizierung des Uptakes wurde die Menge an Reaktivgas bestimmt, die ein mit Reaktivgas beaufschlagtes MOF wieder desorbiert. Hierzu wurden zwei gängige Messmethoden, welche zumeist in der Polymer-Entwicklung zur Messung von desorbierten gasförmigen Stoffen aus Feststoffen eingesetzt werden, entsprechend abgewandelt: EGA (*engl. evolved gas adsorption*) und TG-MS (thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie). Mit diesen Messmethoden wurde von den vier MOFs mit quantifizierten SO<sub>2</sub>-Uptake ebenfalls die desorbierte Menge an SO<sub>2</sub> quantifiziert und mit der adsorbierten Menge gemessen mit der volumetrischen Anlage verglichen. Bei den EGA-Untersuchungen zeigte ZIF-8 die größte desorbierte SO<sub>2</sub>-Menge, während bei den TG-MS-Untersuchungen Cu-BTC wiederum die größte desorbierte Menge an SO<sub>2</sub> desorbierte.

Eine Reaktivgasspeicherung in einer Substanz der MOF-Klasse stellt zusätzlich einen positiven Mehrwert dar, wenn das MOF mehrfach verwendet werden kann. Also sollte das MOF auch einen mehrfachen Zyklus an Adsorptions- und Desorptionsschritten aushal-

---

ten und dabei seine Ausgangscharakteristik behalten. Somit wurde mit dem meist versprechenden MOF Cu-BTC ein Zyklus von fünf Adsorptions-Desorptionsschritten durchgeführt, wobei keine Veränderung der Charakteristika der Ausgangssubstanz festgestellt wurde.

Diese Ergebnisse stellen eine vielversprechende Ausgangslage für weitere Untersuchungen in Richtung Anwendung dar, mit deren Hilfe ein Demonstrator aufgebaut werden könnte, der das eingebaute MOF vollautomatisch regeneriert, nachdem es seine maximale Kapazität an adsorbierten Gas aufgenommen hat.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. MOFs - neuartige Gerüstverbindungen</b>	<b>3</b>
1.1. Aufbau von MOFs . . . . .	4
1.2. Herstellung von MOFs . . . . .	9
1.3. Analytik von MOFs . . . . .	14
1.3.1. Oberflächen- und Adsorptionsmessung . . . . .	14
1.3.2. Röntgendiffraktometrie an Pulvern . . . . .	14
1.4. Anwendung von MOFs . . . . .	16
1.4.1. Katalyse . . . . .	16
1.4.2. Gastrennung . . . . .	18
1.4.3. Postsynthetische Modifikation . . . . .	18
1.4.4. Weitere Anwendungsbereiche . . . . .	19
1.5. Konzept der Gasspeicherung . . . . .	20
1.5.1. MOFs als Matrix zur Gasspeicherung . . . . .	21
1.5.2. Nutzen bei der Gasspeicherung . . . . .	23
<b>2. Reaktivgase</b>	<b>27</b>
2.1. Definition Reaktivgas . . . . .	27
2.2. Mögliche Anwendungen von MOFs in Kombination mit Reaktivgasen . . . . .	29
2.2.1. Point-of-use-Anwendung . . . . .	30
2.2.2. Einsatz in Atemschutzmasken . . . . .	30
2.2.3. Air Purification . . . . .	32
2.2.4. Sensorik . . . . .	32
2.3. Motivation . . . . .	33
2.4. Auswahl von MOFs . . . . .	34
2.4.1. Kriterien der Auswahl . . . . .	34
2.4.2. MOFs für diese Arbeit . . . . .	35

<b>3. Synthesearbeiten</b>	<b>37</b>
3.1. Vergleich von verschiedenen Synthesewegen anhand von ZIF-8 . . . . .	37
3.1.1. Open Vessel . . . . .	38
3.1.2. Solvothermal . . . . .	38
3.1.3. Analytik . . . . .	39
3.2. Synthese von ZIF-8 Analogen MOFs und deren Linkern . . . . .	42
3.2.1. Linker-Synthese . . . . .	42
3.2.1.1. Kosten der Linker-Synthese . . . . .	43
3.2.2. Synthese von ZIF-8-analogen MAFs . . . . .	47
3.3. Inertisierung der MOF-Strukturen . . . . .	49
3.4. Analytik der eingesetzten MOFs . . . . .	53
<b>4. Stabilitätsüberprüfung an der Labor-Anlage</b>	<b>55</b>
4.1. Durchführung der Stabilitätsprüfung . . . . .	55
4.2. Begasung der MOFs mit NO <sub>2</sub> . . . . .	60
4.3. Begasung der MOFs mit Cl <sub>2</sub> . . . . .	62
4.4. Begasung der MOFs mit SO <sub>2</sub> . . . . .	65
<b>5. Adsorption</b>	<b>71</b>
5.1. Allgemeines über die Adsorption . . . . .	71
5.1.1. Vorteile der adsorptiven Gasspeicherung gegenüber der Druckgasspei- cherung . . . . .	71
5.1.2. Theorie zur Oberflächenbestimmung eines Stoffes . . . . .	72
5.1.2.1. Langmuir-Theorie . . . . .	72
5.1.2.2. BET-Theorie . . . . .	73
5.1.2.3. Adsorptionsisothermen . . . . .	74
5.2. Die Magnetschwebewaage . . . . .	77
5.2.1. Theorie der Messungen mit der Magnetschwebewaage . . . . .	79
5.2.2. Durchführung einer Messung auf der Magnetschwebewaage . . . . .	83
5.2.3. Spezifikationen der Magnetschwebewaage . . . . .	85
5.2.4. Adsorptionsergebnisse . . . . .	87
5.3. Die volumetrische Anlage . . . . .	92
5.3.1. Allgemeines zur volumetrischen Anlage . . . . .	92
5.3.2. Theorie der volumetrischen Messungen . . . . .	96
5.3.2.1. Bestimmung der Volumina der Gasvorlage und des Pro- beraumes . . . . .	96

---

5.3.2.2.	Berechnung der adsorbierten Masse . . . . .	98
5.3.2.3.	Abgleich der Anlage . . . . .	99
5.3.2.4.	Kalibrierung des Ofens . . . . .	100
5.3.2.5.	Verwendete Software und Auswertung . . . . .	101
5.3.2.6.	Leermessungen . . . . .	102
5.3.2.7.	Probenvorbereitung . . . . .	103
5.3.2.8.	Vergleich mit Literaturwerten . . . . .	104
5.3.3.	Adsorptionsergebnisse . . . . .	106
<b>6.</b>	<b>Zyklische SO<sub>2</sub>-Adsorption an Cu-BTC</b>	<b>111</b>
<b>7.</b>	<b>Desorptionsmessungen</b>	<b>115</b>
7.1.	Desorptionsmessungen mittels EGA . . . . .	116
7.1.1.	Ablauf der Messung . . . . .	117
7.1.2.	Kalibrierung der IR-Zelle . . . . .	118
7.1.3.	Desorptionsergebnisse . . . . .	119
7.2.	Desorptionsmessungen mittels TG-MS . . . . .	124
<b>8.</b>	<b>Ergebniszusammenfassung und Ausblick</b>	<b>127</b>
8.1.	Zusammenfassung . . . . .	127
8.2.	Ausblick . . . . .	130
<b>A.</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>133</b>
A.1.	Analytisches Equipment . . . . .	133
A.2.	Synthese von Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (Cu-BTC) . . . . .	134
A.3.	Synthese von Zn(MIM) <sub>2</sub> (ZIF-8) . . . . .	134
A.3.1.	Solvothermal-Synthese . . . . .	134
A.3.2.	Raumtemperatur-Synthese . . . . .	135
A.4.	Synthese von 3-Methyl-1,2,4-triazol (MTZ) . . . . .	136
A.4.1.	Zyklisierung von 1-Acetyl-3-thiosemicarbazid: . . . . .	136
A.4.2.	Entfernen der Thiol-Gruppe . . . . .	137
A.5.	Synthese der Reihe der MAFs . . . . .	137
A.5.1.	Synthese von MAF-47-025 . . . . .	137
A.5.2.	Synthese von MAF-47-05 . . . . .	138
A.5.3.	Synthese von MAF-47-075 . . . . .	138
A.5.4.	Synthese von MAF-7 . . . . .	138
A.6.	Synthese von Zn[F <sub>4</sub> BDC <sub>2</sub> dabco] . . . . .	139

<b>B. Ergänzungen, Abbildungen und Tabellen</b>	<b>143</b>
B.1. Abkürzungsverzeichnis . . . . .	143
B.2. Bauteile und Abbildungen zur volumetrischen Anlage . . . . .	144
B.2.1. Durchführung einer Messung: . . . . .	144
B.2.2. Notfall-Abschaltung: . . . . .	146
B.3. EGA / TG-MS Abbildungen . . . . .	156
<b>C. Tabellenverzeichnis</b>	<b>161</b>
<b>D. Abbildungsverzeichnis</b>	<b>163</b>
<b>E. Literaturverzeichnis</b>	<b>167</b>
<b>F. Publikationen</b>	<b>181</b>

# Beiträge zur Reaktivgasspeicherung in metall-organischen Gerüstverbindungen





# 1. MOFs - neuartige Gerüstverbindungen

Die Substanzklasse der MOFs (metall-organische Gerüstverbindungen, engl. „*metal-organic framework*“) bezeichnet eine spezielle Kombination aus Metallen und organischen Molekülen, welche eine sehr interessante Verbindungsklasse darstellen.

Als erste metallorganische Verbindung wird 1760 das von Louis Claude Cadet zufällig hergestellte Tetramethyldiarsan  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$  gewertet, auch „*Cadet's fuming liquid*“ genannt, welches aufgrund seines Geruchs den Trivialnamen „Kakodyl“, griech. für „stinken“ [1], bekommt.

Weiterhin stellt William Christopher Zeise 1831 den nach ihm benannten Platin-Ethylen-Komplex her [2] und Edward Frankland erforscht 1849 mit Dimethylzink eine Base zur Deprotonierung in der organischen Synthese [3]. Weitere wichtige und von Bedeutung für die organische Synthese sind die von Victor Grignard 1900 entdeckten Verbindungen, sprich Magnesiumorganyle, abgekürzt  $\text{RMgX}$  [4], für die er zusammen mit Paul Sabatier 1912 den Nobelpreis erhielt. [5]

Im industriellen Maßstab wird Titan-tetrachlorid (Ziegler-Natta-Katalysator, [6]), Cobalt- oder Eisen-Katalysatoren im Fischer-Tropsch-Verfahren [7, 8] und andere metallorganischen Komplexe in Verfahren wie der Hydroformylierung eingesetzt. Hier werden Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff als Einsatzstoffe verwendet zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen. Für die Entdeckung der metallorganischen Katalysatoren zur Kunststoffherstellung erhielten Karl Ziegler und Giulio Natta 1963 den Nobelpreis. [9, 10]

Katalytische Eigenschaften sind bei weiteren Übergangsmetallen entdeckt worden, u.a. bei Platin [11], Paladium [12, 13], Ruthenium [14], aber auch Gold kann in bestimmten Verbindungen katalytisch aktiv sein. [15]

Als neueste Verbindungsklasse, die Metalle beinhalten, wurden die metallorganischen Gerüstverbindungen (engl. „*metal-organic framework*“, MOFs) entdeckt [16, 17] und werden seitdem mit immer steigendem Interesse erforscht. Hierbei handelt es sich um Verbindungen aus Metallen und organischen Molekülen, die eine Verbindung der Metalle herstellen

(sog. „Linker“) analog zu Organometallen. Diese Klasse wurde auch von den Zeolithen abgeleitet, da sie sich den regelmäßigen Gitteraufbau teilen, aber im Gegensatz zu den MOFs aus Alumosilikaten bestehen und die allgemeine Formel  $M_{x/n}^{m+} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot z H_2O$  tragen. [18] Es kann auch eine Sub-Klasse der MOFs gebildet werden, die Klasse der ZIFs („zeolitic imidazolate frameworks“), hier wird Zink mit 3-Methylimidazol (MIM) kombiniert, mehr dazu siehe Abschnitt Aufbau von MOFs, S. 9 und in Kap. Vergleich von verschiedenen Synthesewegen anhand von ZIF-8, S. 37. Ebenso kann anstelle des MIM auch 3-Methyl-1,2,4-triazol (MTZ) eingesetzt werden, dann erhält man die Klasse der MAFs (engl. „metal azolate frameworks“), in Kap. Synthese von ZIF-8 Analogen MOFs und deren Linkern, S. 42 wird auf diese Gruppe näher eingegangen.

Bei den MOFs können durch Wahl bestimmter Linker in Kombination mit bestimmten Metallen dreidimensionale Netzwerke aufgespannt werden, welche wiederum Eigenschaften aufweisen, die bei der Kombination Metall und Organik neuartig sind.

Im weiteren Verlauf wird zunächst auf den Aufbau und die Eigenschaften dieser neuartigen Verbindungsklasse eingegangen, deren Synthese wird zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert.

### 1.1. Aufbau von MOFs

Bei den Verbindungen der MOFs handelt es sich um hoch geordnete, kristalline Verbindungen, aufgebaut aus einer Kombination aus Metall-Clustern (engl. „secondary binding unit“, SBU) und organischen Linkern. Die Struktur bildet ein Netz aus, dabei ist der Metall-Cluster eine Art Knoten, welcher mehrere Linker miteinander verbindet.

Durch diesen Aufbau entstehen kristalline, hoch poröse Materialien, welche eine enge Porengrößenverteilung aufweisen, diese reicht von micro- zu mesoporös. Die so erzeugte innere Oberfläche beträgt etwa 2.000 – 14.000 m<sup>2</sup> [19, 20]. Die gebildeten Poren sind meist sphärisch, zylindrisch oder prismenförmig und durch Kanäle oder Fenster miteinander verbunden.

Bei den Linkern unterscheidet man zwischen bidentalen, tri- oder tetradentalen Linkern. Zumeist stellen Carbonyl-Gruppen am Linker die Verbindung zwischen Linker und Cluster dar, es können aber auch die Stickstoff-Heteroatome von Imidazolaten eine Verbindung zum Metall herstellen. Eine Auswahl an Linkern ist in Abb. 1.1 dargestellt, welche zum Teil auch in dieser Arbeit wieder auftauchen werden. Dies sind im Einzelnen: 2-

Methylimidazol (MIM), 3-Methyltriazol (MTZ), Terephthalsäure (1,4-Benzodicarbonsäure, BDC) und Trimesinsäure (1,3,6-Benzotricarbonsäure, BTC).

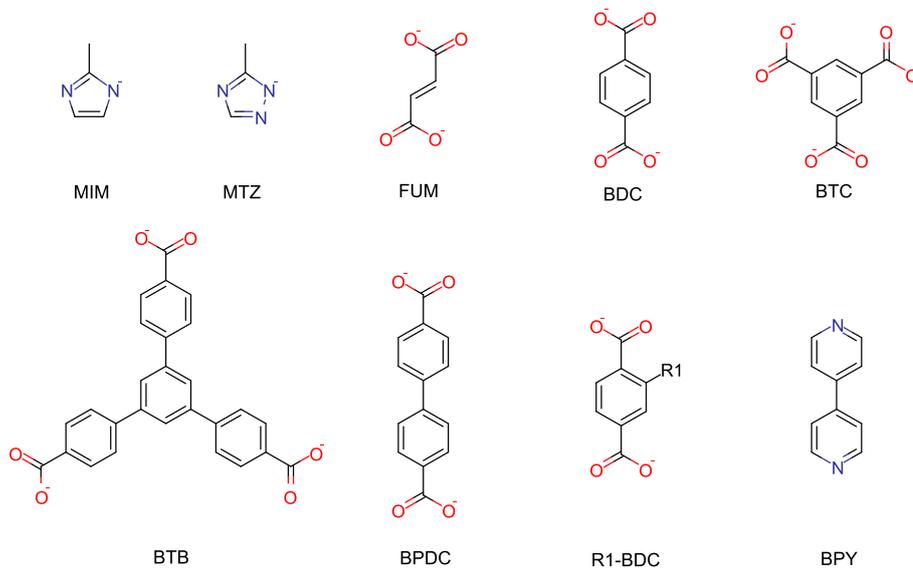


Abbildung 1.1.: Beispiele für Linker in MOFs: MIM: 2-Methylimidazol, MTZ: 3-Methyl-1,2,4-triazol, FUM: Fumarat, BDC: Terephthalsäure (1,4-Benzodicarbonsäure), BTC: Trimesinsäure (1,3,6-Benzotricarbonsäure), BTB: 1,3,5-tris(4-Carboxyphenyl)-benzol, BPDC: Biphenylcarbonsäure, R1-BDC: R1-Terephthalsäure (mit  $R_1 = -OH, -NH_2, -Hal$  etc.), BPY: 4,4'-Bipyridin.

Der organische Linker bildet dabei über funktionelle Gruppen wie Carbonsäuren oder Heteroatome wie Stickstoff die Liganden in dem Metall-Cluster. Der Linker muss mehrere funktionelle Gruppen aufweisen, um mindestens zwei Cluster mit einander verbinden zu können. Auf diese Weise entstehen 0D-, 1D-, 2D- oder 3D-Netzwerke, wie in Abb. 1.2 abgebildet. [21]

Hier besitzt der Knoten jeweils die sog. Schaufelrad-Geometrie, in welcher vier Liganden in einer Ebene rotationssymmetrisch zueinander angeordnet sind. Im Zentrum sitzen senkrecht zu dieser Rotationsachse zwei Metall-Atome (in Abb. 1.2 hellblau), so dass jedes Metall-Atom von je einem Sauerstoff-Atom (rot) einer Carbonsäure-Einheit planar umgeben ist. Die jeweiligen bidentalen Linker sind ebenfalls mit abgebildet.

Als Metalle für die Knoten können Nebengruppen- bzw. Übergangsmetalle eingesetzt werden, wie z.B.  $Cu^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ , Hauptgruppenmetalle wie  $Al^{3+}$  oder  $Mg^{2+}$  oder auch

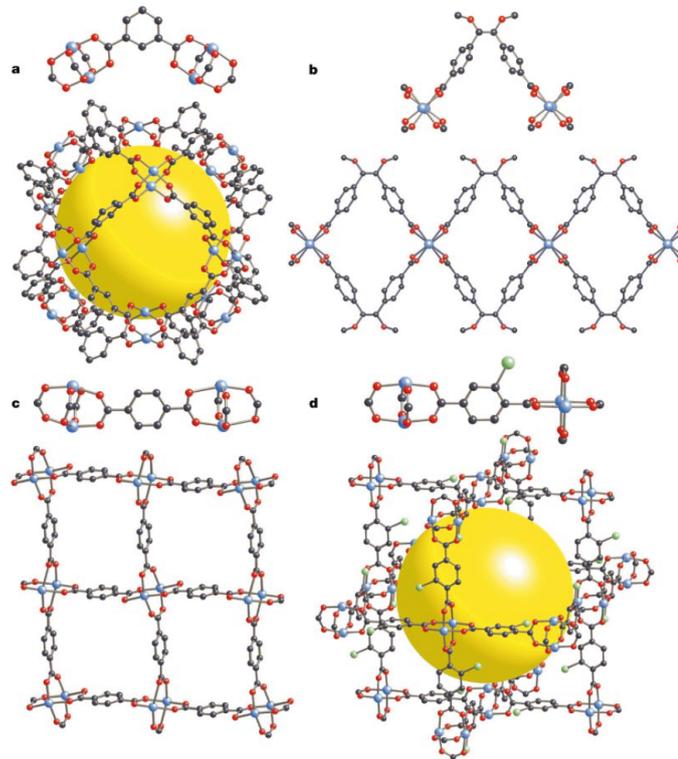


Abbildung 1.2.: Beispiele für (a) 0D-, (b) 1D-, (c) 2D- und (d) 3D-MOFs nach Yaghi. Jedes dargestellte MOF verfügt über die  $[M_2L_4]$ -Schaufelrad-Geometrie, unterschiedlich ist die Linker-Geometrie (jeweils darüber dargestellt): a: Kupfer-Isophthalat (MOP-1), b: Kupfer-Carboxylat (MOF-222), c: Zink-Terephthalat (MOF-2), d: Kupfer-Bromoterephthalat (MOF-101). Gelbe Sphären bei a und d symbolisieren die gebildete Pore (aus [21]).

Lanthanide bzw. Actinoide. Diese bilden tri-, tetra- oder bis zu octanucleare Metall-Cluster aus, in denen sich auch verbrückende Oxido- oder Hydroxid-Anionen befinden können.

In Abb. 1.2 werden sog. 0D-MOFs vorgestellt, wobei sich hier die Frage stellt, ab wann eine solche Verbindung als MOF gewertet wird. Eine mögliche Variante wäre, dass diese streng genommen kein MOF darstellen [22], da jeder Komplex für sich genommen eine Einheit bildet und eine oder mehrere Poren besitzt. Diese Einheit ist nicht mit anderen Einheiten verknüpft, so dass sich streng genommen auch kein „Netzwerk“ bildet. Die einzelnen Komplexe ordnen sich bei der Kristallisation ihren Eigenschaften gemäß an und bilden so ein Kristallgitter. Ebenso verhält es sich bei den 1D-MOFs, die nach dieser Variante streng genommen auch keine MOFs bilden, da Poren erst entstehen, wenn sich die 1D-MOF-Ketten aneinander lagern.

Unter dieser Betrachtung bilden erst 2D- und 3D-MOFs „Netzwerke“ im engeren Sinne.

2D-MOFs bilden Schichten, die sich in zwei Raumrichtungen erstrecken, die Poren bilden sich bei dem Stapeln der Schichten. Bei 3D-MOFs wird die Porosität über das Verknüpfen von Knoten und Linker in alle drei Raumrichtungen gleichermaßen erzeugt.

Wird Zink als Metall eingesetzt in Kombination mit Terephthalsäure, ein bidentaler Linker, entsteht ein Würfelnetz. Dieses lässt sich durch Variation des Linker verändern, wird z.B. Bisphenol-4,4'-dicarbonsäure (BPDC, siehe Abb. 1.1) verwendet, wird das Gitter entlang der Würfelkanten gestreckt; werden funktionelle Gruppen wie Amino- oder Hydroxy-Gruppen, z.B. mit R1-Terephthalat (R-BDC) eingebracht, übertragen sich diese Eigenschaft wie Hydrophobizität oder Basizität ebenfalls auf das Würfelnetz und somit auf das gesamte MOF. Die so entstehenden MOFs werden unter dem Begriff IRMOF (engl. „isoreticular metal-organic framework“, „auf dem gleichen Netz basierend“) zusammengefasst, da sie alle das ähnliche Würfelnetz aufspannen. [17]

Ein ähnliches Konzept wurde mit anderen MOF-Reihen untersucht, z.B. mit Zirkonium und Terephthalat, zusammen ergibt dies das MOF „UiO-66“, benannt nach „Universität i Oslo“ mit der laufenden Nummer 66. [23]

Eine andere Herangehensweise wie die Dimension des MOF-Netzwerks anzugeben, ist die Möglichkeit, das Netzwerk der Poren bzw. Kanäle zu betrachten. [24] Wenn ein MOF-Netzwerk gebildet wird, wird quasi ein Subnetzwerk gebildet, welches aus Poren und Kanälen besteht, welches von den Knoten und Linkern geformt wird. In Abb. 1.3 sind die Beispiel für die entsprechenden Kanäle abgebildet.

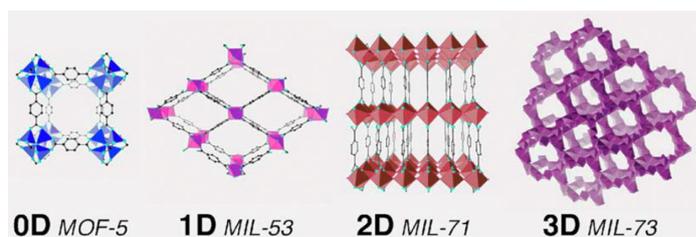
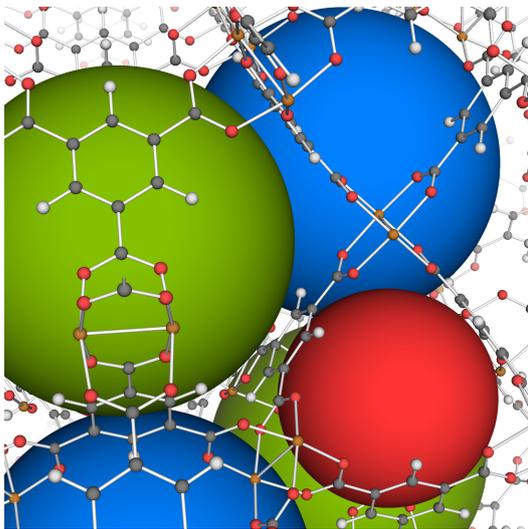


Abbildung 1.3.: Beispiele für 0D-, 1D-, 2D- und 3D-Netzwerke in MOFs nach FÉREY. Die Dimension richtet sich nach der Konnektivität des anorganischen Subnetzwerks (aus [24]).

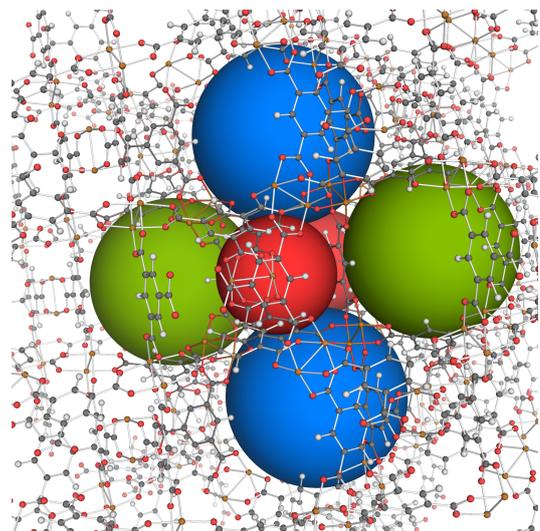
Ursache für diese Überlegung ist, dass aus ein und derselben Kombination aus Metall-Cluster und Ligand mehrere Netzwerke gebildet werden können. Die Beeinflussung findet über die Wahl der Reaktionsparameter statt. Als Beispiel sei hier das Kupfer-trimasat (Cu-BTC) genannt, welches leicht hergestellt werden kann, vgl. 3 Synthesearbeiten, S. 37 [25, 26]. Allerdings bildet sich unter anderen Bedingungen ein nicht-poröses 1D-Coordinations-

polymer. [27]

An dem Beispiel von Cu-BTC sollen die Poren und Käfige eingehender erklärt werden. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 1.4 die Hohlräume im Netzwerk von Cu-BTC als Sphären eingezeichnet. Hierbei ist zu erkennen, dass die Struktur von Cu-BTC aus drei unterschiedlichen Hohlräumen besteht, welche untereinander verbunden sind. Der kleinste Hohlraum mit einem Durchmesser von 4 Å (in Abb. 1.4 rot eingezeichnet) sitzt an den Ecken des großen (blaue Sphäre) und des mittleren Hohlraums (grüne Sphäre). Diese haben einen Durchmesser von 11 Å bzw. 10 Å. Zugänglich sind die kleinen Hohlräume aber nur durch den größeren Hohlraum, ebenso sind der große und der mittlere Hohlraum miteinander verbunden. [28]



(a) Visualisierung der drei unterschiedlich Poren in Cu-BTC mit Ausrichtung der Cu-Cu-Achse in den größten Hohlraum (blau) ([29]).



(b) Visualisierung der Anordnung der drei Porenarten im Netzwerk von Cu-BTC ([29]).

Abbildung 1.4.: Veranschaulichung der drei unterschiedlichen Hohlräume in Cu-BTC: rot:  $\text{\AA}4$ , grün:  $\text{\AA}10$ , blau:  $\text{\AA}11$ . ([28]). Farbe der Atome: orange: Kupfer, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, weiss: Wasserstoff.

Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Cu-Cu-Bindung so ausgerichtet ist, dass sie nur in die grossen Hohlräume gerichtet ist. Damit befinden sich die Lewis-sauren Zentren alle im grössten Hohlraum.

## Die Gruppe der ZIFs

Eine Art Untergruppe der MOFs stellen die „zeolitic imidazolate frameworks“ (ZIFs) dar. Diese sehr interessante Gruppe hebt sich von den oben beschriebenen MOFs dadurch ab, dass es sich strukturell gesehen um Zeolithe handelt, die der Anorganik zugeordnet werden. [30]

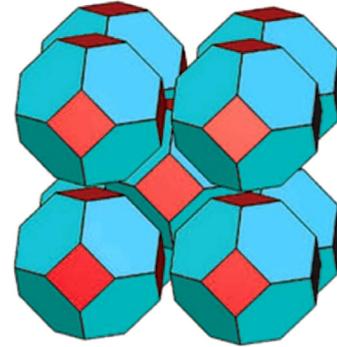
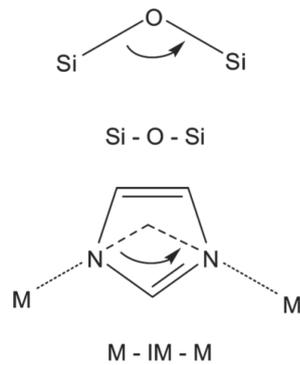
Bei den ZIFs wird das Gerüst nicht aus Metall-Clustern mit koordinierenden Carboxylaten gebildet, als Linker werden Moleküle eingesetzt, die über Stickstoff-Heteroatome verfügen, welche die koordinative Bindung zum Metall aufbaut, wie z.B. Imidazolate. Vergleicht man Zeolithe mit ZIFs wird das Silizium- oder Aluminium-Atom der Zeolithe bei den ZIFs durch ein zweiwertiges Kation wie Zink oder Kobalt ersetzt. Die (gewinkelten) Oxid-Brücken werden durch bidentale Linker ersetzt, wie z.B. Azolate, speziell 2-Methylimidazol (MIM, Abb. 1.1) oder 3-Methyltriazol (MTZ). Hier erzeugen die Stickstoff-Heteroatome die koordinative Bindung zum Metall und bilden einen ähnlichen Winkel  $\angle(\text{Metal-Linker-Metal})$  aus, wie in den Zeolithen die Oxid-Brücke ( $\angle(\text{Si-O-Si})$  bzw.  $\angle(\text{Al-O-Al})$ ). Diese Winkel betragen jeweils  $145^\circ$ , wie in Abb. 1.5a verdeutlicht wird. [16] In Kombination von MIM mit Zink als Metall wird das resultierende MOF „ZIF-8“ genannt, Die Kombination von MTZ mit Zink wird „MAF-7“ genannt. Die Verwendung eines Azolats als Linker ergibt hier eine Änderung des Namens in „Metallazolat-basierte Gerüststruktur“ (engl. *metal azolate framework*).

Daraus ergibt sich, dass viele ZIFs typische Zeolith-ähnliche Strukturmerkmale aufweisen. Die Zeolith-typische Struktureinheit  $[\text{SiO}_4]$  bzw.  $[\text{AlO}_4]$  wird durch die Einheit von  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Linker})_4]$  ersetzt. Daraus leitet sich der Name „zeolitic imidazolate frameworks“ ab. Zudem weisen ZIFs zum Teil erhöhte chemische und thermische Stabilitäten auf, die so bei anderen MOF-Kategorien nicht möglich sind. [16]

Betrachtete man auch hier die so gebildeten Hohlräume in den Strukturen, besitzt ZIF-8 eine Sodalith-ähnliche Topologie (SOD), wie man sie in Zeolith 5A vorfindet (vgl. Abb. 1.5b). Der Porendurchmesser der SOD-Einheit beträgt  $11.6 \text{ \AA}$  mit einem Durchmesser der verbindenden Fenster von  $3.4 \text{ \AA}$ . [31]

## 1.2. Herstellung von MOFs

Wie eingangs dargestellt, handelt es sich bei MOFs um hoch geordnete Kristallgitter, die ein Netzwerk mit großer innerer Oberfläche aufspannen. Diese Kristallisation findet meist



(a) Der verbrückende Winkel  $\angle(\text{Metal-Linker-Metal})$  bei ZIFs (links) und der analoge Winkel  $\angle(\text{Si-O-Si})$  bei Zeolithen betragen  $145^\circ$  (aus [16]).

(b) Bei Zeolith 5A sind acht Sodalith-Käfige würfelförmig angeordnet, in der Mitte bildet sich ein neuer Sodalith-Käfig (aus [31]).

Abbildung 1.5.: Der verbrückende Winkel bei ZIFs und bei Zeolithen (links). Die Hohlräume in ZIF-8 bilden Sodalith-Topologie analog zu Zeolith 5A.

aus der Lösung heraus statt, es gibt aber auch andere Ansätze, wie weiter unten gezeigt wird.

Betrachtet man die Kristallisation allgemein, kann sie wie folgt beschrieben werden:

Die Kristallisation ist der natürliche oder künstlich erzeugte, physikalische Prozess der Überführung eines Stoffs aus einem amorph-festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand in einen kristallinen Zustand. Dabei muss eine Phase, z.B. eine Lösung, übersättigt werden, damit sich im ersten Schritt Kristallisationskeime bilden können, welche dann im zweiten Schritt wachsen können (Kristallwachstum). Die Kristallkeime sind aus wenigen Formeleinheiten bestehende Kristallite, das Kristallwachstum kann als Längenzuwachs pro Zeiteinheit gesehen werden.

(nach: Gnielinsik *et. al.* [32] und Holleman-Wiberg [33])

Dabei erfolgt die Kristallisation von Reinstoffen, wenn eine gesättigte Lösung eine bestimmte Temperaturänderung, Druckänderung oder Änderung der Lösemittelkonzentration erfährt, und dazu noch ein Keim zur Kristallbildung vorhanden ist. Ist dieser Keim nicht vorhanden, bildet sich eine übersättigte Lösung, welche bei weiterer Temperatur- oder Druckänderung in einen glasartigen Zustand übergehen kann oder spontan kristallisiert. Eine weitere Möglichkeit ist die Kristallisation aus der Gasphase oder aus einer Schmelze, diese sollen hier jedoch nicht weiter betrachtet werden, da in dieser Arbeit nur

mit Lösungen gearbeitet wurde.

Wird zu der gesättigten Lösung ein Keim zugegeben, oder bilden sich durch spontane Akkumulation der einzelnen Atome oder Moleküle selbst Keime, sog. Impfkristalle, beginnt das Kristallwachstum. Die Entstehung des typischen Gefüges nennt man Kristalloblastese. Hierbei ordnen sich die Atome oder Moleküle regelmäßig so zu einem Gitter an, das sich ein Minimum an abstoßenden Kräften und ein Maximum an anziehenden Kräften bildet. Diese Anordnung lässt sich auf die kleinste Einheit, die Elementarzelle reduzieren. Das gesamte gebildete Gitter lässt sich durch regelmäßiges und wiederholtes Aneinanderfügen der Elementarzelle aufbauen. Es bildet sich ein hochgrad orientierter und organisierter Feststoff.

Bei der Kristallisation von mehreren Substanzen erfolgt dieser Vorgang analog, es kristallisiert sich eine Mischung der Substanzen unter der Berücksichtigung des Energieminimum bezüglich der herrschenden Anziehungs- und Abstoßungskräfte. Zu Berücksichtigen ist hier noch die jeweilige Löslichkeit der einzelnen Substanzen in dem eingesetzten Lösemittel. Sollte bei der Änderung der äußeren Bedingungen zur Kristallisation das Löslichkeitsprodukt einer der Stoffe unterschritten werden, fällt der Stoff aus und steht nicht mehr für die gemeinsame Kristallisation zur Verfügung.

Bei dem Prozess der Kristallisation wird Kristallisationswärme frei. Diese kann als Wärmespeicher genutzt werden, z.B. in so genannten Handwärmer-Kissen oder in größeren Dimensionen im Fahrzeugbau. Die Kristallisationswärme kann aber auch negativ sein kann, so dass dieser Prozess der Umgebung seine Energie entzieht und eine Abkühlung erfolgt.

Es lässt sich für die Kristallisation der Temperaturbereich für das optimale Kristallwachstum ermitteln, den sog. Ostwald-Miers-Bereich (nach Wilhelm Ostwald und Henry Alexander Miers [34]). Hierbei handelt es sich um den Temperaturbereich, in dem beim Abkühlen einer Flüssigkeit der Schmelzpunkt unterschritten oder in einer Lösung das Löslichkeitsprodukt überschritten wird, ohne dass spontan Kristallisation einsetzt. Wird der Lösung in diesem Bereich ein Impfkristall zugesetzt, tritt Kristallisation ein. Sie ist aus thermodynamischer Sicht als metastabil zu bezeichnen. Anders gesagt ist dies der Temperaturbereich, in dem sich die Schmelze im unterkühlten bzw. die Lösung im übersättigten Zustand halten lässt.

Der Ostwald-Miers-Bereich wird industriell benutzt, unter anderem werden Silizium-Einkristalle mittels Czochralski-Verfahren [35, 36] hergestellt. Hier wird aus einer Schmelze, die genau in diesem Gebiet gehalten wird, ein Impfkristall an einer Halterung eingebracht,

welcher nun wieder langsam aus der Schmelze gezogen wird. An dem Impfkristall wächst nun der Einkristall zylinderförmig, bedingt durch den Zug an der Halterung. Aus diesem so gewonnenen Zylinder, auch „Ingot“ genannt (*engl.* für Barren), gewonnen, welche einen Durchmesser von ca. 200 – 300 mm und eine Länge von ca. 2 m aufweisen können. Hieraus können nun Platten, sog. „Wafer“, gesägt werden, die dann wiederum z.B. in der Halbleiterindustrie oder in der Photovoltaik zur Herstellung von Solarzellen eingesetzt werden.

Das Beschleunigen der Kristallisation mittels Impfkristall wird auch „*Seeding*“ genannt. Dabei wird ein Impfkristall in die Lösung eingebracht, welcher die Kristallisation auslöst. In der MOF-Synthese hat Falcaro *et al.* herausgefunden, dass MOF-5 (auch IRMOF-1,  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ ) an der Oberfläche von nanostrukturierten Mikropartikeln aus Zinkphosphatpolyhydrat (auch  $\alpha$ -Hopeit,  $\text{Zn}^{[6]}\text{Zn}_2^{[4]}\text{[PO}_4\text{]}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , vgl. [37]) um das ca. dreifache schneller wachsen. [38] Dies kann daran liegen, dass die chemische Umgebung des hier gebundenen Zinks denen des Zinks im zu bildenden MOF-5 gleicht und somit eine Art Starthilfe gegeben wird. Damit muss sich nicht erst ein Keim selbst durch zufällige Zusammenlagerung der beiden Edukte Zink und Terephthalat aus der Mutterlösung bilden.

Der Wärmeeintrag in die Reaktionslösung kann bei der MOF-Synthese auf verschiedene Wege erfolgen. Neben einer klassischen Ölbad-Heizung kann diese auch Mikrowellen-induziert erfolgen, was sich in grösseren, also schnelleren Aufheizraten bemerkbar macht. [39–41] Die Abkühlphase bleibt dennoch meist erhalten. Nachteilig erscheint hier, dass je Durchführung ein Satz Probengefäße mit meist je 100 mL Probenvolumen pro Gefäß befüllt wird und in dem Gerät per Mikrowellenstrahlung erhitzt wird. Hierbei handelt es sich demnach meist um Solvothermalreaktionen, da die Gefäße dicht verschlossen werden.

Für Fällungsreaktionen werden Gefäße mit entsprechendem Rührwerk benötigt, wie in Piscopo *et al.* abgebildet. [42] Bei Fällungsreaktionen kann auch der Einsatz von Mikroreaktionstechnik hilfreich sein. Diesen interessanten Syntheseweg hat Polyzoidis *et al.* [139] anhand der Synthese von ZIF-8 (Zn-MIM, MIM = Zink- 2-Methyl-Imidazol) vorgestellt. Er greift das Konzept der kontinuierlichen Prozessführung auf, welche in anderen Bereichen der Synthesechemie Eingang gefunden hat, u.a. bei gefahrgeneigten Reaktionen. [43, 44] Hierbei werden die Edukte in Lösung (in diesem Fall Methanol) über Spritzenpumpen mittels eines Mixers (hier ein T-Stück) zusammengeführt und durch einen Reaktor gepumpt. Dieser Reaktor besteht hier aus einer 5 m-Kapillare aus Teflon mit einem Durchmesser von 0.5 mm. In diesem Reaktor haben die im Mixer entstandenen Mikro-Kristalle Zeit zu wachsen. Die Länge der als Reaktor eingesetzten Kapillare entscheidet über die

Verweilzeit, sprich über die Zeit, die dem entstehenden Produkt zum Kristallisieren gegeben wird. Diese Zeit kann zusätzlich über die Fließgeschwindigkeit, welche über die Pumpen, die die Edukt-Lösungen fördern, in einem gewissen Zeitfenster variiert werden. Am Ende der Kapillare wird das erhaltene Produkt direkt über eine Filternutsche vom Lösemittel getrennt. Der Prozess ist schematisch in Abb. 1.6 dargestellt.

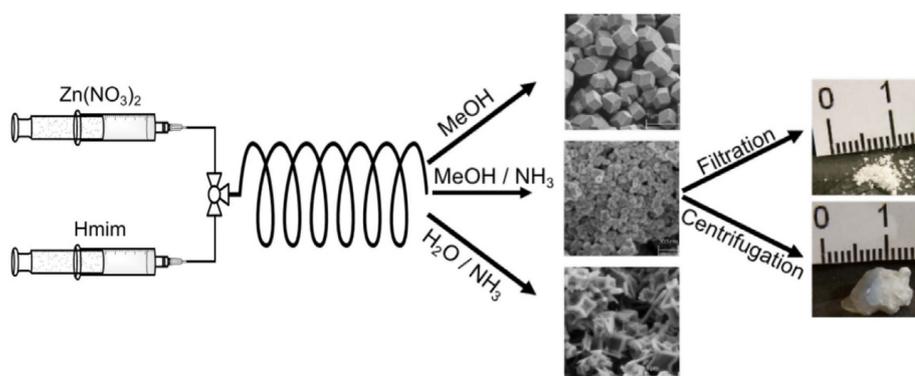


Abbildung 1.6.: Schematische Darstellung der kontinuierlichen ZIF-8 (aus: [139]).

Auf diesem Wege erzeugt man einen semi-kontinuierlichen Prozess, eine Unterbrechung entsteht durch den Schritt des Abfiltrierens. Dennoch lassen sich so sehr hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erzielen, die einen interessanten Anreiz zur Weiterentwicklung der kontinuierlichen Prozessführung in der MOF-Synthese darstellen, wie von Piscopo *et al.* [42] vorgeschlagen.

Faustini *et al.* [45] verfolgen einen weiteren mikrofluidischen Ansatz, hier sollen unterschiedliche MOFs während eines Prozesses zusammen ein Material bilden, welches im Anschluss stabiler gegenüber Luftfeuchte und kostengünstiger herzustellen ist, also die einzelnen MOFs.

Eine weitere Synthesemethode ist das Mahlen (*engl. grinding*) der Edukte in Kugelmöhlen. Hier wird auf das Lösemittel verzichtet, teilweise erfolgt ein minimaler Einsatz von Lösemitteln oder Säuren bzw. Basen (*engl. liquid-assisted grinding*). [46, 47] Hier wurden u.a. die beiden MOFs Cu-BTC und MOF-14 ( $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ) mittels Mahlen in einer Kugelmühle hergestellt und nachweislich das gleiche Kristallgitter sowie eine gleiche Porosität erreicht, wie auf dem herkömmlichen Syntheseweg.

## 1.3. Analytik von MOFs

Um Festzustellen, ob die durchgeführten Synthesen das gewünschte Produkt geliefert haben, müssen die Produkte mit einer entsprechenden Analyseverfahren untersucht werden. Hierbei kann man die MOF-typischen Eigenschaften untersuchen, wie z.B. innere Oberfläche, das Adsorptionsvermögen spezifischer Gase oder die Kristallinität.

### 1.3.1. Oberflächen- und Adsorptionsmessung

Auf die Oberflächenmessung wird im Abschnitt 5.1.2 Theorie zur Oberflächenbestimmung eines Stoffes, S. 72 detailliert eingegangen. Es soll lediglich hier erwähnt und auf den späteren Zeitpunkt verwiesen werden.

Ebenso wird die Adsorptionsmessung mittels gravimetrischer Messmethoden zu einem späteren Zeitpunkt im Abschnitt 5.2 Die Magnetschwebwaage, S. 77 und die volumetrische Adsorptionsmessung im Abschnitt 5.3 Die volumetrische Anlage, S. 92 eingehend dargestellt, darum wird hierauf an dieser Stelle ebenfalls verzichtet.

### 1.3.2. Röntgendiffraktometrie an Pulvern

Zur Überprüfung der Kristallinität hergestellter MOF-Proben wurde Röntgendiffraktometrie an Pulvern (pXRD, „*powder X-ray diffraction*“) durchgeführt. [140] Die Methode der Röntgendiffraktometrie beruht darauf, dass kristalline Pulver aus Kristalliten bestehen, sprich sie sind regelmäßig in alle Raumrichtungen gewachsen. Da nur kristalline Pulver bei der gewählten Methode ein Pattern ausbilden, wurde diese Methode angewendet.

Mit dieser Methode kann ebenfalls eine Aussage über die Kristallitgröße getroffen werden. Die Kristallitgröße wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht über Röntgendiffraktometrie ermittelt, hier wurde bildgebende Verfahren (hier: Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop, REM) oder Partikelgrößenverteilung (*engl. particle size distribution, PSD*) angewendet.

Bei einer pXRD-Messung wird Röntgenstrahlung auf die plan ausgebreitete, pulverförmige Probe gegeben und die reflektierte Röntgenstrahlung in Abhängigkeit ihres Austrittswinkels von der Probe analysiert. Zur Verdeutlichung siehe Abb. 1.7. Die Reflexion erfolgt bei kristallinen Proben an den einzelnen, parallelen Gitterebenen der Kristallite, die zunächst ungeordnet in dem Pulver zu liegen kommen. Über die große Anzahl der

ungeordnet liegenden Schichten entstehen dennoch für das vermessene Material charakteristische XRD-Pattern. Da der Reflexionswinkel wiederum typisch für die Abstände der Schichten ist, kann dieser einem Kristallgitter zugeordnet werden.

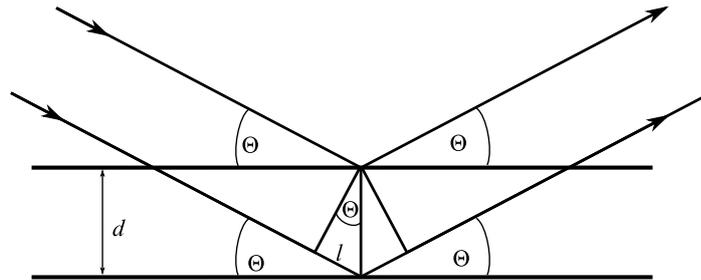


Abbildung 1.7.: Geometrische Herleitung der Bragg-Gleichung.

$$\sin \Theta = \frac{n * \lambda}{2d} \quad (1.1)$$

Die Auswertung basiert auf der Bragg-Gleichung (1.1), hier ist  $\Theta$  der Brechungswinkel,  $d$  die Gitterebenenabstand,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $d$  der Abstand zwischen den Gitterebenen und  $n$  der Reflexionsgrad (vgl. Abb. 1.7). Der Winkel  $\Theta$  wird auch Bragg-Winkel genannt und beschreibt den Winkel, bei dem konstruktive Interferenz auftritt. Diese tritt nur auf, wenn periodische Strukturen wie Gitterebenen in einem Kristall, hochsymmetrische Porensysteme oder gleichmässig übereinander angeordnete Schichten in der Probe vorhanden sind.

Bei den pXRD-Pattern, die in dieser Arbeit abgebildet sind, wurden die Pattern auf den Reflex mit der grössten Intensität normiert, so dass sie zur besseren Darstellbarkeit alle eine gleiche Höhe aufweisen. Die Lage der Reflexe wird dadurch nicht beeinträchtigt, allerdings geht mit diesem Schritt die Vergleichbarkeit der Kristallitgrösse verloren. Wie oben erwähnt, wurde die Kristallitgrösse nicht mittels Röntgendiffraktometrie untersucht wurde, ist der Verlust dieser Information hinnehmbar. Es interessiert lediglich die Aussage, ob Kristallinität vorliegt, und falls ja, ob sich diese im Vergleich zu anderen Zeitpunkten verändert hat.

## 1.4. Anwendung von MOFs

Aufgrund der großen inneren Oberfläche können MOFs für diverse Bereiche eingesetzt werden. Hierfür bieten sich Bereiche an, die mit der Adsorption von gasförmigen Fluiden jeglicher Art zu tun haben, idealerweise sind die Gase und die MOFs aufeinander abgestimmt. Hierbei kann es sich um Gasadsorption zur Gasspeicherung, zur Gastrennung, zur Aufkonzentration von Analyten im Bereich der Sensorik handeln oder zur Katalyse, um nur einige Bereiche zu nennen. Hierauf wird im Folgenden eingegangen und anhand einiger Anwendungsbeispiele Serläutert.

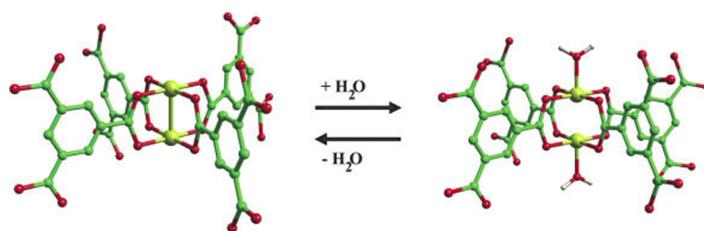
Der Bereich der Gasspeicherung stellt dabei den größten, damit wichtigsten und umfangreichsten Bereich dar und wird deswegen in einem eigenen Kapitel behandelt, siehe 1.5 Konzept der Gasspeicherung, S. 20.

### 1.4.1. Katalyse

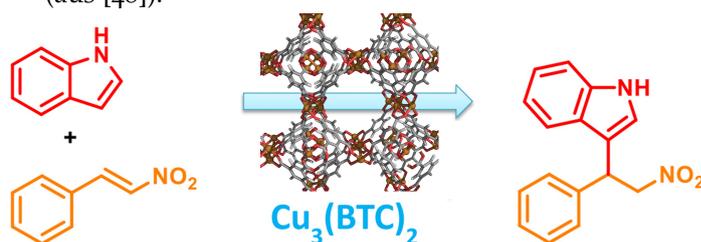
Im Bereich der Katalyse können MOFs ebenfalls eingesetzt werden. Als Metall in den Knoten der MOFs können katalytisch aktive Metalle verwendet werden. Die so gebildeten Komplexe können je nach gebildeter MOF-Struktur freie Koordinationsstellen aufweisen, sog. *open metal sites*. Dies lässt sich am Beispiel von Cu-BTC beschreiben, siehe Abb. 1.8a.

Hier bilden zwei übereinander stehende Kupfer-Atome zusammen mit je vier Carboxylat-Gruppen von vier BTC-Einheiten einen Metall-Cluster. Die vier so gebundenen Linker bilden eine so genannte Schaufelrad-Geometrie (engl. *paddle wheel*) aus, vgl. 1.1 Aufbau von MOFs, S. 5. Über- bzw. unterhalb der gebildeten Achse des Schaufelrades (parallel zur ausgebildeten Cu-Cu-Achse) befinden sich die beiden *open metal sites*, welche nach der Synthese nicht durch einen Linker gebunden sind, aber auch nicht unbesetzt sind. An diese Stellen ist ein Lösemittel-Molekül oder ein nicht reagiertes Edukt gebunden, in den meisten Fällen befindet sich hier je ein Wasser-Molekül.

Bei der Aktivierung des MOFs unter Vakuum und Temperaturerhöhung können diese Moleküle aus dem MOF entfernt werden. Am Beispiel von Cu-BTC stellt sich dabei ein charakteristischer Farbumschlag von hellblau („feucht“) zu tief dunkelblau (aktiviert) ein. Bezogen auf die oben genannten Hohlräume lässt sich feststellen, dass die Cu-Cu-Achsen so ausgerichtet sind, dass die *open metal sites* nur in die großen Hohlräumen zeigen und die Oberfläche dieser Hohlräume somit hydrophile Eigenschaften bekommen. [28]



(a) Metall-Zentrum von Cu-BTC: 2 Kupfer-Atome weisen je eine *open-metal site* auf und bilden zusammen mit 4 Carboxyl-Linkern eine Schaufelrad-Geometrie. (aus [48]).



(b) Veranschaulichung der katalytischen Aktivität von Cu-BTC mit einer Friedel-Crafts-Alkylierung aus  $\beta$ -Nitrostyrol mit Indol (aus: [49]).

Abbildung 1.8.: Schaufelrad-Geometrie und Veranschaulichung der katalytischen Aktivität von Cu-BTC mit einer Friedel-Crafts-Alkylierung aus  $\beta$ -Nitrostyrol mit Indol (aus: [48, 49]).

Diese Lewis-sauren Zentren an der Cu-Cu-Achse sind somit zugänglich für katalytische Reaktionen, unter anderem wurde die Friedel-Crafts-Alkylierung aus  $\beta$ -Nitrostyrol mit Indol durchgeführt, in Abb. 1.8b veranschaulicht. Das MOF-Gitter ist nur beispielhaft eingezeichnet. [49] Bei dieser Reaktion wird eine Lewis-Säure als Katalysator eingesetzt, in einer homogenen Reaktionsführung kann z.B.  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{AlCl}_3$  hierfür verwendet werden.

Bei einer heterogenen Reaktionsführung wird der Katalysator meist als feste Phase der Reaktion zugesetzt und kann nach Beenden der Reaktion wieder zurückgewonnen werden. Meist erfolgt die Zugabe als Pulver, das Abtrennen erfolgt dann durch Filtration. [50] Durch den Schritt der Filtration werden mehrere Arbeitsschritte durchgeführt, es ist aber auch möglich, dies in einem Arbeitsschritt zu bewerkstelligen. Bei einer kontinuierliche Reaktionsführung wird dies ermöglicht, hier wird der Katalysator auf eine stationäre Phase aufgebracht und die Reaktionsprodukte kommen in Kontakt mit dieser stationären Phase, indem sie mit dieser stationären Phase in Kontakt kommen. Dies kann mittels Vorbeifließen oder bei porösen Trägermaterialien mittels Durchströmen geschehen.

### 1.4.2. Gastrennung

Zur Gastrennung können MOFs ebenfalls eingesetzt werden. Dies kann entweder durch ein Größenausschlussverfahren geschehen, dann werden die Poren der MOFs so gewählt, dass die abzutrennende Gas-Moleküle kleiner sind und durch das MOF-Gitter hindurch diffundiert, oder eben nicht hindurch passt. Dies ist abhängig von dem Gasgemisch, welches getrennt werden soll. Gase können auch durch ihre Affinität, in das MOF zu diffundieren von anderen Gasen getrennt werden. Diese so erzeugten MOFs können in entsprechende Membranen eingearbeitet werden oder in entsprechenden Bulk-Mengen in einem durchströmten Reaktor eingesetzt werden. [51–53]

### 1.4.3. Postsynthetische Modifikation

Nach der Synthese der MOFs können diese auch noch verändert werden, indem der Linker über eine postsynthetische Modifikation (PSM) verändert wird. Hierfür wird vor der MOF-Synthese eine entsprechende Ankergruppe am Linker angebracht, welche nach der Bildung des MOF-Gitters chemisch verändert wird.

Als eine Möglichkeit bieten sich Linker des Typs R1-BDC (Abb. 1.1) mit einer Amino-Gruppe oder einem Halogen an. Nimmt man exemplarisch 2-Aminoterephthalat als Linker, ergibt sich mit Zink das IRMOF-3 [17] bzw. mit Aluminium das MOF NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) [54]. Diese Amino-Gruppen in den gebildeten MOFs sind nun für weitere Reaktionen zugänglich und lassen sich unterschiedlich chemisch modifizieren oder dienen als Ankergruppen für weitere Gruppen. So können über entsprechende Reaktionen Seitenketten angebracht werden, welche z.B. die Bildung des MOF-Gitters verhindert hätten. [55–58] Auf diesem Wege kann auch ein katalytisch aktives Zentrum geschaffen werden, welches sich nicht am Knoten des MOF-Gitters befindet.

Eine weitere Möglichkeit für die PSM ist die Modifizierung der Metallzentren im MOF, man spricht dann von einer dativen PSM, da die Bindung zum Metall des MOF-Knotens über dative Bindungen erzeugt wird.

Eine dritte Möglichkeit ist die post-synthetische Entschützung (*engl. postsynthetic deprotection*, PSD). Im Laufe dieser Arbeit wird die Abkürzung PSD allerdings für die Partikelgrößenverteilung verwendet, die postsynthetische Entschützung soll hier nur beispielhaft erwähnt sein.). Hier wird an einem Linker eine funktionelle Gruppe vor der Synthese zum MOF mit einer Schutzgruppe [59] versehen, welche nach der MOF-Synthese wieder

entfernt wird. Auf diesem Weg lassen sich funktionelle Gruppen in das MOF einbringen, welche den Synthesebedingungen des MOFs nicht stand halten und sich entweder zersetzen oder selbst eine Bindung zum eingesetzten Metall-Cluster eingehen würden. Nach der Entschützung stehen diese funktionellen Gruppen dann zur Verfügung. Zusammengefasst sind die drei Möglichkeiten der PSM in der schematische Darstellung 1.9 gezeigt.

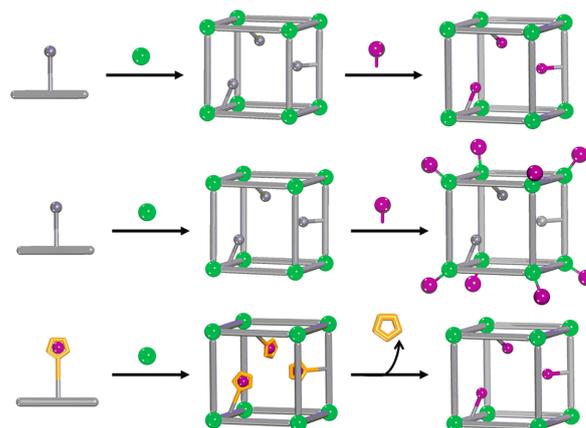


Abbildung 1.9.: Allgemeine Strategien der post-synthetischen Modifizierung (PSM) von MOFs: kovalente PSM (oben), dative PSM (Mitte) und post-synthetische Entschützung (engl. *postsynthetic deprotection*, PSD, unten) (aus: [57]).

#### 1.4.4. Weitere Anwendungsbereiche

Des Weiteren können MOFs auch im medizinischen Bereich eingesetzt werden. Denkbar sind hier Szenarien, in denen entsprechende Wirkstoffe in die MOFs eingebettet sind, welche wiederum an die Wirkungsstelle transportiert werden und dort dann den Wirkstoff langsam abgeben. [60, 61]

Auch auf dem Bereich der Explosivstoffe sind die MOFs denkbar. Durch die Integration stickstoffreicher Heterozyklen kann hier der Energieeintrag in das MOF-Gitter deutlich gesteigert werden. [62, 63] Hier könnte durch zusätzliche Adsorption von energiereichen Substanzen eine weitere Steigerung der Energieinhalt erzielt werden. Oder es besteht die Möglichkeit, durch Einlagerungen in das MOF-Gitter die Sensibilität der Substanzen herabzusetzen, was sich in einer gesteigerten Handhabbarkeit bemerkbar macht.

Allerdings bleibt hier offen, wie weit man den Begriff der Organik für manche verwendeten Linker-Moleküle und so gebildete Metall-Komplexe dehnen kann oder ob es sich hier nicht nur um kristalline Strukturen von Metall-Salzen mit einem hohem Stickstoffanteil im

Liganden handelt. Diese Frage stellt sich aber auch bei den eingangs erwähnten oD-MOFs.

### 1.5. Konzept der Gasspeicherung

Zur Speicherung von Gasen wird im allgemeinen ein Raum, d.h. ein Behältnis oder ein Gefäß benötigt, welches in erster Linie dadurch gekennzeichnet ist, dass es sich von seiner Umgebung trennen lässt und das zu speichernde Medium aufnehmen und einschließen kann. Im speziellen Fall der Gasspeicherung muss das Gefäß hermetisch, also gasdicht sein. Dieses Gefäß kann z.B. eine Druckgasflasche aus Stahl oder ein Glasapparat mit den entsprechenden Anschlüssen sein.

Befindet sich in dem Gefäß nun eine feste Matrix, kann ggf. mehr Gas in das Gefäß gefüllt werden, falls das Gas an die Matrix adsorbieren kann, entsprechende Eigenschaften der Matrix in Kombination mit dem Gas vorausgesetzt. In diesem Fall der Physisorption muss das Gas nicht mehr komprimiert werden, da es an die (innere) Oberfläche der Matrix gebunden ist.

Aufgrund der physikalischen Adsorption an die Struktur, kann es verhältnismäßig leicht wieder desorbiert werden. Dies kann entweder thermisch durch Temperaturänderung erfolgen, oder auch durch Verdrängung durch ein anderes Gas, welches leichter an die Struktur der Matrix adsorbiert. In letzterem Fall muss dieses leichter adsorbierte Gas wieder aus der Struktur entfernt werden, um die Matrix wieder in den Ausgangszustand zu versetzen.

Auf diesem Wege kann wieder von vorne begonnen werden, da die Matrix wieder frei ist von dem ursprünglichen Gas. Neues Gas kann adsorbiert werden und ein neuer Zyklus kann begonnen werden.

Dieses Konzept der Gasspeicherung bietet sich deswegen an, weil zwischen Gas und Feststoff eine solch große Massendifferenz erzeugt wird, dass eine Schwerkraft bedingte Trennung der beiden Stoffe mittels Gravimetrie sehr einfach zu realisieren ist. Die Massendifferenz kann dadurch beeinflusst werden, dass sich die Matrix auf Oberflächen befindet, welche im Gasstrom fixiert sind. Dies kann z.B. mit einer Schüttung in einem Fixed-Bed-Reaktor realisiert werden.

Auf dem Gebiet der Gasspeicherung sind MOFs interessant, weil hier das Gas nicht mittels Druckerhöhung komprimiert wird und so z.B. in Druckgasflaschen bereitgestellt wird, sondern weil es adsorbiert und damit gebunden vorliegt, was einen wesentlich geringe-

ren Druck z.B. in der verwendeten Gasflasche entspricht. Daraus resultiert ein wesentlich geringeres Sicherheitsrisiko und somit ein leichteres Handling. [64–66]

### 1.5.1. MOFs als Matrix zur Gasspeicherung

Hochporöse Materialien bieten den Vorteil, dass sie an ihre innere Oberfläche Substanzen adsorbieren können. Durch diese Eigenschaft bieten sich viele weitere Möglichkeiten, welche sich grundsätzlich durch die Zusammensetzung der Materialien beeinflussen lassen. Im Fall der MOFs resultiert die hohe Variabilität und Flexibilität aus den Grundbausteinen, aus welchen MOFs bestehen. Dies sind die metallischen Knotenpunkte und die organischen Linker.

Durch die hohe Variabilität der Linker, die eingesetzt werden können, in Kombination mit der Vielzahl an Metall-Clustern ergibt sich eine große Anzahl an möglichen MOFs.

Ein weiterer Vorteil, welcher aus der Variabilität der MOFs resultiert, ist die Porengröße des zu erhaltenden Materials. Bei den MOFs resultiert die Porengröße aus der Größe bzw. Länge der organischen Linker, welche das 3D-Gerüst aufspannen. Durch die Porengröße kann eine physikalische Gastrennung erzeugt werden, welche über das Größenausschlussverfahren erfolgt. Größere Gasmoleküle können nicht in die Pore eindringen und werden somit nicht vom MOF adsorbiert, nur kleinere Gasmoleküle können eindringen und das MOF passieren.

Wird der Linker so gewählt, dass er eine Zähigkeit größer als 2 aufweist, lässt sich ebenfalls Einfluss auf die Porengröße und damit auf die innere Oberfläche des resultierenden MOFs nehmen, da man so nicht auf eine lineare Geometrie beschränkt ist. Durch diese höhere Zähigkeiten lassen sich zusätzlich Kombinationen schaffen, die ebenfalls Auswirkungen auf die Porengrößen haben.

Werden mehrere Linker in einem MOF vereint, entstehen sog. „Mixed-MOFS“. Durch diese zusätzliche Varianz wird die Anzahl an möglichen MOFs nochmals gesteigert.

Die Wahl des organischen Linkers hat auch direkte Auswirkungen auf die Eigenschaften der inneren Oberfläche des resultierenden MOFs, da diese das 3D-Gerüst der MOFs aufspannen. Dadurch ergeben sich Poren, deren Wände von den organischen Linkern gebildet werden. Somit übertragen sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Linkers auf die innere Oberfläche der MOFs.

Durch funktionelle Gruppen an den Linkern können nach der MOF-Synthese diese Sei-

tengruppen wiederum durch postsynthetische Modifikation (PSM) verändert werden oder stehen selbst als Ankergruppen für Additionsreaktionen zur Verfügung. Dadurch kann die innere Oberfläche nachträglich in ihren Eigenschaften verändert werden.

Durch diese Veränderung kann z.B. die Oberfläche nach der MOF-Synthese hydrophobisiert werden, wenn dies gewünscht ist und dies bei dem gewählten MOF nicht von Natur aus gegeben ist. Ebenfalls kann über den Linker die Basizität und die Polarität eines MOFs gesteuert werden.

Neben dem organischen Linker ergibt sich durch die Wahl der verknüpfenden Metall-Cluster bzw. Knoten eine weitere Dimension der Varianz. Hier bietet sich die Möglichkeit, 4-fach, 6-fach, 8-fach oder anders koordinierende Metall-Cluster zu verwenden, woraus in Kombination mit der Zähigkeit der Linker entsprechende Geometrien resultieren. Diese Varianz der Metalle hat ebenfalls Auswirkungen auf die Eigenschaften der resultierenden MOFs, da sich so Metall-Zentren bilden können, die über ungesättigte Koordinationsstellen verfügen, sog. *open metal sites*, siehe 1.4.1 Katalyse, S. 16.

Sie *open metal sites* haben Lewis-saure Eigenschaften [67] und können somit für katalytische Reaktionen eingesetzt werden. [68] Diese können sowohl klassische Reaktionsabläufe sein, also auch in mikroreaktionstechnischen Anlagen Einsatz finden. [69] Die MOFs werden als stationäre Phase eingesetzt, die zu katalysierenden Edukte bewegen sich durch das MOF-Gitter, reagieren dort und werden dann wieder aus dem MOF gespült. [68, 70]

Zur Katalyse selbst sind dagegen *open metal sites* nicht zwingend erforderlich. Tran *et al.* hat gezeigt, dass mit dem MOF ZIF-8 eine Knoevenagel-Reaktion katalysiert werden kann. [71]

Neben allen Vorteilen der MOFs gibt es auch einige Nachteile, welche man nicht außer Acht lassen sollte. Die Synthese der MOFs ist keineswegs standardisiert, sie muss für jede Kombination auf Linker und Metall-Cluster angepasst werden. Da sich die chemischen Eigenschaften des Linkers auf die chemischen Eigenschaften des MOFs übertragen, muss etwa die Löslichkeit des Linkers im gewählten Lösemittel überprüft werden. Die Synthese von MOFs ist auch eine Kostenfrage, da ein Großteil der MOFs bisher nur im Labormaßstab hergestellt wurde, für einen Einsatz in der Gasspeicherung allerdings größere Mengen benötigt werden.

Die Kostenfrage stellt sich auch bei der benötigten Menge an Edukten, viele Linker sind im großen Mengen nicht kommerziell erhältlich. Des Weiteren muss überprüft werden, ob der Linker stabil gegenüber den gewählten Reaktionsbedingungen ist, ob das resultierende

MOF stabil ist gegenüber den gewünschten Umgebungsbedingungen und ob sich das MOF-Produkt mit seinen physikalischen Eigenschaften wie Partikelgröße im angestrebten Prozess einsetzen lässt.

### 1.5.2. Nutzen bei der Gasspeicherung

Durch das Einbringen einer festen Matrix mit großer inneren Oberfläche kann mehr Gas bei signifikanter Sorption in ein Gefäß eingefüllt werden. Der Hintergrund dafür ist, dass sich durch Befüllen des Gefäßes mit einer adsorptionsfähigen Matrix eine innere Oberfläche in dem Gefäß schaffen lässt, so dass das Gas in die Matrix adsorbiert wird. In Abb. 1.10a ist der Effekt dargestellt, der sich ergibt, wenn in eine Druckgasflasche Pellets bestehend aus mikroporöser MOF-Substanz gefüllt wird.

Im ersten Schritt wird die Matrix als Schüttung einer pulvrigen oder pellet-artigen Substanz in einen Behälter gegeben, siehe Abb. 1.10a. Betrachtet man diese Matrix genauer, stellt man fest, dass diese aus Clustern bestehen, welche wiederum aus zusammengewachsenen Kristalliten bestehen. Diese Kristallite sind nun MOF-Strukturen, welche an sich eine große innere Oberfläche aufweisen.

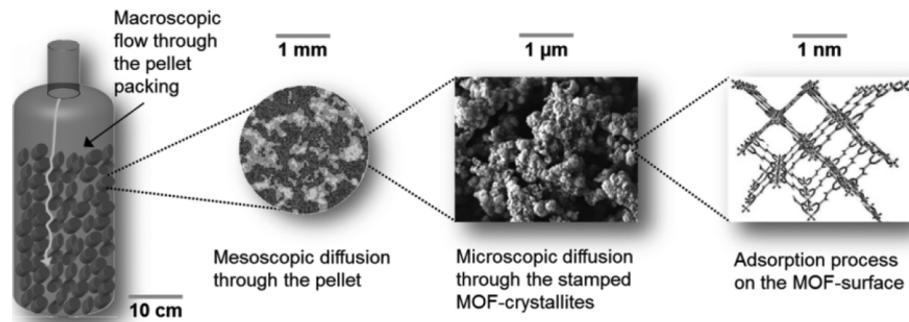
Durch diesen Aufbau entstehen nicht nur Hohlräume innerhalb der Matrix, also dem Schüttgutmaterial, sondern auch Cavitäten zwischen den zu Pulverpartikeln oder Pellets verbundenen Clustern. Daneben weist auch die Kristallstruktur der Kristallite Hohlräume auf. Somit sind auf allen Ebenen der Größenskala Hohlräume, Cavitäten und Poren vorhanden, welche dann wiederum die Möglichkeit bieten, dass sich Gase oder Wirtsmoleküle ein- bzw. anlagern können.

In Abb. 1.10b ist der (messbare) Effekt grafisch verdeutlicht, hier wurde nachgewiesen, dass bei gleichem Druck in eine Gasflasche, gefüllt mit Pellets aus MOF-5 (BASOCUBE™), die dreifache Menge an Gas gespeichert werden kann. Diese Kapazitätserhöhung übertragen auf die Anwendungen der Reaktivgasspeicherung (vgl. S. 29) würde z.B. eine drastische Steigerung der Leistungsfähigkeit von z.B. Respiratoren in der Atemluftreinigung ermöglichen.

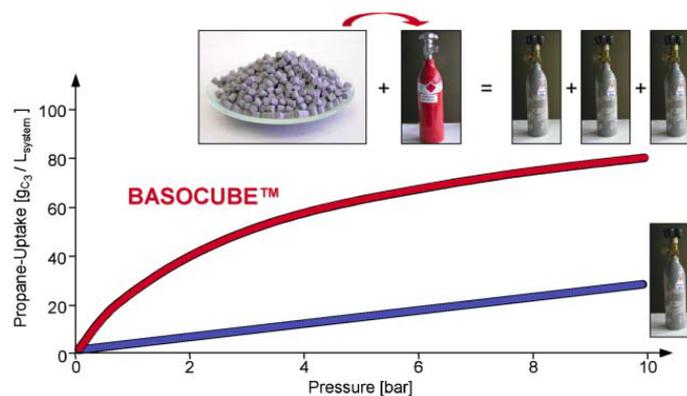
Erfolgt die Gasspeicherung in der Matrix reversibel, d.h. ohne chemische Bindung, besteht die Möglichkeit, die adsorbierten Gase wieder aus dieser Matrix zu entfernen. das System kann wiederverwendet werden.

Ob dies der Fall ist, hängt von mehreren Faktoren ab. Unter anderem davon, wie die Stabi-

## 1.5. Konzept der Gasspeicherung



(a) Schema der Oberflächenvergrößerung durch mikroporige Matrices in Gasflaschen (aus [72]).



(b) Verdeutlichung der Steigerung des Adsorptionsvolumens anhand von MOF-5-Pellets (BASOCUBE™) [39].

Abbildung 1.10.: Schema der Oberflächenvergrößerung durch mikroporige Matrices in Gasflaschen und grafische Verdeutlichung des größeren Adsorptionsvolumens bei gleichem Druck anhand von Pellets aus MOF-5 (BASOCUBE™).

lität der Matrix an sich und gegenüber den zu adsorbierenden Gasen ist, bezogen auf die chemische und mechanische Stabilität. Erfolgt eine chemische Reaktion des Gases mit der Matrix, kann diese irreversibel geschädigt werden und stünde somit für eine Wiederverwendung nicht mehr zur Verfügung. Auch kann dies zu exothermen Reaktionen führen, was dann wiederum in der Anwendung eine negative Auswirkung haben kann.

Die mechanische Stabilität bezieht sich auf die Matrix selbst. Wenn diese bereits bei dem Einbringen in das Gefäß Schaden nimmt, weil z.B. die Pellets auseinanderbrechen, oder aber das Pulver zu feinkörnig ist und bei der Desorption aus dem Gefäß mit entweicht, kann man die Matrix verändern oder man kann an anderen Stellen nachbessern, wie z.B. feinere Filter verwenden oder den Druck verändern, damit die Matrix nicht aufgewirbelt wird.

Keine bleibende Wechselwirkung zwischen der Matrix und dem Adsorbens ist meist nur in der Theorie oder unter Laborbedingungen zu erwarten, denn hier wird von reinen Gasen und reinem MOF ausgegangen oder damit gearbeitet. In der Realität ist dies meist nicht der Fall. Hier befinden sich oft Verunreinigungen im Gas, welche das MOF angreifen, verändern oder blockieren können. Dies kann z.B. Restl- bzw. Luftfeuchte sein, welche vor dem Adsorbieren nicht abgetrennt wurde und dann die MOF-Strukturen angreift und zersetzt. Oder es kann auch ein Gasgemisch sein, welches vor der Anwendung nicht berücksichtigt wurde und in der Praxis mit adsorbiert wird. Hier können Teile des Gasgemisches dauerhaft in der Matrix eingelagert werden und bei der Desorption nicht mit entfernt werden. Damit sinkt die Kapazität des Systems und es wird mit der Zeit unbrauchbar.

Weiterhin kann das MOF an sich auch noch Verunreinigungen tragen, welche aus der Synthese herrühren. Es können sich Lösemittelreste oder Edukte in der porigen Kristallstruktur befinden, welche trotz exakter Ausführung der Aktivierung oder Aufreinigung nicht zu entfernen sind. Diese Rest blockieren zum einen Kapazitäten, zum anderen bieten sie auch wieder dem Adsorbens die Möglichkeit zur Reaktion, so dass auf diese Weise das MOF verändert werden kann.



## 2. Reaktivgase

### 2.1. Definition Reaktivgas

Für den weiteren Verlauf dieser Arbeit ist der Begriff der Reaktivgase von entscheidender Bedeutung. Dieser Begriff wird im Rahmen dieser Arbeit wie folgt definiert:

Reaktivgase sind Gase, die unter Standardbedingungen ( $298\text{ K} \hat{=} \text{Raumtemperatur}$  und  $1\text{ MPa}$ ) eine erhöhte Aggressivität bzw. erhöhte Reaktivität gegenüber Materialien zeigen, mit denen sie in Kontakt kommen. Dies beinhaltet eine geringe Aktivierungsenergie der Reaktion zwischen den Reaktivgasen und den Materialien, mit welchen sie in Kontakt kommen.

Als Beispiel sei die oxidierende Wirkung von  $\text{NO}_2$  auf organische Verbindungen genannt, sowie die korrosive Wirkung von gasförmigen  $\text{HCl}$  auf Metalle. An diesen Beispielen zeigt sich schon eine Besonderheit, nämlich dass die erhöhte Reaktivität immer abhängig von den Materialien ist, mit denen diese Gase in Berührung kommen.

Diese Materialien können z.B. zu Versuchszwecken in eine Apparatur eingebrachte Substanzen sein, wobei die Apparatur selbst inert sein muss gegenüber den Reaktivgasen. Diese Materialien können aber auch die Bauteile einer Versuchsanlage selbst sein, mit denen das Reaktivgas in Kontakt kommt, wobei dieser Vorgang häufig ungewollt geschieht. Dies kann aber auch billigend in Kauf genommen werden und somit auch der Verschleiß der Bauteile, so dass die Bauteile nach einer gewissen Zeit defekt werden und vorher ausgetauscht werden müssen. Der Verschleiß der Bauteile ist mit Mehrkosten verbunden, welche sich aus Materialkosten der Bauteile, der Arbeitszeit zum Wechsel dieser Bauteile, sowie dem Stillstand der Anlage für den Zeitraum des Bauteilwechsels zusammensetzen. Dies muss bei Auslegung der etwaigen Anlage mit eingeplant werden.

Das zerstörerische Moment kann aber auch äußerst hinderlich sein und eine große Herausforderung darstellen. Dies trifft gerade dann zu, wenn es um sensible Messgeräte geht, welche nicht verändert werden dürfen, da sie sonst z.B. neu kalibriert oder sogar geeicht

werden müssen. Dies ist nicht nur aufwändig, sondern auch mit zusätzlichen Kosten verbunden.

Fluide im gasförmigen Aggregatzustand breiten sich durch Diffusion aus, beeinflusst durch etwaigen Druckausgleich im Bezug auf den Druck des Umgebungsfluid und dessen Dichte, bis sie auf eine Barriere treffen, durch welche sie nur langsam diffundieren oder welche sie nicht gänzlich durchdringen können. Auf diese Art lassen sich Gase in ihrer Ausbreitung manipulieren und ihre Handhabung kann in gewissen Grenzen kontrolliert werden.

Für die Handhabung von Gasen sind somit gewisse Vorkehrungen zu treffen, wenn nicht die Umwelt, sprich das nächst größere „Gefäß“, mit dem Gas kontaminiert werden soll. Eine Kontamination der umgebenden Atmosphäre kann aus unterschiedlichen Gründen nicht erwünscht oder zulässig sein. Ein Beispiel wäre der Umgang mit Wasserstoff, da bei einer bestimmten Wasserstoff-Konzentration in der Raumluft ein zündfähiges Gemisch entsteht. Ein weiteres Beispiel für ungewünschte Kontamination sind giftige Gase, wie z.B. Schwefelwasserstoff oder Ammoniak-Gas. Hier gelten MAK-Werte von  $5 \text{ mL/m}^3$  bzw.  $7,1 \text{ mg/m}^3$  für  $\text{H}_2\text{S}$  und  $20 \text{ mL/m}^3$  bzw.  $14 \text{ mg/m}^3$  für wasserfreies  $\text{NH}_3$ . [73]

Kontamination der umgebenden Atmosphäre mit bestimmten Gasen kann allerdings auch gewünscht sein, wie z.B. beim Schutzgas-Schweißen von Aluminium, Magnesium oder Titan. Hier wird der Sauerstoff der Umgebungsluft verdrängt, welcher bei hohen Temperaturen mit dem zu schweißenden Werkstoff reagieren würde. Die daraus resultierenden Oxide machen den Werkstoff spröde oder porös.

Ein weiteres Beispiel für eine erwünschte Kontamination ist die Atemluft für Tiefseetaucher. Beim Tiefen von über ca. 50 m herrschen so hohe Drücke, dass sich Stickstoff der normalen Pressluft im Gewebe löst. Verringert sich der Druck nun wieder (Auftauchen), kann es vorkommen, dass der gelöste Stickstoff wieder in die Gasphase übergeht und sich so Bläschen im Gewebe bilden, welche die Blutzirkulation behindert. Diesen Effekt des zu schnellen Auftauchens nennt man Dekompressions- oder Taucherkrankheit. Aus diesem Grund muss der Taucher langsam auftauchen. Um dies zu minimieren, wird für das Tiefseetauchen ein „kontaminiertes“ Gasgemisch anstelle von Pressluft verwendet, welches u.a. aus Sauerstoff, Stickstoff, Helium und Wasserstoff bestehen kann.

Neben den bereits erwähnten, für den Menschen giftigen Gasen gibt es noch eine Reihe weiterer Gase, welche eine hohe Gefährdung darstellen. Hier seien genannt Kohlendioxid und Kohlenmonoxid, die Reihe der Stickoxide, Halogene, sowie gasförmige organische Verbindungen wie  $\text{SO}_2$  und Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan, Acetylen, Isopren,

Butadien.

### **Auswahl an Reaktivgasen**

Aus dieser Reihe wurden für den weiteren Verlauf der Arbeit die Gase  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{SO}_2$  ausgewählt.  $\text{NO}_2$  wirkt stark oxidierend,  $\text{Cl}_2$  bildet leicht Radikale und wirkt damit ebenfalls zersetzend,  $\text{SO}_2$  wirkt säurebildend in Kombination mit Wasser bzw. Feuchtigkeit.

## **2.2. Mögliche Anwendungen von MOFs in Kombination mit Reaktivgasen**

Im Vergleich zu den Anwendungsbeispielen der MOFs, die unter 1.4 (S. 16) genannt wurden, sind nicht alle der dort genannten Anwendungen in der Kombination mit Reaktivgasen sinnvoll oder praktikabel, wie z.B. die Katalyse oder die postsynthetische Modifikation. Die postsynthetische Modifikation jedoch kann ein Instrument sein auf dem Weg zu stabilen MOFs gegenüber Reaktivgasen. Im Bezug auf Reaktivgase wird als Anwendungszweck meist nur die Gasspeicherung oder Gastrennung betrachtet.

Nimmt man  $\text{SO}_2$  exemplarisch als ein umweltschädigendes Gas heraus, weil u.a.  $\text{SO}_2$  negative Auswirkungen auf die Erdatmosphäre und das Weltklima hat, kann man feststellen, dass die  $\text{SO}_2$ -Adsorption bereits an diversen Materialien untersucht wurde. Darunter befinden sich Untersuchungen wie z.B. die Adsorption an Vulkan-Asche [74], die Adsorption an Pistazien-Schalen [75] oder an Kokosnussschalen [76].

Die Adsorption von  $\text{SO}_2$  an MOFs wurde auch schon öfters anderweitig untersucht [76, 77], hier war  $\text{SO}_2$  aber immer nur ein Teil eines Gasgemisches, wie z.B. Rauchgasen. Teilweise wurde die Rauchgasentschwefelung untersucht und entsprechende Durchbruchkurven erstellt. An MOFs wurden auch schon Reinstoffisothermen von  $\text{SO}_2$  aufgenommen [78], allerdings ist dies an verhältnismäßig exotischen MOFs geschehen, welche keinen hohen Anwendungs- bzw. Bekanntheitsgrad haben oder aufgrund ihrer Herstellung, Edukte oder ihrer Aufreinigung schwer zugänglich sind.

Beschäftigt man sich mit der Kombination MOFs und Reaktivgase näher, stellt sich die Frage, bei welchen Szenarien diese Kombination Vorteile bringen würde. Hier kommt man neben der oben erwähnten Gasadsorption oder Gastrennung noch auf die Möglichkeit der Gasspeicherung, welche wiederum einige eigene Szenarien birgt. Im Folgenden sind einige genannt und diskutiert.

### 2.2.1. Point-of-use-Anwendung

Reaktivgase sind aufgrund ihrer Reaktivität eingeschränkt in der Nutzung und in ihrer Verfügbarkeit. Die derzeitige Lage lässt den Einsatz so genannter „Lecture-Bottles“, also von Gasflaschen mit kleinem bzw. geringem Inhalt, nicht zu. Mit diesen „Lecture Bottles“ könnten entsprechende Reaktivgase z.B. in einer Vorlesung an einer Hochschule Versuche demonstrieren werden. Denkbar ist auch der klinische Einsatz geringer Mengen gewünschten Reaktivgases. Hier sind grosse Gasflaschen nicht hilfreich und stellen nur ein erhöhtes Sicherheitsrisiko dar. Kleinere Gebindeeinheiten sind meist überproportional teurer im Vergleich zu großen Gasflaschen.

Hier wäre der Einsatz eines kleinen Gefäßes sinnvoll, welche im notwendigen Fall angeschafft und zum Einsatz gebracht werden kann, so dass genau die gewünschte Gasmenge an Reaktivgas zur Verfügung steht. Um dies zu ermöglichen, wären MOFs eine gute Möglichkeit.

### 2.2.2. Einsatz in Atemschutzmasken

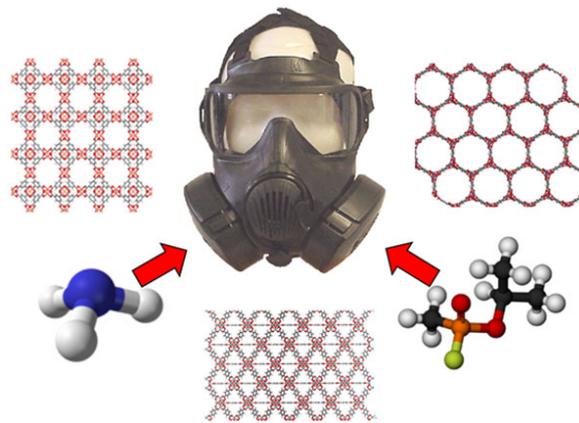


Abbildung 2.1.: Einsatz von MOFs in einer Gasmaske. [79]

Gemeint sind hier z.B. Filter für Gasmasken bzw. Respiratoren, über Feinstaubfilter wird nicht diskutiert, weil diese über andere Mechanismen wie Membranfilter funktionieren. Die Filter in Atemschutzmasken müssen viele verschiedene Giftstoffe zurückhalten und viele Kriterien erfüllen. Ein einzelner Stoff als Filtermaterial genügt hier bei weitem nicht den Anforderungen. Es gibt zwar unterschiedliche Filter für unterschiedliche Gase, aber dennoch wäre ein Universal-Filter für alle Gase wünschenswert.

Es müssen also unterschiedliche schädliche Gase herausgefiltert werden. In früheren Zeiten waren diese Gase chemische Kampfstoffe („chemical warfare agents“, CWAs), nachdem der Einsatz solcher Kampfstoffe zurückgegangen ist, konzentriert man sich auf zivile Einsatzgebiete. Hier werden Gasmasken zum Schutz vor toxischen Industriegasen („toxic industrial gases“, TICs) eingesetzt. Dabei kommt es auf den Schutz des Mitarbeiters an, der vor den schädlichen Gasen geschützt werden muss. Ob diese Gasatmosphäre willentlich durch bestimmte Arbeitsschritte oder durch Unfälle zustande kommt, spielt hierbei keine Rolle. Dieser Schutz des Arbeiters geschieht mittels Atemluft reinigenden Respiratoren, welche entsprechende Filter enthalten, siehe Abb. 2.1.

In Tab. B.8 im Anhang sind aus diversen Untersuchungen zu TICs und CWAs einige ausgewählt und ihre Eigenschaften zusammen mit möglichen Reaktions- bzw. Filtrationsmechanismen zur Beseitigung aufgelistet. [79] Diese Auflistung soll verdeutlichen, welche unterschiedlichen Anforderungen zur Beseitigung notwendig sind, dargestellt in der letzten Spalte der Tabelle.

Dies kann bei verhältnismäßig großen und sperrigen Gasen wie z.B. Sarin oder Senfgas durch physikalische Adsorption erfolgen, bei Chlorgas oder Aminen kann eine Säure-Base-Reaktion wirksam sein. Im Allgemeinen müssen die Gase komplementär behandelt werden, saure Gase mit basischen Chemikalien und oxidierte bzw. reduzierte Gase mit dem jeweils anderen Reaktionsmechanismus.

Auch andere haben das Filtern von giftigen Gasen aus unterschiedlichen Motivationen heraus untersucht [80–86], MOFs bieten durch ihre hohe Variabilität die Möglichkeit zur Entwicklung eines entsprechenden Atemschutzes, mit dem sowohl TICs als auch CWAs aus der Luft gefiltert werden können und den Anwender mit gereinigter Atemluft versorgt.

Klassischerweise enthalten Filter von Atemmasken einen schichtweisen Aufbau. Jede Schicht enthält Filtermaterial, um eine bestimmte Klasse an Gefahrstoffen herauszufiltern. Im Idealfall werden diese Gase herausgefiltert und sind nach dem Filter im Filter entweder gebunden oder durch chemische Reaktion unschädlich gemacht. In der nächste Schicht wird das nächste Gas herausgefiltert, welches vorher idealerweise ohne Wechselwirkung den vorherigen Filter passiert hat. Dies geschieht so lange, bis nur noch Atemluft aus der Filtereinheit tritt. Um dies zu erreichen, können bis zu 8-10 Schichten an Filtermaterial erforderlich sein.

Als Filtermaterial wird zum Teil Aktivkohle verwendet, welche mit entsprechenden funktionellen Gruppen beaufschlagt wurde. Das generelle Problem hierbei ist die Stabilität die-

ser funktionellen Gruppen sowie ihre eigene Reaktivität. Es besteht die Möglichkeit, dass sie z.B. untereinander autokatalytisch abreagieren können oder mit der Umgebungsatmosphäre abreagieren können. Aus diesem Grund haben Respiratoren nur eine begrenzte Haltbarkeit und dürfen danach nicht mehr verwendet werden.

MOFs können hier eingesetzt werden, weil es durch den variablen Aufbau möglich ist, innerhalb eines MOFs unterschiedliche Eigenschaften zu kombinieren. [79]

### 2.2.3. Air Purification

Auch für den großtechnischen Bereich können MOFs zur zivilen Luftreinigung eingesetzt werden, da auch hier die Qualität der Atemluft von Bedeutung ist. Dies kann z.B. das Filtern der Abluft einer Produktion sein, wo bei der Produktion giftige Gase entstehen und welche herausgefiltert werden müssen.

Bei der Reinigung von großen Luftmengen können am vorigen Abschnitt Anleihen genommen werden, mit dem Unterschied, dass hier die Luftfilterung nicht in möglichst kleinen, portablen und damit leichten Filtereinheiten geschieht. Hier soll z.B. die Zuluft eines Raumes oder eines Gebäudes gereinigt werden, womit deutlich größere Luftmengen gereinigt werden müssen. Um dies zu bewerkstelligen sind ganze Filteranlagen mit entsprechend dimensionierten Filtern notwendig. Je nach Einsatzgebiet der Filteranlagen sollen unterschiedliche Substanzen aus der Luft gefiltert werden. Rückblickend auf den vorigen Abschnitt sind dies meist Substanzen aus der Klasse der TICs, um z.B. Arbeitsplatzkonzentrationen einzuhalten, wie weiter oben erläutert. [73]

Hier ist allerdings die Konkurrenz durch klassische Adsorber wie Aktivkohle oder Zeolithe deutlich größer, da hier Material in deutlich größeren Mengen benötigt und eingesetzt wird. Diese Mengen gehen in den Tonnenmaßstab und müssen im Falle der MOFs erst hergestellt werden.

### 2.2.4. Sensorik

Ein weiteres denkbares Einsatzgebiet der MOFs ist die Sensorik. Hier gibt es mehrere Möglichkeiten, wie man MOFs zur Detektion einsetzen kann.

Zum einen kann das MOF selber als Indikator für bestimmte Faktoren eingesetzt werden, z.B. durch einen Farbumschlag des MOFs bei Adsorption eines bestimmten Analyten. Aktiviertes Cu-BTC zeigt z.B. bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit einen sofortigen Umschlag

von dunkel-violett zu hellblau. Diese Eigenschaft lässt sich dazu benutzen, um in elektrischen Schaltungen ein Signal zu erzeugen, welches im Anschluss weiterverarbeitet werden kann. [87, 88]

Der Einsatz kann auch so erfolgen, dass das MOF an sich zum Analyten wird und bei Zerstörung des MOFs einen vorher eingelagerten/adsorbierten Signalstoff freisetzt, welcher wiederum detektiert werden kann. So kann ein Aluminium-MOF z.B. so präpariert werden, dass es bei Kontakt mit Fluorid-Ionen durch Abbau der MOF-Struktur eingelagerten Farbstoffe freisetzt, welcher anhand seiner charakteristischen Bandenlage in einem Spektrometer identifiziert und durch vorherigen Abgleich quantifiziert werden können. [89]

MOFs eignen sich auch als sog. „pre-concentrator“, d.h. sie werden zum Aufkonzentrieren eines zu detektierenden Stoffes verwendet. Hierzu wird ein bestimmtes Volumen eines zu analysierenden Gases bzw. eines Gasgemisches, welches ein zu bestimmendes Gas enthält, über eine Säule geschickt, die mit MOF gefüllt ist. Da der Analyt, in diesem Fall das MOF, so gewählt wird, dass das zu bestimmende Gas eine hohe Affinität zum MOF aufweist, wird er in das MOF adsorbiert. Ist die definierte Gasmenge durch die Säule geleitet worden, wird das MOF mit dem adsorbierten Analyten mit einem Spülgas bei erhöhter Temperatur in umgekehrter Richtung von der Säule herunter gespült, sprich desorbiert. Hierbei desorbiert der Analyt und kann nun mittels eines geeigneten Analyseverfahren detektiert werden. Meist wird hierfür eine Gaschromatographie durchgeführt. Diese Möglichkeit bietet sich bei großen Volumina mit kleinen Analytmengen an, da sich in der Säule der Analyt durch eine grössere, darüber geleitete Gasmenge anreichern lässt. [90–92, 141, 142]

## 2.3. Motivation

Aus den vorgenannten Möglichkeiten und Einsatzgebiete der MOFs und den speziellen Anforderungen im Umgang mit Reaktivgasen stellt sich die Frage, ob sich dies nicht kombinieren lässt. Es stellt sich die Frage, ob es generell möglich ist, dass Reaktivgase in MOFs adsorbiert werden können oder ob es hier Einschränkungen gibt.

Daraus ergeben sich weitere Fragestellungen, die aus den jeweiligen Materialeigenschaften resultieren, wie z.B. nach der Stabilität bzw. der Beständigkeit der MOFs gegenüber den Reaktivgasen, ob das Reaktivgas das MOF angreift und zersetzt. Es muss somit geprüft werden, ob das MOF gegenüber dem Reaktivgas stabil ist.

Sind hier Kombinationen aus Reaktivgas und MOF gefunden, stellt sich die Frage, ob die adsorbierte Menge an Gas quantifiziert werden kann. Hier kann nicht jede Anlage zur Adsorptionsmessung verwendet werden, es muss geprüft werden, ob die Anlage inert ist gegenüber dem jeweiligen Reaktivgas. Alternativ kann eine Anlage mit inerten Materialien zu diesem Zweck aufgebaut und mit Literaturwerten abgeglichen werden.

Des Weiteren kann auch überprüft werden, ob das Reaktivgas wieder aus dem MOF desorbiert werden kann. Hier bietet sich an, auf bestehende Messmethoden zurückzugreifen.

## 2.4. Auswahl von MOFs

### 2.4.1. Kriterien der Auswahl

Die Auswahl der verwendeten MOFs folgt diversen Kriterien, die sich in unterschiedliche Prioritäten einstufen lassen. Im Folgenden sind einige genannt und diskutiert.

Mit am wichtigsten ist die Stabilität gegenüber normalen Umgebungsbedingungen, wie Raumtemperatur, Normaldruck und Luftfeuchte. Hier steht die Handhabbarkeit der MOFs im Vordergrund, noch nicht die Stabilität gegenüber den späteren Adsorbentien. Es sollen MOFs gefunden und eingesetzt werden, die keinen komplexen Syntheseweg mit Inertatmosphäre benötigen und unter Normalbedingungen stabil und lagerbar sind.

Die Luftfeuchte ist nicht zu vernachlässigen, da sich viele der mittlerweile unzähligen MOFs nur unter Inertatmosphäre als stabil erwiesen haben [93–95]. In Abb. 2.2 ist eine Auswahl an MOFs und ihre Stabilität gegenüber Temperatur und Luftfeuchtigkeit abgebildet, [96] deutlich zu sehen ist das weite Feld, welches MOFs hier abdecken.

Die Stabilität des MOFs alleine kann unterschiedlich betrachtet werden. Zum einen kann sich der organische Linker in Kombination mit Raumatmosphäre zersetzen, dies geschieht meist durch thermische Belastung. Hier ist eine weite Spanne von 300 – 500 °C abgedeckt, in welche der Linker stabil ist, je nach Linker und Metall, an welches der Linker koordiniert. Betrachtet man dagegen das Metall-Zentrum, kann meist davon ausgegangen werden, dass dieses bei Kontakt mit Luftsauerstoff oxidiert wird und die Koordination zum Linker aufgehoben wird. Da beides, der organische Linker und das Metall-Zentrum, die Kristallinität und damit die innere Oberfläche erzeugt, kann für die Stabilität die charakteristische Kristallinität des MOFs betrachtet werden. Eine Untersuchung der Zerfallsprodukte wird in diesem Fall nicht weiter verfolgt, da hier die Stabilität allgemein im

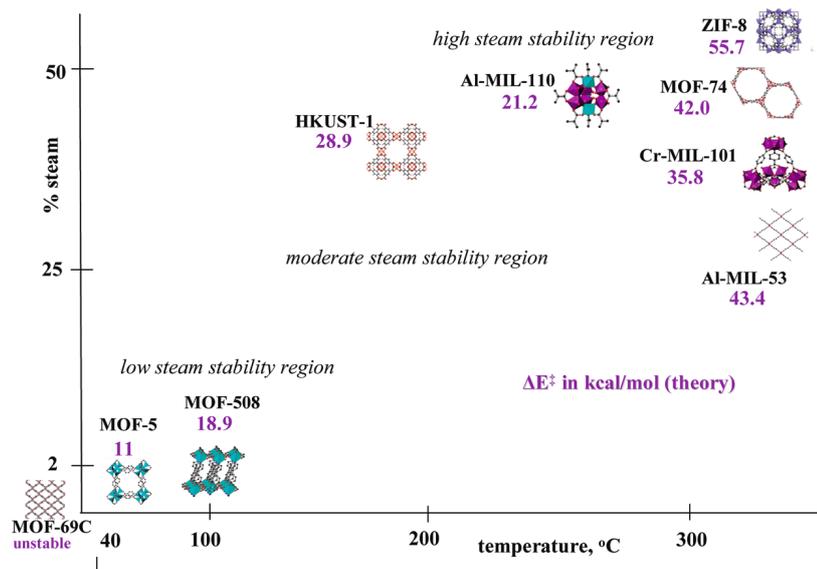


Abbildung 2.2.: Stabilitäten von diversen MOFs in Abhängigkeit von Temperatur und Feuchtigkeit (aus [96]).

Vordergrund steht.

Die charakteristische Kristallinität wird mittels Pulverdiffraktometrie (pXRD) ermittelt (siehe 1.3.2 Röntgendiffraktometrie an Pulvern, S. 14). Eine chemische Veränderung mit der Umgebungsatmosphäre mit dem Linker wird hierdurch ebenfalls ausgeschlossen, da eine Erweiterung bzw. Vergrößerung oder Veränderung des Linkers an mindestens einer Stelle eine Veränderung des resultierenden Pulverdiffraktogramms mit sich bringt, ebenso eine Änderung des Metall-Zentrums. Sind beide Diffraktogramme identisch, ist davon auszugehen, dass auch die MOF-Proben nach Kontakt mit der Atmosphäre identisch sind.

Die Stabilität gegenüber den zu adsorbierenden Medien muss ebenfalls berücksichtigt werden. Während für Gase wie Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid viele MOFs sowohl qualitativ als auch quantitativ eingehend untersucht wurden, gibt es zum Thema Reaktivgase verhältnismäßig wenig Literatur, was auch wiederum davon abhängt, welches Gas man zu den Reaktivgasen zählt. Fällt Acetylen darunter, wurden schon Ergebnisse publiziert. [97, 98].

#### 2.4.2. MOFs für diese Arbeit

Aus vorgenannten Gründen der Handhabbarkeit, also der Stabilität bei Normalbedingungen sowie der Zugänglichkeit ist die Wahl auf folgende MOFs gefallen: Cu-BTC, Al-BDC,

Fe-BTC, ZIF-8 und UiO-66 sowie MAF-7, MAF-47-025, MAF-47-05, MAF-47-075.

Diese MOFs weisen neben der Zugänglichkeit noch weitere Eigenschaften auf, welche sie interessant machen. Wie erwähnt sind alle MOFs unter Laborbedingungen stabil und behalten ihre Struktur ohne zu kollabieren, sie müssen nicht z.B. in einer Inertatmosphäre oder unter Vakuum gelagert werden. Weiterhin weist Cu-BTC „*open metal sites*“ auf, wie unter 1.4.1 Katalyse (S. 16) dargestellt. Des Weiteren zeichnen sich diese MOFs durch eine verhältnismäßig simple Synthese aus, bezogen auf Reaktionsparameter und Arbeitsschritte. Dennoch kann die Herstellung grösserer Mengen der Produkte nicht trivial sein.

Als Analytik wurden unter anderem REM-Aufnahmen der eingesetzten MOF-Proben Al-BDC, Cu-BTC, Fe-BTC, ZIF-8 sowie UiO-66 angefertigt, abgebildet in Abb. A.1 im Anhang. Des Weiteren sind in Abb. A.2a im Anhang die zugehörigen thermogravimetrischen Analysen dieser MOFs gezeigt. In Abb. A.3b im Anhang sind die zugehörigen IR-Spektren der vier MOFs abgebildet, die IR-Spektren von ZIF-8, MAF sind in Abb. 3.6b abgebildet.

Die zugehörigen Partikelgrößenverteilungen (PSD) der in dieser Arbeit verwendeten MOFs, MAFs und ZIFs sind in Abb. A.5 im Anhang abgebildet.

Die Reihe der MAFs, im Einzelnen MAF-7, MAF-47-025, MAF-47-05, MAF-47-075, wurde gewählt, da sie mit ZIF-8 in dieser Reihenfolge einen steigenden Anteil an 2-Methylimidazol (MIM) aufweisen, auf Kosten des Anteils von 3-Methyl-1,2,4-triazol (MTZ). Durch die Mischung der beiden Linker ändern sich auch die Eigenschaften der erhaltenen Produkte proportional zum eingesetzten Mischungsverhältnis, so nimmt mit steigendem MIM-Anteil die Hydrophobizität des erhaltenen MOFs zu.

Auf die einzelnen Synthesen von ZIF-8, der MAFs sowie des Linkers MTZ wird im nächsten Kapitel detaillierter eingegangen.

## 3. Synthesearbeiten

Von den vorher genannten MOFs wurden Cu-BTC, ZIF-8 und die Reihe der MAFs im Labor synthetisiert und deren Analysen mit den Literaturwerten verglichen. Die Synthesevorschriften sind im Anhang detailliert genannt, genauer ist die Synthese von Cu-BTC nach Schlesinger *et. al.* [25] erfolgt und im Anhang A.2 Synthese von  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (Cu-BTC) detailliert vorgestellt.

Die Synthese von ZIF-8 erfolgte nach Zhang *et. al.* [99] und ist im Anhang A.3 Synthese von  $\text{Zn}(\text{MIM})_2$  (ZIF-8) eingehend erläutert.

Die Synthese des Linkers MTZ erfolgte nach Ainsworth *et. al.* [100, 101], abgebildet in Abb. 3.4, Details sind im Anhang A.4 Synthese von 3-Methyl-1,2,4-triazol (MTZ) erfasst.

Die Synthese der MAFs aus dem hergestellten MTZ, im Einzelnen MAF-47-025, MAF-47-05, MAF-47-075 und MAF-7 erfolgte nach Zhang *et. al.* [102] und ist ebenfalls im Anhang A.5 Synthese der Reihe der MAFs eingehend vorgestellt.

Es wurden verschiedene MOFs nach verschiedenen Literaturvorschriften hergestellt und die Analytik mit den entsprechenden Literaturwerten verglichen. So sollte die Reproduzierbarkeit überprüft werden und zugleich nicht zugängliches Ausgangsmaterial hergestellt werden. Weiterhin sollte überprüft werden, ob der Preis für kommerzielles Material optimiert werden kann und wo sich bei den Synthesen die Kostenverursacher befinden.

### 3.1. Vergleich von verschiedenen Synthesewegen anhand von ZIF-8

Für ZIF-8 wurden zwei klassische Synthesewege untersucht, solvothermal (Synthesevorschrift im Anhang: A.3.1 Solvothermal-Synthese, S. 134) und Rühren-bei-Raumtemperatur (Synthesevorschrift im Anhang: A.3.2 Raumtemperatur-Synthese, S. 135), wobei als feste Größe Methanol als Lösemittel gewählt und auf eine Kristallisierhilfe wie Ammoniak-

Lösung verzichtet wurde. Diese Voraussetzungen sollten eine Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse sicherstellen. [143]

Metall-MAFs sind MOFs analog zu ZIF-8 und können ähnlich hergestellt werden. Hier ist allerdings mit steigendem Triazol-Anteil mit einer verlängerten Reaktionszeit zu rechnen, welche sich aus den abweichenden Löslichkeiten des Triazols zum Imidazol ergeben.

Als perfluoriertes MOF wurde  $\text{Zn}[\text{F}_4\text{bdc}_2\text{dabco}]$  hergestellt, von der Perfluorierung wurde eine erhöhte Stabilität des MOFs gegenüber den gewählten Reaktivgasen erhofft.

Es wurden zwei verschiedene Synthesewege von ZIF-8 ausgewählt und untersucht. Im Anschluss wurden die erhaltenen Analytik-Ergebnisse mit der Analytik von kommerziellem Basolite Z1200 verglichen. Die Synthese wurde einmal bei Raumtemperatur und ohne Druck durchgeführt, analog zu Zhang *et al.* [99]. Als zweite Reaktionsbedingung wurde solvothermale Bedingung gewählt. Bei 90 °C wurde ZIF-8 nach Cravillon *et al.* [103] synthetisiert. Im weiteren Verlauf werden die entsprechenden Ergebnisse mit „Open vessel“ bzw. „Solvothermal“ bezeichnet.

#### 3.1.1. Open Vessel

Bei diesem Reaktionsweg werden Reaktanden in einem offenen Gefäß zur Reaktion gebracht. Eine mögliches Entweichen von Reaktanden oder Lösemittel wird durch entsprechendes Abdecken des Reaktionsgefäß mit z. B. einem Uhrglas verhindert. Als Reaktionsbedingungen herrschen somit Raumtemperatur und Normaldruck.

Hier wurde  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit 2-Methyl-Imidazol in Methanol zusammen gegeben und bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Der farblose Niederschlag, präzipitierendes ZIF-8, wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen an Luft wurde die Analytik durchgeführt. [99]

#### 3.1.2. Solvothermal

Bei einer solvothermalen Reaktion werden die Edukte gelöst und in einem geschlossenen Gefäß über den Siedepunkt des Lösemittels erhitzt. Durch das abgeschlossene Gefäß kann kein Stoff entweichen, der Druck in dem Gefäß steigt. Somit herrschen andere Bedingungen und die Reaktionspartner weichen den harscheren Bedingungen thermodynamisch dadurch aus, dass sie Reaktionen eingehen, welche unter Normalbedingungen nicht möglich sind. Durch entsprechende Aufheiz- und Abkühlraten können auf diesem Wege MOFs

hergestellt werden, die in ihrer Verbindung stabilisiert werden und so auch unter Normaldruck ihre neue Morphologie beibehalten. Zusätzlich wird auf ein Rühren der Lösung verzichtet, um das Kristallwachstum nicht zu hemmen.

Hier wurde  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit 2-Methyl-Imidazol in Methanol gelöst und in ein Druckglas-Gefäß gegeben und verschlossen. Dieses Gefäß wurde in einem Ofen für 24 h erhitzt. [103]

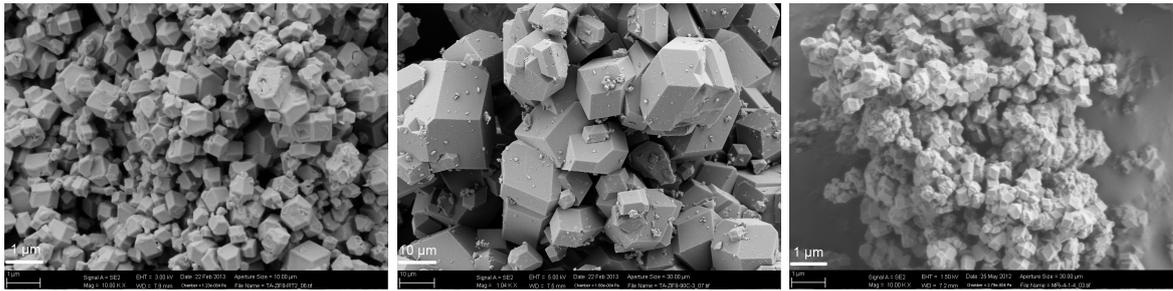
### 3.1.3. Analytik

An Analytik wurde nahezu alles gemacht, was am Institut zugänglich war und was Sinn macht, als da wären: Gas-Uptake auf der Magnetschwebewaage, optische (IR-/Raman-Spektroskopie) und thermische (TGA, DSC) Analyse, röntgenografische Analyse (Pulverdiffraktometrie), Elementaranalyse, BET und Partikelgrößenverteilung.

Die Analytik mit der größten Aussagekraft ist für MOFs die Pulverdiffraktometrie, die BET-Oberfläche [104, 105] und MSB [106], gefolgt von thermischer und optischer Analyse. Da es sich um kristalline Pulver handelt, kann man deren Struktur im pXRD am besten nachweisen. Die innere Oberfläche BET hat starke Auswirkungen auf das Ergebnis der Gas-Uptake-Messung. Allerdings steht hierfür kein Messgerät zur Verfügung. spektroskopische Analysen sind bedingt belastbar, da hier nicht eindeutig die Substanz an sich charakterisiert werden kann. Durch die Komplex-Bindung gibt es Auswirkungen auf den organischen Linker, so dass man teilweise den Linker nicht mehr im Spektrum erkennen kann, obwohl er da sein muss.

In Abb. 3.1 sind die zugehörigen REM-Aufnahmen der Proben zu sehen. Während bei der kommerziellen Probe (Abb. 3.1c) ein stark verwachsenes, geclustertes Material zu sehen ist, bei dem einzelnen Rhomben stark miteinander verwachsen sind, sind bei dem Material aus der RT-Synthese die einzelnen Rhomben sehr deutlich zu erkennen (Abb. 3.1a). Bei der Solvothermal-Synthese dagegen konnten durch die statische Bedingungen während der Synthese, es erfolgte kein Rühren, die Partikel wesentlich größer wachsen und agglomerierten sehr viel weniger. Dies ist deutlich in Abb. 3.1b zu sehen. Hier ist die unterschiedliche Größenskala bei den einzelnen Aufnahmen der Proben zu beachten, welche bei der RT-Synthese und bei der Referenz-Probe gleich ist, während bei der Solvothermal-Synthese die Größenskala einen größeren Bildausschnitt nachweist. Eine Vermessung der beobachteten Partikeln in den REM-Aufnahmen wurde nicht durchgeführt.

### 3.1. Vergleich von verschiedenen Synthesewegen anhand von ZIF-8

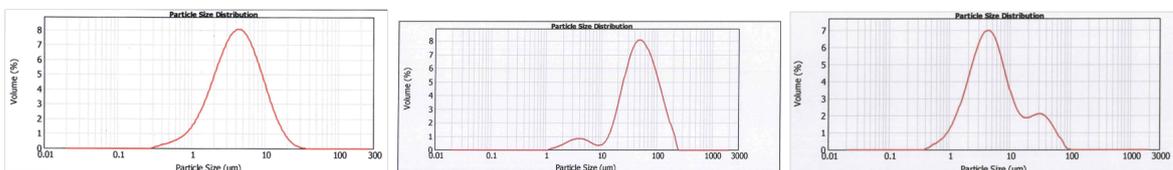


(a) REM-Aufnahme nach RT-Synthese. (b) REM-Aufnahme nach Solvothermal-Synthese. (c) REM-Aufnahme von kommerziellen ZIF-8.

Abbildung 3.1.: REM-Aufnahmen von ZIF-8-Proben nach RT- bzw. Solvothermal-Synthese und kommerzielles ZIF-8. Man beachte die unterschiedliche Größenskala bei der Solvothermal-Synthese.

Die in den REM-Aufnahmen qualitativ beobachtete unterschiedliche Größenverteilung der Proben lässt sich auch mithilfe der Partikelgrößen-Verteilung quantifizieren und in Zahlen ausdrücken. Sie spiegelt genau diesen Sachverhalt wider, dargestellt in Abb. 3.2. Während die RT-Synthese ein monomodal verteiltes Produkt liefert mit einem Maximum bei 4 – 5  $\mu\text{m}$  (Abb. 3.2a), zeigt die kommerzielle Probe ein nahezu bimodales Produkt mit einem Maximum bei etwa 3.5  $\mu\text{m}$  und einem zweiten Peak bei etwa 12  $\mu\text{m}$  (Abb. 3.2c). Das Vorhandensein einer bimodalen Verteilung mit einem zweiten, kleinerem Peak kann als Bestätigung für die Agglomeration des Produkts gewertet werden, welche in den REM-Aufnahmen beobachtet wurde.

Bei der Solvothermal-Synthese (Abb. 3.2b) ist ebenfalls eine fast bimodale Verteilung zu sehen, welche ein Maximum bei etwa 30  $\mu\text{m}$  aufweist, zusammen mit einem weiteren, weitaus kleineren Peak bei einer kleineren Partikelgröße von etwa 4  $\mu\text{m}$ . Dies entspricht auch den Beobachtungen aus den REM-Aufnahmen. Der weitere Peak ist dabei deutlich kleiner als bei der Referenzprobe, es ergibt sich ein umgekehrtes Bild bezüglich der Korngröße.



(a) Partikelgrößenverteilung nach RT-Synthese. (b) Partikelgrößenverteilung nach Solvothermal-Synthese. (c) Partikelgrößenverteilung von kommerziellen ZIF-8.

Abbildung 3.2.: Partikelgrößenverteilung von ZIF-8-Proben nach RT- bzw. Solvothermal-Synthese und kommerzielles ZIF-8.

Mit diesen Beobachtungen aus den REM-Aufnahmen und der Partikelgrößenverteilung lässt sich auch das unterschiedliche Verhalten der Substanzen während der Messung des Stickstoff-Uptakes bei 20 °C, gemessen mit der Magnetschwebewaage, erklären. Dieser ist in Abb. 3.3 dargestellt. Hier zeigen alle hergestellten Proben einen geringeren Uptake als die kommerzielle Probe, wobei die Probe aus der solvothermalen Syntheseroute zu Beginn einen geringeren Uptake zeigt, welcher gegen Ende (100 bar) doch noch vom Maximum der Solvothermal-Synthese übertroffen werden.

Dies lässt sich auf die unterschiedlichen Größen der Partikel zurückführen. Die Proben der RT-Syntheseroute sind größer als die Partikel der Referenz-Probe, so dass sie eine kleinere Oberfläche bei gleichem Volumen enthält. Da der Uptake durch die Oberfläche erfolgt, kann bei größeren Partikeln nicht so viel aufgenommen werden, wie bei kleineren Partikeln, welche in einem bestimmten Gefäßvolumen auch eine dichtere Schüttung und somit mehr Material darstellen.

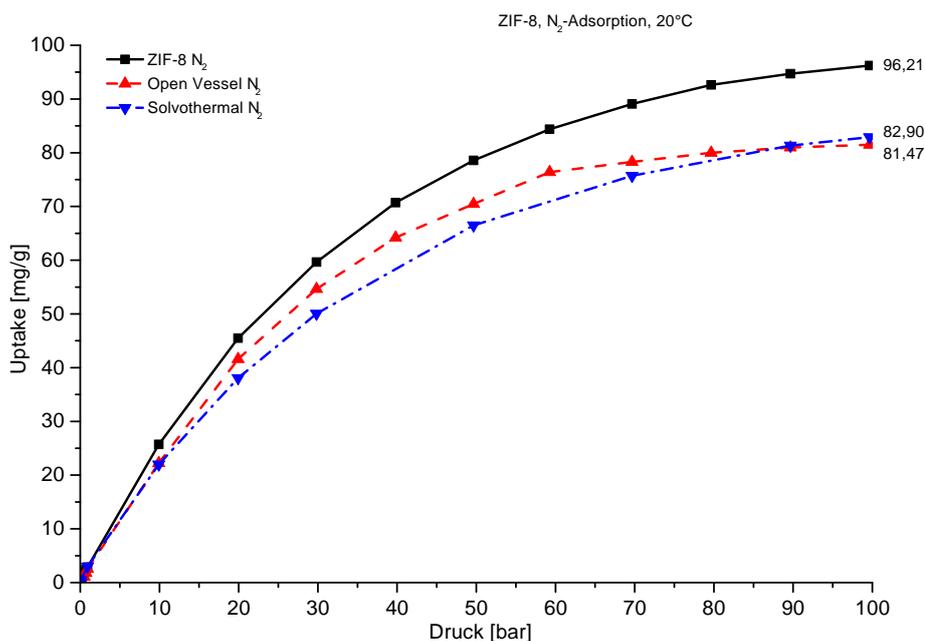


Abbildung 3.3.: Messung des Stickstoff-Uptakes von verschiedenartig hergestellten ZIF-8 Proben.

Alle weiteren Analytik-Abbildungen, die hier dazu gehören und nur diskutiert wurden, sind im Anhang zu finden.

## 3.2. Synthese von ZIF-8 Analogen MOFs und deren Linkern

Studiert man die Literatur eingehender, wird man einen weiteren limitierenden Faktor finden, warum MOFs noch nicht zu einem breiten Einsatz gefunden haben. Dieser liegt in der Natur der MOFs, es sind die organischen Linker, welche das MOF-Gerüst aufspannen. Diese Linker müssen zu geringen Kosten zugänglich sein, da die Kosten für den Linker direkt auf den Endpreis für das jeweilige MOF durchschlagen.

### 3.2.1. Linker-Synthese

Um dies zu demonstrieren, wurde ein Linker synthetisiert und hierzu eine Kostenberechnungen angestellt. Es handelt sich um das Molekül 3-Methyl-1,2,4-triazol („Triazol“), welches von einem Partner-Institut angefragt und im Rahmen des Fraunhofer-Verbundprojekts (MaVo) „MOF2Market“ hergestellt wurde. Einsatz finden soll es in einem „Mixed-MOF“ zusammen mit 2-Methylimidazol („Imidazol“) und soll so das entstehende MOF-Gitter durch einen zusätzlichen Stickstoff im Heterozyklus hydrophiler machen. [102, 107]

Es wird das gleiche MOF-Gitter aufgebaut wie in ZIF-8, nur dass in diesem Gitter statistisch verteilt Triazol eingebaut wurde. Die Bindung zum Metallzentrum erfolgt beim Triazol über die Stickstoffe Nr. 2 und 4, Stickstoff Nr. 1 bleibt ungebunden. Auf diese Weise wird im Vergleich zum Imidazol eine CH-Gruppe gegen ein Stickstoff-Heteroatom ausgetauscht, welches durch sein freies Elektronenpaar eine höhere Elektrophilie und somit eine höhere Hydrophilie im gebildeten MOF erzeugt. Dieser Effekt ist auch nachweisbar.

Die Synthese von Triazol erfolgt analog zu Ainsworth *et al.* [100, 101], jedoch mit leichten Modifikationen, da einige Arbeitsschritte in der Aufarbeitung der beiden Reaktionen modifiziert wurden und so die Ausbeute gesteigert werden konnte. Die Syntheseroute ist in Abb. 3.4 abgebildet.

Begonnen wird mit kommerziell erhältlichem 1-Acetyl-3-thiosemicarbazid, welches unter Zugabe von Natriummethanolat bei Kühlung und Rühren mit einem KPG-Rührer sowie anschliessendem Refluxieren über Nacht basisch zyklisiert wird. Das Lösemittel wird entfernt, der farblose Feststoff wird in Wasser suspendiert und mit konz. Salzsäure unter Kühlung und Rühren mit einem KPG-Rührer versetzt. Der farblose Niederschlag wird über eine Filternutsche von der Mutterlösung getrennt, getrocknet und analysiert.

Im nächsten Schritt wird die Thiol-Gruppe mittels Natriumnitrit und Salpetersäure ab-

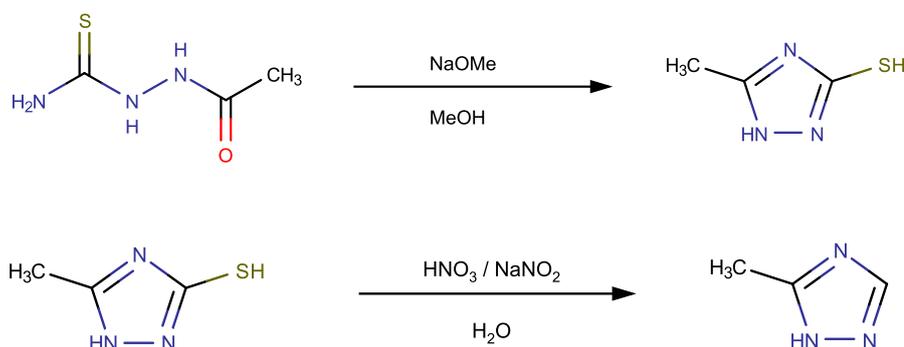


Abbildung 3.4.: Synthese von 3-Methyl-1,2,4-triazol (MTZ) nach [100, 101].

gekocht. Bei dieser Syntheseroute ist mehrmaliges Entfernen von Wasser notwendig, dies wurde hier mittels Rotationsverdampfer und Vakuum durchgeführt. Dies verlängert die Versuchszeit, was Auswirkungen auf die Kosten hat, wie später gezeigt wird.

Die Synthese folgt Ainsworth und ist im Anhang 136 detailliert beschrieben.

### 3.2.1.1. Kosten der Linker-Synthese

Die Kosten der Synthese ergeben sich aus den eingesetzten Edukten, der benötigten Arbeitszeit, den Energiekosten und dem Allgemenkostenzuschlag. Die Kostenkalkulation wurde ebenfalls für den Projektpartner innerhalb des oben erwähnten Projekts erstellt, da entschieden werden musste, ob größere Chargen des Triazol-Linkers hergestellt werden sollten.

Für das Produkt MTZ konnte zusätzlich ein Kostenvergleich aufgestellt werden, da dieses Produkt kommerziell bei einigen Herstellern geordert werden konnte. Allerdings zu vergleichsweise hohen Preisen, da nur kleine Chargen angeboten wurden. Da größere Chargen nicht angefragt werden konnten, wurden diese Preise extrapoliert, was unrealistisch hohe Preise erzeugt, was aber nicht darüber hinwegtäuschen darf, dass die Kosten für den kommerziellen Linker dennoch hoch sein dürften.

Als Grundlage zur Kostenkalkulation wurde ein Batch-Ansatz von 45 g verwendet, wie er auch im Labor durchgeführt wurde. So lassen sich die real anfallenden Kosten bei der Synthese mit einem geringeren Fehler berechnen, da keine Extrapolation auf größere Produktmengen vorgenommen werden. Wie oben erwähnt wurde die Synthese analog zu

Ainsworth *et al.* [100, 101] durchgeführt, Details befinden sich im experimentellen Teil im Anhang (S. 136).

Die Kostenkalkulation ist in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Es wurde angenommen, dass eine Arbeitsstunde mit €50 verrechnet wird und an einem Tag 7.8 h gearbeitet werden. Die reine Arbeitszeit der einzelnen Arbeitsschritte beträgt 22 h, dies entspricht €1100, siehe Tab. 3.1a. Die Kosten für die Edukte bzw. Lösemittel und deren Entsorgung sind in Tab. 3.1d aufgelistet, woraus sich ein Preis von €1278.89 für 45 g ergibt. Aus der Zusammensetzung lässt sich deutlich sehen, dass die Arbeitszeit mit 86 % den wesentlichen Anteil davon beträgt.

In Tab. 3.1c sind zum Vergleich die Preise für kommerziell erhältliches MTZ aufgelistet (Stand August 2017). Hier lässt sich sehen, dass sich mit den pauschal angesetzten Kosten von 50 €/h ein günstigerer Preis errechnet, als es kommerzielle Firmen anbieten können. Dies ist unter anderem dem Umstand geschuldet, dass nur ein kostendeckender Preis errechnet wird, ein Gewinn ist hier nicht eingerechnet. Es ist verständlich, dass kommerzielle Anbietern noch eine Gewinnspanne aufschlagen, was den höheren Preis der Anbieter erklärt. Ein angefragter Anbieter hat für eine 45 g-Charge keinen Preis angegeben, mit der Begründung, dass es sich aus Sicht des Anbieters bei MTZ um eine Feinchemikalie handelt.

Stellt man Überlegungen an, wie man diese Preise senken könnte, wird man den Hauptfaktor in dieser Zusammenstellung senken müssen, hier sind es die Arbeitskosten. Also muss man die Arbeitszeiten verkürzen. Diese sind verhältnismäßig knapp kalkuliert, was bedeutet, dass man die Arbeitsschritte an sich überdenken muss. Hier fallen Arbeitsschritte „Wasser abrotieren“ und „4 x heiss mit EtOAc extrahieren“ auf, die am meisten Zeit in Anspruch nehmen. Diese Arbeitsschritte kann man an sich noch etwas optimieren um Zeit einzusparen. Möchte man diese aber ganz eliminieren, so müsste man zurück ans Reißbrett und die Synthese ansich überdenken und evtl. neu planen.

Geht man diesen Gedankengang weiter, dass man die Synthese neu überdenkt und so zu einer zweiten, fiktiven Syntheseroute gelangt. Bei dieser zweiten, fiktiven Syntheseroute können nun alle denkbaren Techniken zum Einsatz kommen, die bekannt sind, solange sie zum Ziel führen. Ein mögliches Beispiel hierfür wäre die kontinuierliche Prozessführung, vgl. S. 12 und [43, 44]. Allerdings sollte sie auch nach chemischen Sachverstand Sinn ergeben und das gewünschte Produkt liefern. Eine erste Risiko- und Ertragsabschätzung macht an dieser Stelle Sinn. Da diese zweite, fiktive Synteseroute zunächst nur auf dem

Papier existiert, muss man diese als nächsten Schritt im Labor testen. Nach dem Testen kommt zumeist ein Schritt des Optimierens, um z.B. Umsätze und Ausbeuten zu steigern oder Abläufe zu optimieren. Hat man dies getan, kann man daran gehen, die Kosten für diese zweite, fiktive Route zu berechnen. Jetzt erst zeigt sich definitiv, ob diese zweite fiktive Syntheseroute besser ist, als die erste Route. Es ergeben sich zwei Varianten: entweder man beginnt von vorne oder man akzeptiert den hohen Preis der ersten Syntheseroute.

An diesem fiktiven Beispiel soll gezeigt werden, dass die Entwicklung kostengünstiger Syntheserouten einen Kreisprozess darstellen kann, welcher nicht zwangsweise zum Erfolg führen muss.

Berücksichtigt man diese Preisgestaltung und den Rahmen, in denen sich diese Preise bewegen, und bedenkt zusätzlich die noch geringe Nachfrage nach Spezial-Chemikalien für den Bereich der MOFs/MAFs, die die organischen Linker zum Teil immer noch einnehmen, erklären sich die Gründe für die hohen Kosten von kommerziellen MOFs sehr leicht. Um die Preise von MOFs konkurrenzfähig niedrig zu gestalten, besteht die Aufgabe unter anderem darin, MOFs aus ihrem Nischen-Dasein zu holen, sie einer breiteren Anwendung zuzuführen und einem größerem Nutzerkreis zu präsentieren, so dass sich nach dem alten Prinzip von Angebot und Nachfrage die Nachfrage erhöht und somit auch das Angebot.

Um die Nachfrage ankurbeln zu können, bedarf es vorerst anderer Schritte. Der Markteintritt für MOFs muss ermöglicht werden. Damit ist gemeint, dass MOFs von Anfang an zu einem niedrigen Preis erhältlich sind, so dass potentielle Kunden, die sich für einen möglichen Einsatz von MOFs interessieren, nicht von den hohen Preisen abgeschreckt werden. Eine weitere Möglichkeit sind PR-Kampagnen rund um das Thema MOFs im allgemeinen, um diese Substanzklasse einem noch größeren Personenkreis bekannt zu machen. Diese Strategien sollen dazu führen, dass die Nachfrage nach MOFs steigt, sind aber nicht Teil dieser Arbeit.

Kommt man zurück auf die oben genannten Preise der Linker und bedenkt, dass diese Edukte in die MOFs einfließen, kommt man zu dem Schluss, dass sich die Edukt-Preise in den Preisen der MOFs wiederfinden werden. Hinzu kommen die Preise für die Synthese des MOFs an sich, die sich aus der Arbeitszeit sowie die Kosten für Metallsalze, Lösemittel, Geräte, etc. zusammensetzen.

Tabelle 3.1.: Kostenkalkulation von 3-Methyl-1,2,4-triazol als Linker für MOFs.

(a) Arbeitszeit und Kosten der Arbeitsschritte.

Processing	Stunden
Edukte zusammengeben	0.5
24 h Rückfluss kochen	2
einrotieren, lösen in H <sub>2</sub> O	2
HCl zugeben, abnuttschen	1.5
H <sub>2</sub> O abrotieren	2
in HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O/NaNO <sub>2</sub> geben, rühren	2
neutralisieren mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1
H <sub>2</sub> O abrotieren	3
4 x heiss mit EtOAc extrahieren	8
reine Arbeitszeit [h]:	22
Kosten [€]:	1100

(b) Kostenbasis der Berechnung

h/day	€/h	H <sub>2</sub> O [€/ m <sup>3</sup> ]	€/kg
7.8	50	4.11	0.5

(c) Vergleich der Preise für 1-Methyl-1,2,4-triazol (Stand August 2017).

Firma:	Sigma	Matrix Scientific	(diese Arbeit)
50 mg	€48.62	\$225 (≈€192.36)	
5 g		\$1035 (≈€880)	€1278.89
45 g			

(d) Materialkosten der Edukte bzw. Lösemittel (Stand September 2013).

Chemikalien	MW [g/mol]	Reaction Ratio [mol]	mol pro 45g Prod.	kg pro 45g Prod.	Kosten € pro 1 oder kg	Kosten € pro 45g Prod.	Abfall	Firma
1-Ac-3-thiosemicarbazid	133.17	0.747	0.55	0.07	1245.00	91.88		Sigma
HCl	39.46	6.472	4.80	0.18	120.40	21.08		Sigma
HNO <sub>3</sub>	63.01	2.58	1.91	0.12	28.04	3.38		Sigma
NaNO <sub>2</sub>	68.99	1.7	1.26	0.09	28.04	2.44		Sigma
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105.99	1.29	0.96	0.10	47.00	4.77		Sigma
NaOMe	54.02	1.5	1.11	0.06	75.40	4.53		Sigma
H <sub>2</sub> O	18	18.5	13.73	0.25	0.00411	0.00	0.5	-
MeOH	32.04	12.3	9.13	0.29	1.5	0.44	0.4	VWR
EtOAc	88.1	10.18	7.55	0.87	75.7	50.37	0.897	Sigma

### 3.2.2. Synthese von ZIF-8-analogen MAFs

Der Triazol-Linker wurde nun dazu verwendet, um MOFs herzustellen. Diese MOFs bilden ein Netzwerk, welches analog zu dem Netzwerk von ZIF-8 ist. Der Triazol-Linker ist dem Imidazol-Linker von ZIF-8 sehr ähnlich, die Linker unterscheiden sich nur durch ein zusätzliches Stickstoff-Heteroatom im fünfgliedrigen Ring. Es ergibt sich somit eine neue Nomenklatur, welche sich auf den Azol-Ring bezieht, die Bezeichnung ändert sich von „metal organic framework“ (MOF) zu „metal azolate framework“ (MAF). ZIF-8 wird innerhalb dieses Systems auch als MAF-4 bezeichnet.

Da sich der Triazol- und der Imidazol-Linker sehr ähnlich sind und das gleiche Kristallgitter aufspannen, können diese beiden Linker in einer Mischung eingesetzt werden, um so genannte „Mixed-MOFs“ herzustellen. Die Linker-Mischung, welche bei der Synthese eingesetzt wird, wirkt sich direkt auf die Mischung im entstehenden MOF- bzw. MAF-Gitter aus, es entstehen sogenannte „Mixed-MOF“, da zwei verschiedene Linker in einem MOF bzw. MAF vereint sind.

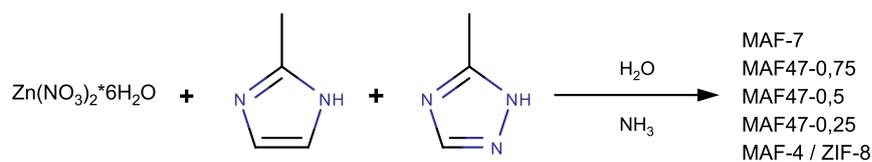
Um die Nomenklatur eindeutig zu halten, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit ein Anteil von 100 % MIM im MOF, also MAF-4, weiterhin als ZIF-8 bezeichnet. Setzt man Zinknitrat-hexahydrat mit 100 % MTZ um, erhält man MAF-7, verwendet man eine Mischung aus MIM und MTZ, erhält man MAF-47- $x$ , mit  $0 < x < 1$  mit der Formeleinheit  $\text{Zn}(\text{MIM})_{2x}(\text{MTZ})_{2-2x}$ .  $x$  steht hier für den Anteil an MTZ in der Linkermischung. [102] Es wird von 100 % MTZ ausgegangen mit abnehmenden Verhältnis, die restlichen Massenprozent werden folglich mit MIM aufgefüllt. Die durchgeführten Synthesen sind in Abb. 3.5a abgebildet, die eingesetzte Zusammensetzung der hergestellten MAFs ist in Tabelle 3.2 aufgelistet und die Synthese im Anhang A.5 Synthese der Reihe der MAFs, S. 137 eingehend beschrieben.

Tabelle 3.2.: Prozentuale Zusammensetzung der MAFs

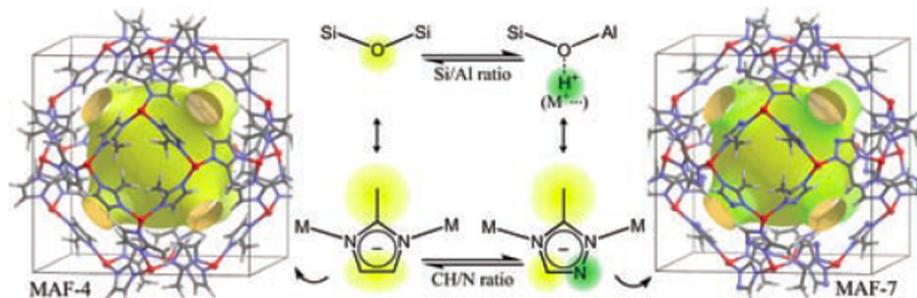
Kürzel	Anteil MTZ	Anteil MIM
MAF-7	100 %	0 %
MAF-47-0.75	75 %	25 %
MAF-47-0.5	50 %	50 %
MAF-47-0.25	25 %	75 %
ZIF-8	0 %	100 %

Die röntgenografische Analytik der hergestellten MAFs zeigt ein gleiches Kristallgitter

### 3.2. Synthese von ZIF-8 Analogen MOFs und deren Linkern



(a) Schema der MAF-Synthese nach [102].



(b) MAFs: Auswirkungen des Triazol-Linkers auf das Kristallgitter (aus [102]).

Abbildung 3.5.: Synthese der hergestellten MAFs MAF-47-0,25, MAF-47-0,5, MAF-47-0,75 und MAF-7 und deren Auswirkung auf das Kristallgitter.

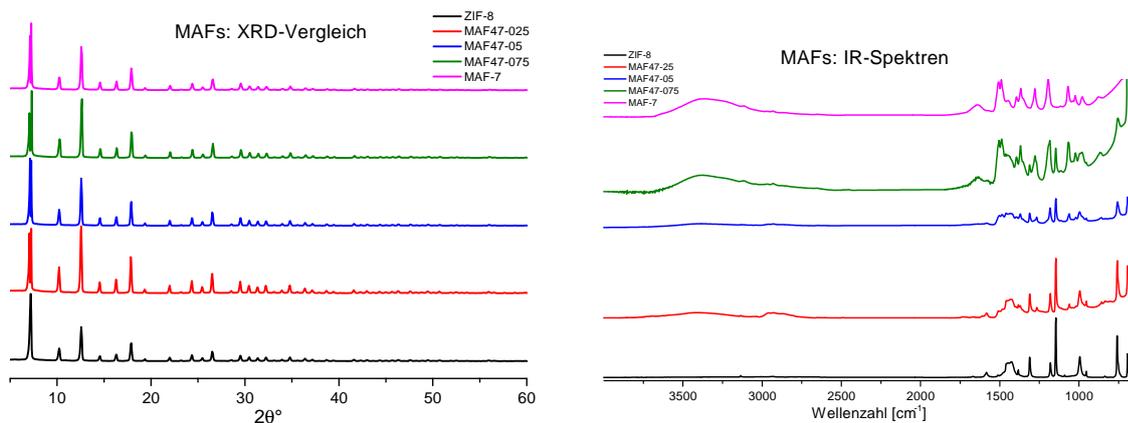
wie bei ZIF-8. Die zugehörigen XRD-Pattern sind in Abb. 3.6a abgebildet. Es lässt sich an der identischen Lage der Reflexe erkennen, dass das zusätzliche Stickstoff-Heteroatom im MTZ-Linker, welches aus dem Imidazol ein Triazol macht, keine Auswirkungen auf das gebildete Kristallgitter hat.

Der unterschiedliche Anteil an MTZ-Linker lässt sich mittels IR-Spektroskopie nachweisen. Die zugehörigen IR-Spektren sind in Abb. 3.6b abgebildet.

Im Vergleich der fünf Spektren sind in entsprechender Richtung zu- bzw. abnehmende Banden zu erkennen, was auf die unterschiedlichen Linker-Anteile zurückzuführen ist. Zu erkennen ist zunächst ein unterschiedlicher Anteil an Feuchtigkeit, was auf eine nicht konsequente Trocknung bzw. Aufarbeitung hindeutet.

Zusätzlich wurden REM-Aufnahmen angefertigt und eine Messung der Partikelgrößenverteilung (PSD) der erhaltenen Produkte durchgeführt, diese sind im Weiteren diskutiert und im Anhang abgebildet.

In Abb. A.4 im Anhang sind die Bilder der REM-Aufnahmen zu sehen. Hier sieht man sehr



(a) Vergleich der XRD-Pattern der hergestellten MAFs mit ZIF-8.

(b) Vergleich der IR-Spektren der hergestellten MAFs mit ZIF-8.

Abbildung 3.6.: Vergleich der pXRD-Pattern und IR-Spektren der hergestellten MAFs, von oben nach unten: MAF-7, MAF-47-0,75, MAF-47-0,5, MAF-47-0,25 und ZIF-8 (v.o.n.u. zunehmender Anteil MIM, bzw. abnehmender Anteil MTZ).

gut bei allen 4 MAFs die sodalith-ähnliche Struktur, die für ZIF-8 analoge Verbindungen typisch ist. Gut zu erkennen ist auch die unterschiedliche Grössenordnung der Produkte, wie sie die Resultate der PSD-Messung bestätigten.

In Abb. A.5f, A.5g, A.5h und A.5i im Anhang sind die Resultate der PSD-Messungen von abgebildet, zusammen mit denen von ZIF-8 (Abb. A.5e) und weiteren, in dieser Arbeit eingesetzten MOFs.

### 3.3. Inertisierung der MOF-Strukturen

Um dem verwendeten Reaktivgas weniger Angriffsfläche am MOF zu bieten, wurden Gedanken zur Inertisierung der MOFs angestellt. Hierbei gibt es verschiedene Ansatzpunkte, da MOFs unterschiedliche Komponenten aufweisen, von denen jede einen Angriffspunkt für sich darstellen kann. Ein Ansatz zur Inertisierung ist, neben der Vermeidung solcher Angriffspunkte, das Inertisieren der einzelnen Komponenten.

Diese Angriffsflächen an den Linkern und an den Metall-Clustern für das Reaktivgas können untersucht werden, hier wurde zur Abgrenzung das Hauptaugenmerk auf den organischen Linker gelegt. Dieser stellt vom Anteil an der inneren Oberfläche die größte Angriffsfläche dar. Das Metall-Zentrum, welches die Knoten zwischen den organischen Linkern darstellt, kann ebenfalls geschützt werden. Diese Möglichkeit der Inertisierung

soll hier aber nicht weiter Betrachtungsgegenstand sein.

Der organische Linker kann chemisch so verändert werden, dass sich dem Reaktivgas keine oder zumindest eine verkleinerte Angriffsfläche bietet. Dies kann auf unterschiedliche Arten funktionieren. Zum einen kann die Bindungssituation im Linker verändert werden, so dass dem Reaktivgas kein Zugang zu strukturauflösenden Reaktionen gegeben wird.

Dies kann geschehen, in dem mögliche funktionelle Gruppen am Linker entweder blockiert oder geschützt werden. Anleihen könnte hier die Schutzgruppen-Chemie der organischen Synthese bieten [108, 109]. Hier werden die funktionellen Gruppen so geschützt, dass nur noch die Gruppen zugänglich sind, welche zur Synthese des MOF-Gitters notwendig sind. Nach der Synthese werden die Schutzgruppen wieder entfernt und stehen zur Verfügung. Die Schutzgruppe ist so zu wählen, dass sie die Synthesebedingungen des MOFs unbeschadet übersteht.

Die Inertisierung des Linkers kann auf unterschiedliche Arten erfolgen, hier wurde auf perfluorierte Linker zurückgegriffen. Die C-F-Bindung ist mit einer Standardbildungsenthalpie von  $489 \text{ kJ mol}^{-1}$  sehr stabil [30], so dass man davon ausgehen kann, dass diese Bindung von einem Reaktivgas nicht angegriffen wird. Im einfachsten Fall ist dieser Linker Tetrafluoroterephthalsäure ( $\text{F}_4\text{BDC}$ ). Hier sind die vier Wasserstoffe des BDCs gegen vier Fluoratome ausgetauscht. Bei BDC wird der Angriff dann am wahrscheinlichsten an der Carbonylgruppe erfolgen, welche aber wiederum in dem gebildeten Metall-Cluster gebunden ist.

Nachdem perfluorierte MOFs nicht kommerziell erhältlich sind, wurde versucht, diese MOF-Klasse zu synthetisieren. Hierbei traten diverse Herausforderungen zutage, unter anderem weist  $\text{F}_4\text{BDC}$  eine bessere Löslichkeit in polaren Medien auf als reines BDC. Somit können Syntheserouten für herkömmliche MOFs, die BDC enthalten, nicht angewendet werden. Es müssen also die Syntheserouten angepasst werden, oder andere Wege gewählt werden.

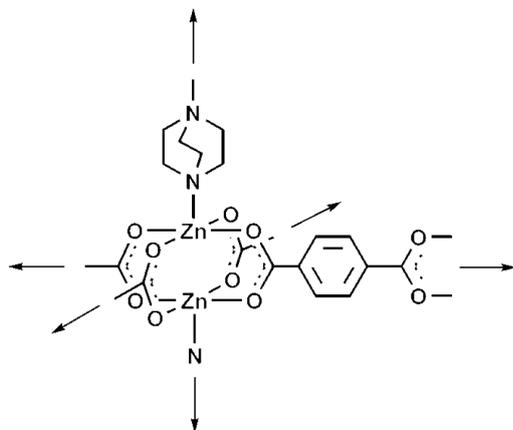
Es besteht die Möglichkeit, andere perfluorierte MOFs zu wählen, welche bereits bekannt sind. Nach eingehender Recherche wurden diverse fluorierte MOF-Systeme gefunden und auf ihre Tauglichkeit überprüft.

Ein MOF wurde ausgewählt, welches eine so genannte „*pillared layer*“-Struktur ausbildet. Hier werden zwei Linker im Verhältnis 1:2 eingesetzt. Der Linker im doppelten Verhältnis stellt dabei eine 2D-Ebene her, welche durch den zweiten Linker senkrecht zu dieser Ebene zusammengehalten werden. In Abb. 3.7a ist schematisch ein Metall-Cluster abgebildet.

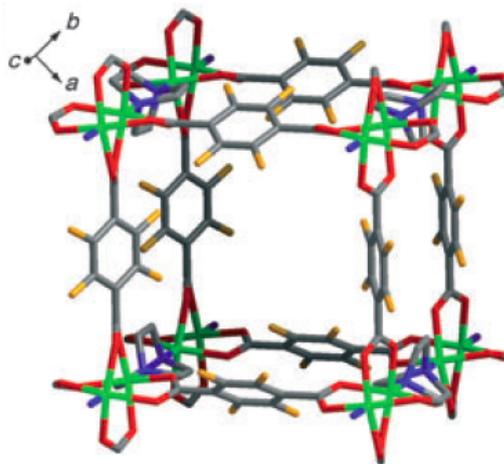
Hier steht der zweite Linker senkrecht auf der 2D-Ebene (in dieser Abbildung senkrecht nach oben), als Linker fungiert hier dabco (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan), die 2D-Ebene wird hier von BDC und dem Zink-Cluster gebildet.

Im Vergleich zu den MAFs kann man auch hier von einem MixedMOF sprechen, da in einem MOF zwei verschiedene Linker vorhanden sind. Im Gegensatz zu den MAFs soll hier aber die gebildete Pillard-Layer-Struktur in den Vordergrund gestellt werden. Analog zu der Serie der MAFs soll hier die Eigenschaft der inneren Oberfläche des MOFs verändert werden.

Bei dem gewählten MOF wird als Linker im doppelten Verhältnis  $F_4BDC$  gewählt, als verknüpfender Linker kommt dabco zum Einsatz, wie oben beschrieben. Als Metall wird Zink verwendet. Daraus leitet sich eine Struktur ab, bei der die 2D-Ebene aus Zink-Knoten und  $TFBDC$  gebildet wird. Diese Ebenen werden durch dabco senkrecht dazu zusammengehalten. In Abb. 3.7b ist dies für das hergestellte  $Zn[F_4BDC_2dabco]$  abgebildet, die 2D-Ebene befindet sich parallel zur Zeichenebene, dabco steht senkrecht dazu nach hinten.



(a) Schema eines Knoten einer Pillard-Layer-Struktur (aus [110]).



(b) Pillard-Layer-Struktur von  $Zn[F_4BDC_2dabco]$  [102].

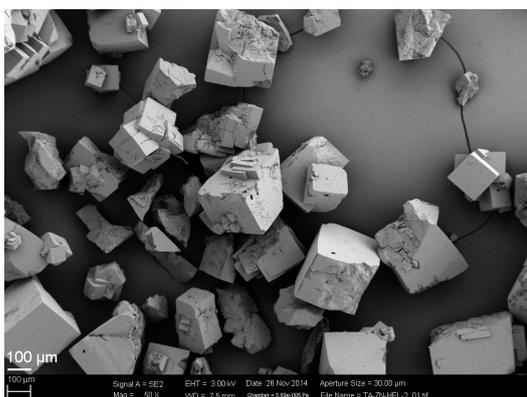
Abbildung 3.7.: Schema einer Pillard-Layer-Struktur und Struktur von  $Zn[F_4BDC_2dabco]$ .

Die Synthese des  $Zn[F_4BDC_2dabco]$  erfolgte solvothermal nach Kim *et. al.* [111] und ist im Anhang A.6 Synthese von  $Zn[F_4BDC_2dabco]$ , S. 139 eingehend beschrieben.

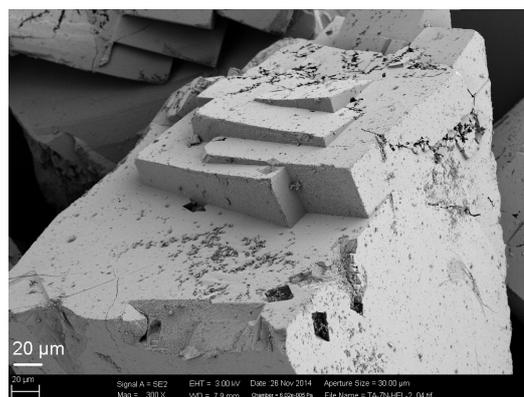
Bei dieser Synthese wird dabco in DMF gelöst und zu einer Lösung aus Zinknitrat-hexahydrat und  $F_4bdc$  in Metanol gegeben. Nach ca. 1 h rühren wird der weiße Niederschlag abfiltriert und die Lösung in einen Stahlautoklaven mit Teflon-Liner gegeben. Der

### 3.3. Inertisierung der MOF-Strukturen

Autoklav wird verschlossen und mit einem Ölbad auf 120 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt, die Temperatur wird für 7 h gehalten. Nach Ablauf der Zeit wird die Temperierung des Ölbad ausgeschaltet und der Autoklav im Ölbad belassen, bis er auf Raumtemperatur abgekühlt ist. Nach Öffnen des Autoklaven wird das gelbliche bis farblose Produkt abfiltriert, mit Methanol und DMF gewaschen und an Luft getrocknet.



(a) REM-Aufnahme von  $\text{Zn}[\text{F}_4\text{bdc}_2\text{dabco}]$  (Übersicht).



(b) REM-Aufnahme von  $\text{Zn}[\text{F}_4\text{bdc}_2\text{dabco}]$  (Detail).

Abbildung 3.8.: REM-Aufnahmen von  $\text{Zn}[\text{F}_4\text{bdc}_2\text{dabco}]$ , Übersicht und Detail.

Die Analytik in Form von IR, XRD-Pattern, PSD und REM-Aufnahmen zeigt weitestgehende Übereinstimmung bei den Literaturwerten. Das IR wird im Anhang nach der Synthesebeschreibung beschrieben.

Das XRD-Pattern, abgebildet in Abb. A.2b stimmt unter Berücksichtigung von Verschiebungen mit der Literatur [111] überein, die REM-Aufnahmen (Abb. 3.8) zeigen regelmäßige kubische Strukturen mit einer Kantenlänge von ca. 130 – 254 μm, aus der überwiegend kubischen Geometrie der abgebildeten Kristallite kann ein mittlerer Durchmesser von ca. 180 μm angenommen werden. Dies entspricht auch in etwa den Ergebnissen der PSD, vgl. Abb. A.5j im Anhang. Hier ist ein Maximum bei 160 μm ersichtlich. Der flache Anstieg zum Maximum deutet auf eine hohe Anzahl kleineren Partikeln hin. Diese sind in der REM-Aufnahme ebenfalls sichtbar, wurden aber bei dieser Aufnahme nicht im Vordergrund abgebildet.

### 3.4. Analytik der eingesetzten MOFs

Die eingesetzten MOFs wurden diverser Analytik unterzogen, um im Anschluss an diverse Untersuchungen Veränderungen feststellen zu können. Es wurden REM-Aufnahmen angefertigt, um die Kristallinität zu visualisieren und um diese mit den Ergebnissen der PSD zu vergleichen, ebenso wurden IR-Spektren aufgenommen und eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt.

In Abb. A.1 im Anhang sind die REM-Aufnahmen abgebildet. Hier zeigen sich bei allen MOFs bis auf Al-BDC und Fe-BTC deutliche kristalline Strukturen. Diese sind je nach MOF unterschiedlich ausgeprägt sind und in ähnlichen Größenordnungen liegen, wie man am nahezu identischen Maßstab der fünf Aufnahmen erkennen kann. Die weiße Längenskala im unteren, linken Bildrand entspricht 1  $\mu\text{m}$  bei Al-BDC, Fe-BTC, ZIF-8 und UiO-66, bei Cu-BTC entspricht die Längenskala 2  $\mu\text{m}$ . Bei Cu-BTC ist im Bildausschnitt der abgebildete Kristallit nur ausschnittsweise abgebildet. Bei Al-BDC sind amorph anmutende sphärische Gebilde zu sehen, bei Fe-BTC sind dies amorph erscheinende Partikel ohne weitere erkennbare Ordnung. Wie das pXRD der fünf MOFs aber zeigt, ist auch Al-BDC kristallin.

Die Partikelgrößenverteilungen sind im Anhang in Abb. A.5 für Al-BDC, Cu-BTC, Fe-BTC und UiO-66 und in Abb. A.5e-A.5i für ZIF-8 und die Reihe der MAFs dargestellt. Anhand der Resultate der PSD von Cu-BTC lässt sich erkennen, dass die Verteilung bei etwa 17  $\mu\text{m}$  ein Maximum aufweist, jedoch nicht monomodal ist und bei etwa 2  $\mu\text{m}$  ein lokales Maximum besitzt. Dies kann von den kleinen Kristalliten von Cu-BTC herrühren, welche in den REM-Aufnahmen in Abb. A.1b im Anhang neben den großen Kristalliten zu sehen sind.

Ebenfalls eine bimodale Größenverteilung weisen die MOFs Al-BDC und Fe-BTC auf, lediglich UiO-66 ist monomodal mit einem Maximum bei etwa 2  $\mu\text{m}$ . Im Vergleich zu den REM-Aufnahmen sind dies offensichtlich die Konglomerate aus den Kristalliten, die im Bild mit einer Größe von unter 0.5  $\mu\text{m}$  zusammengewachsen sind.

Die IR-Spektren der 4 MOFs sind im Anhang in Abb. A.3b abgebildet, sie sollen hier zunächst nur der Vollständigkeit halber aufgeführt werden. Sie werden mit den Resultaten der jeweiligen Untersuchung verglichen, ebenso wie die XRD-Pattern, abgebildet in Abb. A.3a im Anhang.

Die thermogravimetrische Analyse der vier MOFs ist in Abb. A.2a im Anhang abgebildet. Anhand dieser wird deutlich, dass Cu-BTC mit einer Zersetzungstemperatur von etwas

über 300 °C das thermisch instabilste MOF ist, Al-BDC dagegen mit über 540 °C das stabilste. Dies entspricht auch den gefundenen Literaturwerten der MOFs.

Ebenfall durchgeführt wurden REM-Aufnahmen, wie am Beispiel von Cu-BTC schon erwähnt. Diese sind in Abb. A.1 im Anhang abgebildet. Hier lässt sich, wie ebenfalls am Beispiel von Cu-BTC erläutert, deutlich das gleiche Ergebnis wie aus den PSD-Messungen erzielt, ablesen.

## 4. Stabilitätsüberprüfung an der Labor-Anlage

Das Kriterium der Stabilität der ausgewählten und hergestellten MOFs gegenüber zu adsorbierenden Fluiden ist von entscheidender Bedeutung für die Anwendung, speziell für die Wiederverwendbarkeit des MOFs. Ist die Stabilität nicht gegeben, reagiert das MOF mit dem Fluid, dies kann unter Umständen unkontrolliert verlaufen und somit ein Sicherheitsrisiko bei der Anwendung darstellen.

Hierfür wurden auf einer Labor-Anlage Voruntersuchungen angestellt, um die generelle Stabilität zu testen, um so zu entscheiden, welche MOFs für weitere, quantifizierende Untersuchungen geeignet sind.

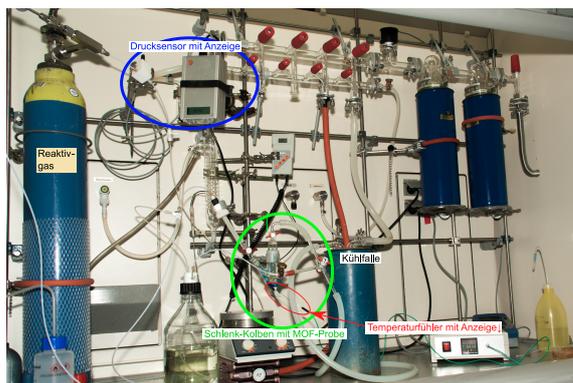
### 4.1. Durchführung der Stabilitätsprüfung

Um die Stabilität zu untersuchen, wurde eine Labor-Anlage aufgebaut, mit deren Hilfe die einzelnen MOFs mit den Reaktivgasen  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{SO}_2$  kontrolliert in Verbindung gebracht werden können. Der Aufbau und das Fließbild der Anlage ist in Abb. 4.1 zu sehen.

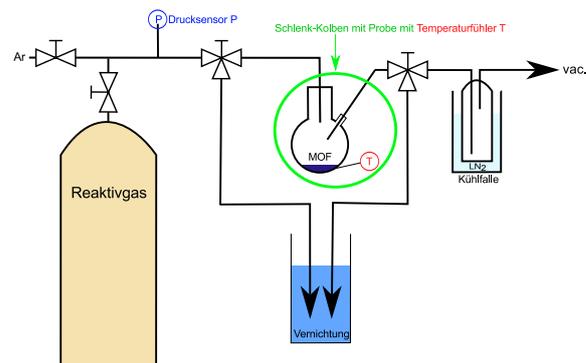
Mit dieser Anlage werden die MOFs in einem Schlenk-Kolben aus Glas über eine sog. Schlenk-Line und einer Drehschieberpumpe unter Vakuum (ca.  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar) gesetzt. In dieses Vakuum im Schlenk-Kolben wird das Reaktivgas entspannt. Mittels des Glaskolbens kann sofort eine visuelle Veränderung der MOFs festgestellt werden, wie z.B. Farbänderungen des MOFs.

Durch einen an die Außenwand des Glaskolbens angebrachten Temperaturfühler kann ein möglicher Temperaturanstieg während des Kontakts mit Reaktivgas verfolgt werden. Die Aussage hierbei ist lediglich qualitativ, da die Temperaturmessung mit diesem Aufbau und dieser Art der Messung nicht zweifelsfrei quantifiziert werden kann. Durch das

#### 4.1. Durchführung der Stabilitätsprüfung



(a) Foto der Anlage im Abzug.



(b) Fließbild der Anlage.

Abbildung 4.1.: Laboraufbau zur Stabilitätsprüfung von MOFs mit Reaktivgasen.

Anbringen des Temperaturfühlers am runden Glaskolben und der Wärmekapazität des Glases werden durch diese Konstruktion zwei relativ große Fehlerquellen in Kauf genommen.

Die vormalig genannte Fehlerquelle der Temperaturmessung, hier auf der Außenseite des Glaskolbens angebrachte Temperaturfühler, kann mit speziell in das Glasgefäß eingebundenen Temperaturfühlern umgangen werden. Diese speziell eingebundenen Temperaturfühler sollten direkten Kontakt zur MOF-Probe herstellen, damit exaktere und weiterführende Ergebnisse erzielt werden können. Dabei stellt jedoch die Durchführung des Temperaturfühlers durch die Glaswand, welche auch noch beständig gegen die eingesetzten Reaktivgase sein muss, eine gewisse Herausforderung dar. Diese Aufgabenstellung ergab sich im Laufe dieser Arbeit und wurde nicht als Teil dieser Arbeit weiter verfolgt.

Eine nachfolgende Analytik erfolgte mittels IR-Spektroskopie und Pulverdiffraktometrie (pXRD). XRD wurde gewählt, da ein Erhalt der Kristallinität und somit der eingesetzten Substanz wichtig ist für die wiederholte Gasspeicherung. Verliert die Probe ihre Kristallinität oder ändert sich diese, ändert sich auch das MOF, welches eingesetzt wurde, und es kann nicht mehr davon ausgegangen werden, dass es sich um die anfangs eingesetzte Substanz handelt. Um dies zu unterstreichen, wurden vor und nach der Behandlung IR-Spektren aufgenommen. So kann untersucht werden, ob sich die eingesetzte Probe chemisch verändert und es lassen sich entsprechende Veränderungen am Linker erkennen. In Kombination der beiden Untersuchungen kann somit eine Aussage gemacht werden, ob sich die Probe stabil oder instabil gegenüber dem Reaktivgas verhält.

MOFs können mit dieser Anlage ebenfalls aktiviert werden. Dies geschieht durch Vorlegen des MOFs in einen Schlenk-Kolben, welcher unter Vakuum ( $\text{ca. } 3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ ) gesetzt wird

und durch ein Ölbad für längere Zeit entsprechend temperiert wird. Gängig sind hierfür Zeiten um 4 – 6 h und Temperaturen um 100 – 150 °C.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur unter Vakuum wird der Temperaturfühler an der Außenwand des Glaskolbens angebracht und das Reaktivgas wird nun vorsichtig in das Vakuum im Schlenk-Kolben entspannt und mittels Reaktivgas Normaldruck bis leichter Überdruck hergestellt. Die Anlage ist dabei so abgesichert, dass keine zu hohen Überdrücke in der Anlage aufgebaut werden können. Der Sicherung erfolgte mit einem Stopfen, welcher mit einer Schliffeder nur gegen Herausfallen, nicht aber gegen Überdruck gesichert wurde.

Während des Kontakts des Reaktivgases mit dem MOF wird der Temperaturverlauf verfolgt und die Temperaturänderung notiert. Nach einer Zeit von 5 min wird das Reaktivgas im überstehenden Kolbenvolumen mittels Inertgas, bei dieser Anlage Argon, ausgetrieben und in die Vernichterlösung (gesättigte Natronlauge) gedrückt. Zusätzlich wurde nochmals Vakuum auf das MOF gegeben, um auch letzte Reste von Reaktivgas aus dem MOF zu entfernen. Zur Probenentnahme wird die Anlage mittels Argon unter Normaldruck gesetzt. Die entnommenen MOF-Proben werden untersucht, um festzustellen, ob das Reaktivgas die MOF-Probe verändert hat. Der Kolben wird zur besseren Handhabung mittels Inertgas unter Normaldruck gesetzt und gelagert.

Die Anlage ist so aufgebaut, dass zu jedem Zeitpunkt Inertgas in jeden Prozessstrang geleitet werden kann. Der Gasstrom kann dann in die Vernichterlösung geleitet werden, siehe Abb. 4.1b. Dies ist zum einen erforderlich, um das Reaktivgas wieder von der MOF-Probe zu trennen (s.o.), zum anderen auch, um kritische Situationen zu unterbinden oder abzuwenden, in dem der laufende Versuch abgebrochen wird. Ebenso kann der Prozessstrang bis vor den Schlenk-Kolben mit der MOF-Probe mit Reaktivgas so gespült und in die Vernichterlösung geleitet werden. So kann sicher gestellt werden, dass ausschliesslich Reaktivgas auf die MOF-Probe gelangt.

Bei der hier aufgebauten Anlage zur Stabilitätsprüfung kommen Glaskolben als Probengefäße zum Einsatz, dadurch ist der Druckbereich auf Unterdruck bis Normaldruck limitiert. Ebenfalls nicht bestimmt ist die zudosierte Gasmenge, da das Gasvolumen der Anlage nicht quantifiziert wurde und das angelegte Vakuum Schwankungen aufwies. Diese Punkte sind auch nicht Hauptaugenmerk dieses Aufbaus, es ging hier primär um die Überprüfung der Stabilität der MOFs, die Quantifizierung erfolgte in dieser Arbeit anderweitig zu einem späteren Zeitpunkt, basierend auf den hier getroffenen qualitativen Aussagen zur Stabilität.

Eine alternative Temperaturmessung, welche das oben erwähnte Einbringen eines Temperaturfühlers in den Probenbehälter und direkten Kontakt zur MOF-Probe entbehrlich macht, ist das Verfahren, welches von Mitarbeitern des Fraunhofer ISE unter Leitung von Prof. Kaskel und Herrn Leistner [112, 113] entwickelt wurde. Hierbei wird die entstehende Wärmetönung der entstehenden Adsorptionswärme mittels Infrarot-Sensoren erfasst. Die Sensoren befinden sich über der MOF-Probe und sind auf diese gerichtet. Hiermit wird die während der Adsorption frei werdende Wärmetönung in Echtzeit erfasst und kann in Kombination mit der zudosierten Gasmenge in Korrelation gebracht werden.

Eine Übersicht der auf der Labor-Anlage gewonnen Erkenntnisse der untersuchten Kombinationen aus MOF und Reaktivgas ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Es sind sowohl visuell positive und negative Beobachtung, als auch Temperaturänderungen aufgeführt. Die angegebenen Temperaturen ( $\delta T$ ) entsprechen den gemessenen Temperaturänderungen während des Adsorptionsversuchs, ein Haken ( $\checkmark$ ) symbolisiert ein gesamtpositives Ergebnis, ein Minus ( $-$ ) steht für ein gesamt negatives Versuchsergebnis.

Tabelle 4.1.: Übersicht aus Kombination MOF und Reaktivgas. Die angegebenen Temperaturen ( $\delta T$ ) entsprechen den gemessenen Temperaturänderungen während des Adsorptionsversuchs, Haken ( $\checkmark$ ) steht für ein gesamt positives, Minus ( $-$ ) für ein gesamt negatives Versuchsergebnis.

MOF	Reaktivgas		
	NO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
Al-BDC	-	-	$\checkmark$
$\delta T$	10 K	1 – 2 K	3 K
Cu-BTC	-	-	$\checkmark$
$\delta T$	11 K	6 K	8 K
Fe-BTC	-	-	$\checkmark$
$\delta T$	5 K	1 – 2 K	6 K
ZIF-8	-	-	$\checkmark$
$\delta T$	30 – 40 K	20 K	7 K
UiO-66	-	-	$\checkmark$
$\delta T$	9 K	2 – 3 K	5 K

Es hat sich gezeigt, dass bei Gasadsorption ein Anstieg um etwa 5 – 10 K messbar ist, es kann sich hierbei um Sorptionswärme oder Zersetzungswärme handeln. Auch wenn ein erster positiver optischer Eindruck und ein geringer Temperaturanstieg von etwa 2 K eine positive Stabilität des MOFs gegenüber dem Reaktivgas vermuten lässt, so können sich in

der anschließenden Analytik wie pXRD oder IR dennoch deutliche Unterschiede zu den Ausgangssubstanzen zeigen. Dies wird am Beispiel von Chlorgas deutlich: die gemessene Temperatur steigt um nicht mehr als 6 K an, in der anschließenden Analytik zeigen sich jedoch im Vergleich zur Ausgangssubstanz bei allen untersuchten MOFs deutliche Veränderungen in den gemessenen Spektren. Hingegen tritt bei ZIF-8 ein Temperaturanstieg um 20 K und eine sofortige Zersetzung ein, welche auch visuell erkennbar ist. Hier bildet sich Rauch und das farblose MOF-Pulver verfärbt sich stark.

Diese Beobachtungen und Ergebnisse werden im Folgenden eingehender erläutert und erörtert. Zuerst wird die Begasung mit  $\text{NO}_2$  besprochen, dann die mit  $\text{Cl}_2$  und zu Letzt die Begasung mit  $\text{SO}_2$ , da diese am vielversprechendsten ist.

## 4.2. Begasung der MOFs mit NO<sub>2</sub>

Bei der Begasung mit NO<sub>2</sub> nach obiger Vorgehensweise hat sich ein moderater Temperaturverlauf der einzelnen MOFs gezeigt, er lag bei 5 – 11 K. Bis auf ZIF-8, hier hat sich nach wenigen Sekunden Zersetzung gezeigt, die Temperatur ist dabei um 30 – 40 K gestiegen. In den IR-Spektren ist dies anhand der Änderung des Spektrums auch deutlich zu erkennen.

Im IR-Spektrum von ZIF-8 (Abb. 4.2d) ist in der Mitte das reine MOF-Spektrum zu sehen, oben das Spektrum der begasten Probe. Zusätzlich wurde noch das Spektrum von Zinnitrat (unteres Spektrum) eingefügt, da sich dieses bei der Zersetzung gebildet hat. Im direkten Vergleich der Spektren lässt sich erkennen, dass dies auch im gewissen Umfang geschehen ist. Eine weitere Untersuchung des Rückstandes ist im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgt, da hier ein stabiles MOF in Kombination mit dem Reaktivgas gesucht wurde.

In Abb. 4.2 sind die zugehörigen IR-Spektren abgebildet, rot hinterlegt sind die markante Bereiche, in welchen NO-Banden auftreten können.

In Abb. 4.4 sind in rot die zugehörigen XRD-Pattern der mit NO<sub>2</sub> begasten MOFs abgebildet, zugleich sind hier in Blau die Pattern der Begasung mit Cl<sub>2</sub> mit abgebildet. Bei ZIF-8 ist kein XRD-Pattern für die NO<sub>2</sub>-Begasung abgebildet, hier hat die direkte Beobachtung der Zersetzung ein XRD-Pattern unnötig gemacht.

Bei allen MOF-Proben ist zu sehen, dass ein Verlust der Kristallinität erfolgt ist. Somit ist eine weitere Untersuchung der Speicherfähigkeit von NO<sub>2</sub> in diesen MOFs bzw. der Stabilität dieser MOFs gegenüber NO<sub>2</sub> nicht weiter notwendig, da der Erhalt der Kristallinität essenziell für die Gasspeicherung ist. Bricht die Kristallinität und damit die innere Oberfläche weg, kann auch kein Gas mehr in der ursprünglichen Struktur gespeichert werden.

Es ist möglich, dass dann ein amorphes Substrat zurück bleibt, welches im Stande ist, Gas in gewissem Umfang zu adsorbieren. Aber in diesem Falle wird nicht mehr Gas in ein MOF adsorbiert, sondern in eine veränderte Substanz. Dies soll aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden, bietet aber Raum für weitergehende Untersuchungen.

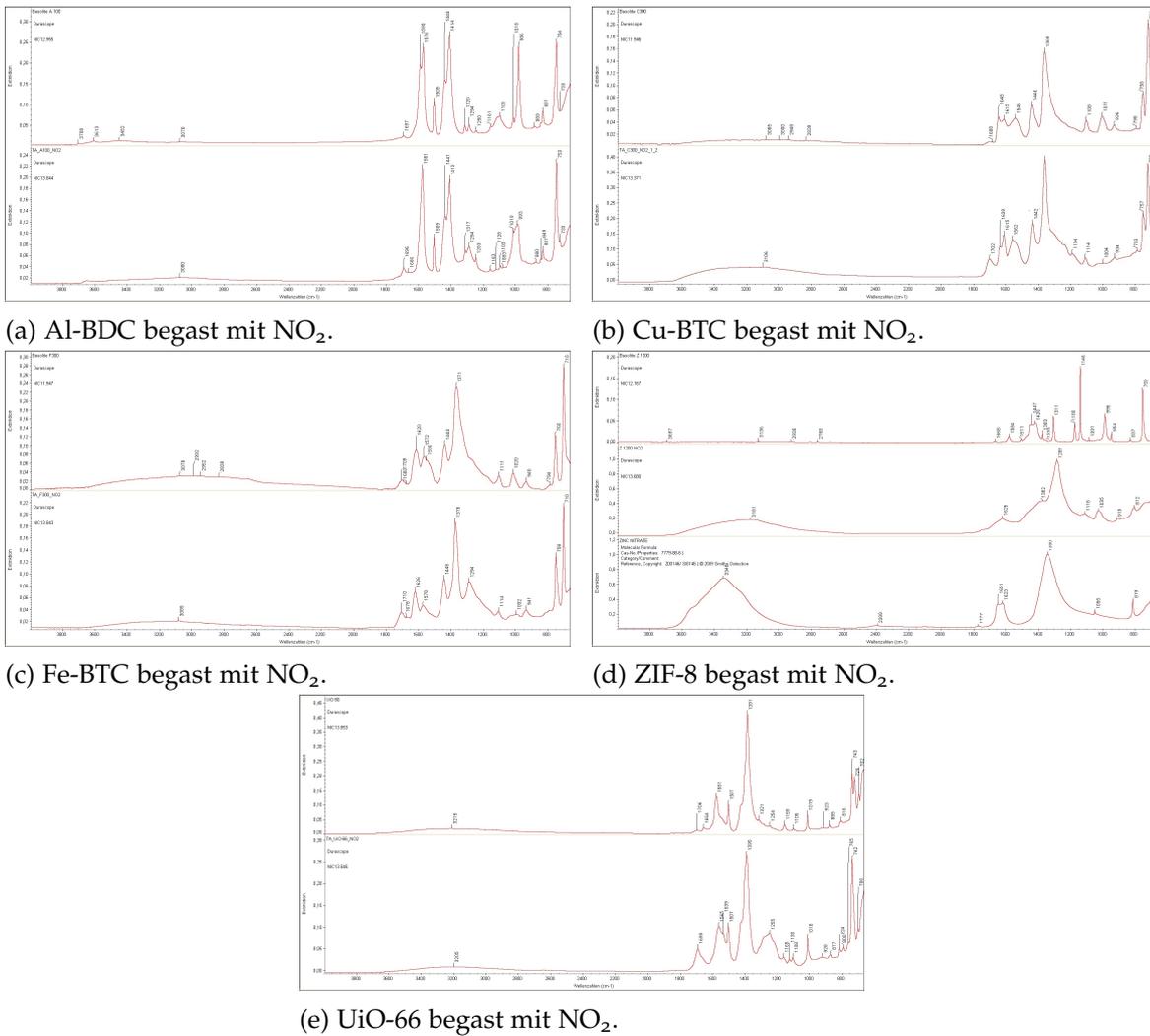


Abbildung 4.2.: IR-Spektrum von MOF-Proben begast mit NO<sub>2</sub>. Rot unterlegt der Bereich einer möglichen NO-Bande. Jeweils: oben: NO<sub>2</sub>@MOF, unten: MOF rein.

### 4.3. Begasung der MOFs mit Cl<sub>2</sub>

Auf der Labor-Anlage zur Stabilitätsprüfung wurden die MOFs auch mit Cl<sub>2</sub> begast. Hier zeigt sich ein analoges Bild wie bei der Begasung mit NO<sub>2</sub>. Visuell wurde keine Änderung der Substanzen beobachtet. Selbst bei ZIF-8 fand, im Gegensatz zur NO<sub>2</sub>-Begasung, keine visuell erkennbare Zersetzung statt.

Im IR-Spektrum und in den XRD-Pattern sind dagegen die Änderungen der Substanzen deutlich sichtbar. In Abb. 4.3 sind die jeweiligen IR-Spektren abgebildet, jeweils rot das Spektrum der mit Cl<sub>2</sub> begasten Probe, blau das Spektrum der Ausgangssubstanz. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die MOFs chemisch verändert haben, sie zeigen bis auf Fe-BTC eine Veränderung in den Banden, sowohl bei der Anzahl als auch bei der Intensität.

Bei Al-BDC ist die Bande bei 1105 cm<sup>-1</sup> verschwunden, bei Cu-BTC ist eine breite Bande bei 1300 – 1100 cm<sup>-1</sup> sowie eine Bande bei 1699 cm<sup>-1</sup> hinzugekommen. Ebenso hat sich deutlich Feuchtigkeit in dem MOF gesammelt, wie der Berg bei 3500 – 2800 cm<sup>-1</sup> erkennen lässt. Dies ist auch an dem MOF-Material des Cu-BTC erkennbar, welches sich hier von dunkelblau zu hellblau verfärbt hat.

Das IR-Spektrum von ZIF-8 zeigt eine deutliche Zunahme der Banden an. Zunächst sind Banden in dem Bereich von 3121 – 2639 cm<sup>-1</sup> auffällig, was wiederum auf eingelagertes Wasser hinweist. Es folgen Banden bei 1621, 1574, 1239, 1070 cm<sup>-1</sup>, welche bei der Ausgangssubstanz nicht vorhanden waren.

Bei dem Spektrum von UiO-66 fällt auf, dass im Bereich von Wasser (3500 – 2900 cm<sup>-1</sup>) bei der mit Cl<sub>2</sub> begasten Probe keine Bande zu sehen ist. Dies liegt daran, dass die Probe während der IR-Messung schon wieder Wasser aus der Umgebung aufgenommen hat. Dagegen haben sich die Banden im Bereich von 1579 cm<sup>-1</sup> und 1507 cm<sup>-1</sup> nach der Begasung mit Cl<sub>2</sub> verändert.

In Abb. 4.4 sind in blau die entsprechenden XRD-Pattern der jeweils mit Cl<sub>2</sub> begasten Proben abgebildet. Hier kann ein Verlust der Kristallinität, bzw. eine Veränderung der Kristallstruktur verzeichnet werden.

In wie weit oder an welcher Stelle sich die Kristallstruktur verändert hat, wurde nicht weiter untersucht, da das Hauptaugenmerk auf die Suche nach einer stabilen Kombination aus MOF und Reaktivgas gerichtet war. So bald sich Änderungen am Kristallgitter

### 4.3. Begasung der MOFs mit Cl<sub>2</sub>

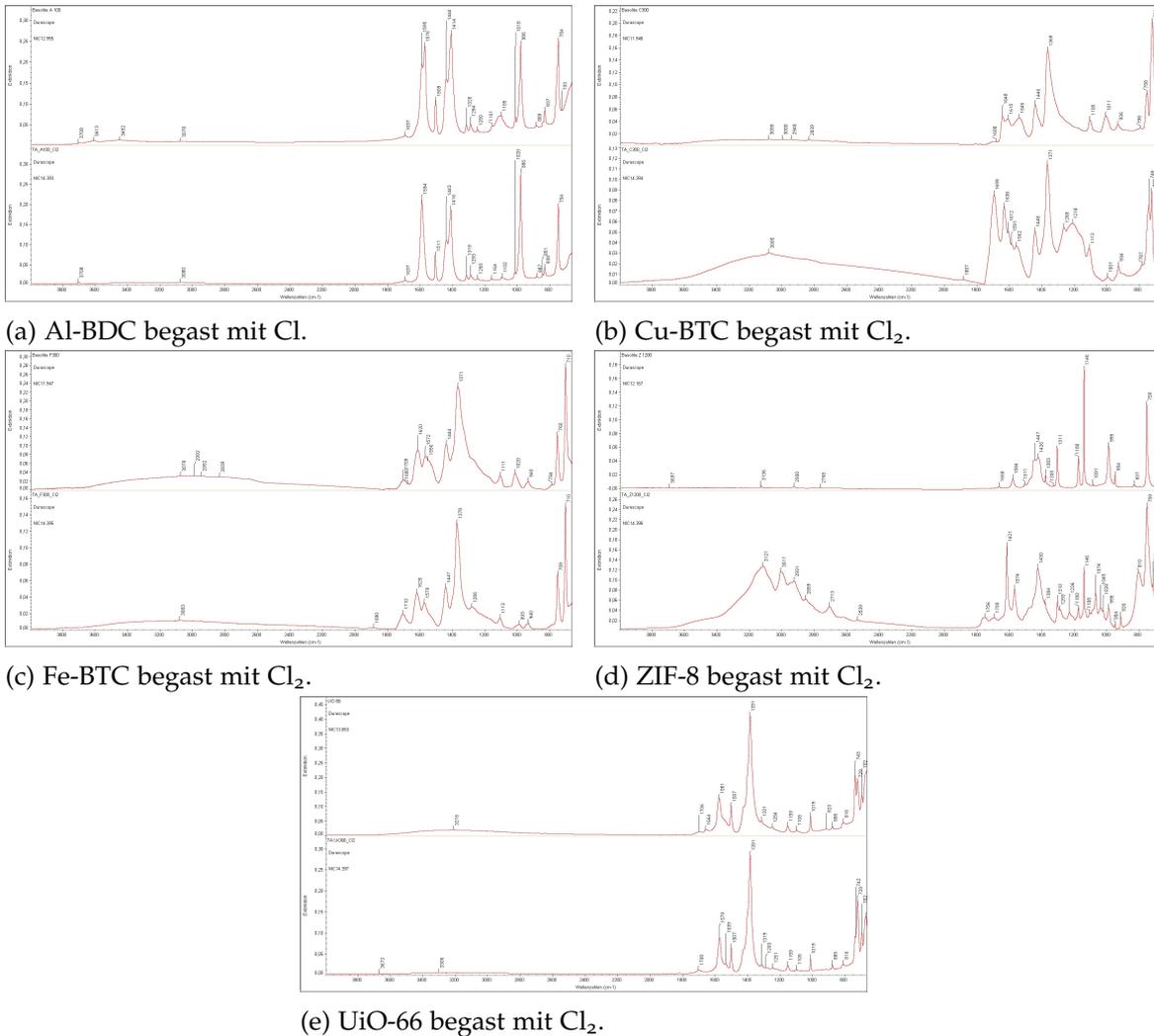


Abbildung 4.3.: IR-Spektrum von MOF-Proben begast mit Cl<sub>2</sub>. Jeweils: rot: Cl<sub>2</sub>@MOF, blau: MOF rein.

bemerkbar machen, ist davon auszugehen, dass die Ausgangssubstanz sich verändert hat und die Kombination aus MOF und Reaktivgas (hier Cl<sub>2</sub>) somit verworfen werden kann.

### 4.3. Begasung der MOFs mit Cl<sub>2</sub>

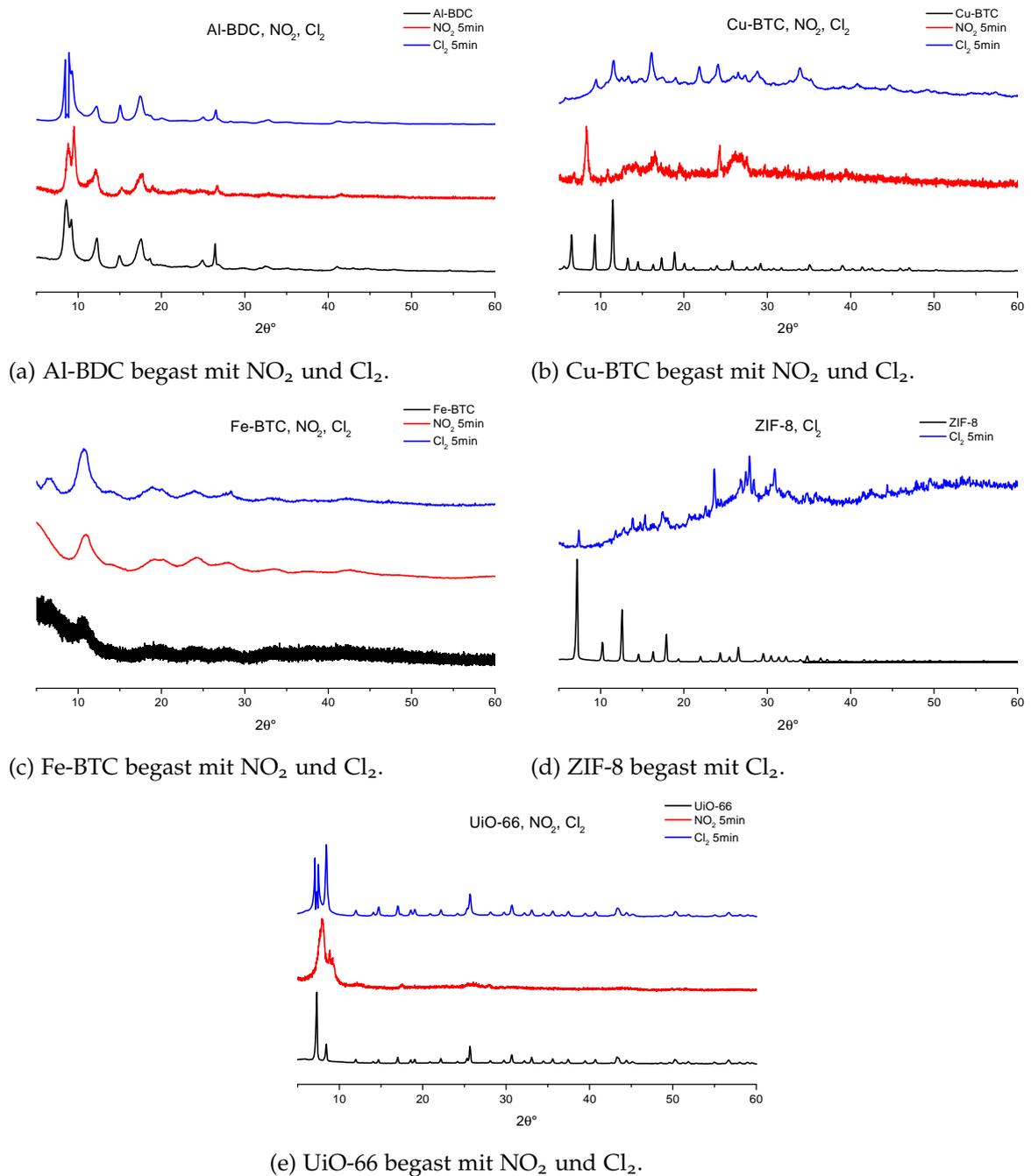


Abbildung 4.4.: XRD-Pattern von MOF-Proben begast mit NO<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub>. Jeweils: schwarz: MOF rein, rot: NO<sub>2</sub>@MOF, blau: Cl<sub>2</sub>@MOF.

## 4.4. Begasung der MOFs mit SO<sub>2</sub>

Des Weiteren wurden in der Anlage zur Stabilitätsuntersuchung die MOFs mit SO<sub>2</sub> begast. Hier zeigte sich bei allen MOFs ein sehr moderater Temperaturanstieg von 3 – 8 K, auch die visuellen Beobachtungen waren sehr vielversprechend. Bestätigt wurden diese Untersuchungsergebnisse von den jeweiligen IR-Spektren, abgebildet in Abb. 4.5. Zu sehen ist jeweils in rot das IR-Spektrum der begasten Probe, in violett zum Vergleich die Reinsubstanz. Bis auf einen Anstieg im Bereich von 3500 – 3000 cm<sup>-1</sup>, der auf adsorbiertes Wasser schließen lässt, und einen geringen Anstieg der Basislinie sind keine auffälligen Veränderungen erkennbar.

Die positiven visuellen und thermischen Ergebnisse (Temperaturänderungen um 3 – 8 K) sowie die positiven XRD-Pattern nach 5 min (dargestellt in Abb. 4.7, jeweils das rote Pattern) veranlassten dazu, die MOF-Proben 24 h bei Raumtemperatur unter SO<sub>2</sub> zu lagern, um eine erste Langzeitstabilität zu simulieren. Auch nach diesen 24 h wurden keine Veränderungen in den XRD-Pattern sichtbar (dargestellt in Abb. 4.7, jeweils das blaue Pattern). Um einen weiteren Langzeittest zu simulieren wurden die Proben für 35 d unter SO<sub>2</sub>-Atmosphäre gelagert (dargestellt in Abb. 4.7, jeweils das grüne Pattern).

Bei Al-BDC sind Veränderungen bereits nach einem Tag zu erkennen. Nach 35 Tagen sind diese Veränderungen wieder verschwunden. Dies lässt sich durch eine mögliche anders durchgeführte Probenentnahme nach 24 h erklären. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass Al-BDC in Gegenwart von SO<sub>2</sub> als stabil gewahrt werden kann.

Die Pattern von Fe-BTC sind nicht besonders aussagekräftig, da hier die Ausgangssubstanz schon nicht kristallin war. Man kann eine Unverändertheit der Peaks hineininterpretieren, wovon aber kein Gebrauch gemacht wird. Somit ist eine Aussage über die Stabilität von Fe-BTC gegenüber SO<sub>2</sub> nicht möglich.

Bei ZIF-8 hat nach 35 Tagen vollständige Zersetzung stattgefunden, was auf eine Reaktion von SO<sub>2</sub> mit dem organischen Linker in ZIF-8 schließen lässt. Dies lässt sich mit den sauren Eigenschaften von SO<sub>2</sub> in Kombination des basischen Linkers MIM erklären. Hier kann eine Säure-Base-Reaktion stattfinden, welche zur Auflösung des kristallinen MOF-Gerüsts führt und somit zur Zersetzung des Ausgangsstoffes.

Die XRD-Pattern von UiO-66 haben sich bei allen gemessenen Zeiten nicht verändert, so dass hier eine positive Stabilität gegenüber SO<sub>2</sub> angenommen werden kann.

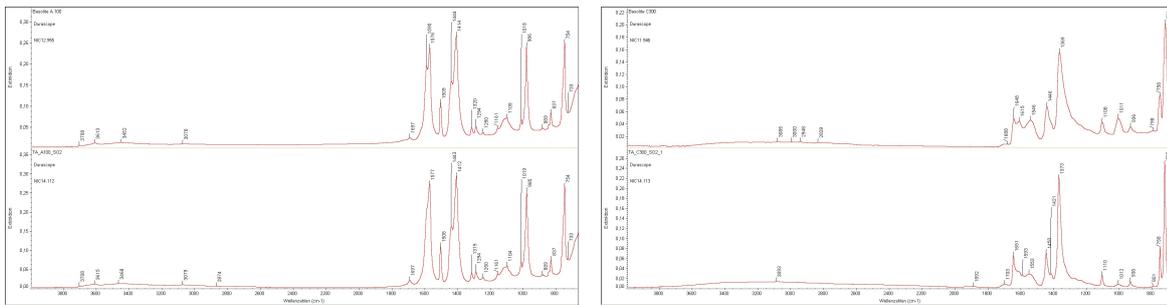
Dies stimmte sehr zuversichtlich, so dass mit dieser Kombination aus Reaktivgas und diesen MOFs die nächste Stufe der Untersuchungen begonnen wurde.

Zusätzlich zu dieser Reihe an MOFs wurde die Reihe der MAFs, bestehend aus MAF<sub>47-025</sub>, MAF<sub>47-05</sub>, MAF<sub>47-075</sub> und MAF-7 (vgl. S. 47), auf ihre Stabilität gegenüber SO<sub>2</sub> getestet. Die resultierenden pXRD-Pattern sind in Abb. 4.6 abgebildet, die IR-Spektren der Langzeit-Messung sind in Abb. B.3 im Anhang abgebildet.

Hier zeigt sich ein analoges Bild zu ZIF-8, alle MAFs sind nicht langzeitstabil gegenüber SO<sub>2</sub>. MAF-7 zeigt sogar bereits nach 5 min Zersetzung. Die Zersetzung ist in den IR-Spektren ebenfalls deutlich zu erkennen, auch wenn hier nur die Langzeitstabilität überprüft wurde.

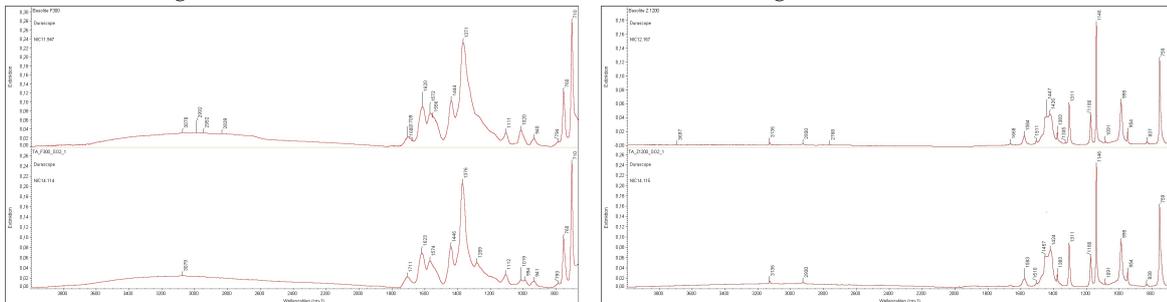
Nachdem ZIF-8 ebenfalls nicht langzeitstabil ist, ist dieses Ergebnis nicht verwunderlich, besitzen doch alle das selbe Kristallgitter und unterscheiden sich nur durch die Anwesenheit eines Stickstoff-Heteroatom. Es wird deutlich, dass dieses Stickstoff-Heteroatom keine allzu große Auswirkung auf die Stabilität gegenüber SO<sub>2</sub> hat.

#### 4.4. Begasung der MOFs mit SO<sub>2</sub>



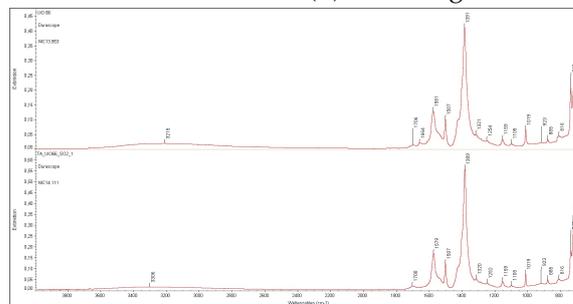
(a) Al-BDC begast mit SO<sub>2</sub>.

(b) Cu-BTC begast mit SO<sub>2</sub>.



(c) Fe-BTC begast mit SO<sub>2</sub>.

(d) ZIF-8 begast mit SO<sub>2</sub>.



(e) UiO-66 begast mit SO<sub>2</sub>.

Abbildung 4.5.: IR-Spektrum von MOF-Proben begast mit SO<sub>2</sub>. Jeweils: rot: SO<sub>2</sub>@MOF, blau: MOF rein.

#### 4.4. Begasung der MOFs mit SO<sub>2</sub>

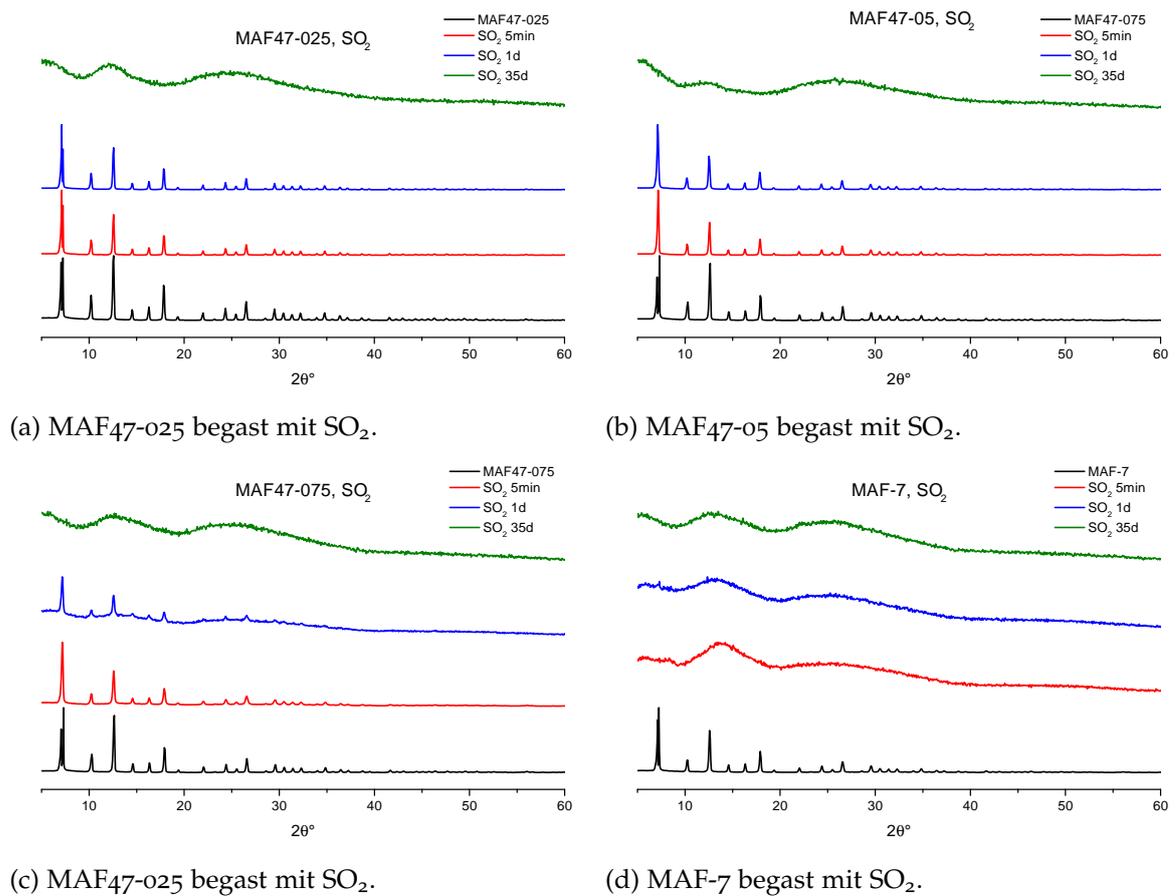


Abbildung 4.6.: XRD-Pattern von MOF-Proben (hier: MAFs) begast mit SO<sub>2</sub>, Teil 2. Jeweils: blau: MOF rein, rot: SO<sub>2</sub>@MOF (5 min), blau: SO<sub>2</sub>@MOF (24 h), grün: SO<sub>2</sub>@MOF (35 d).

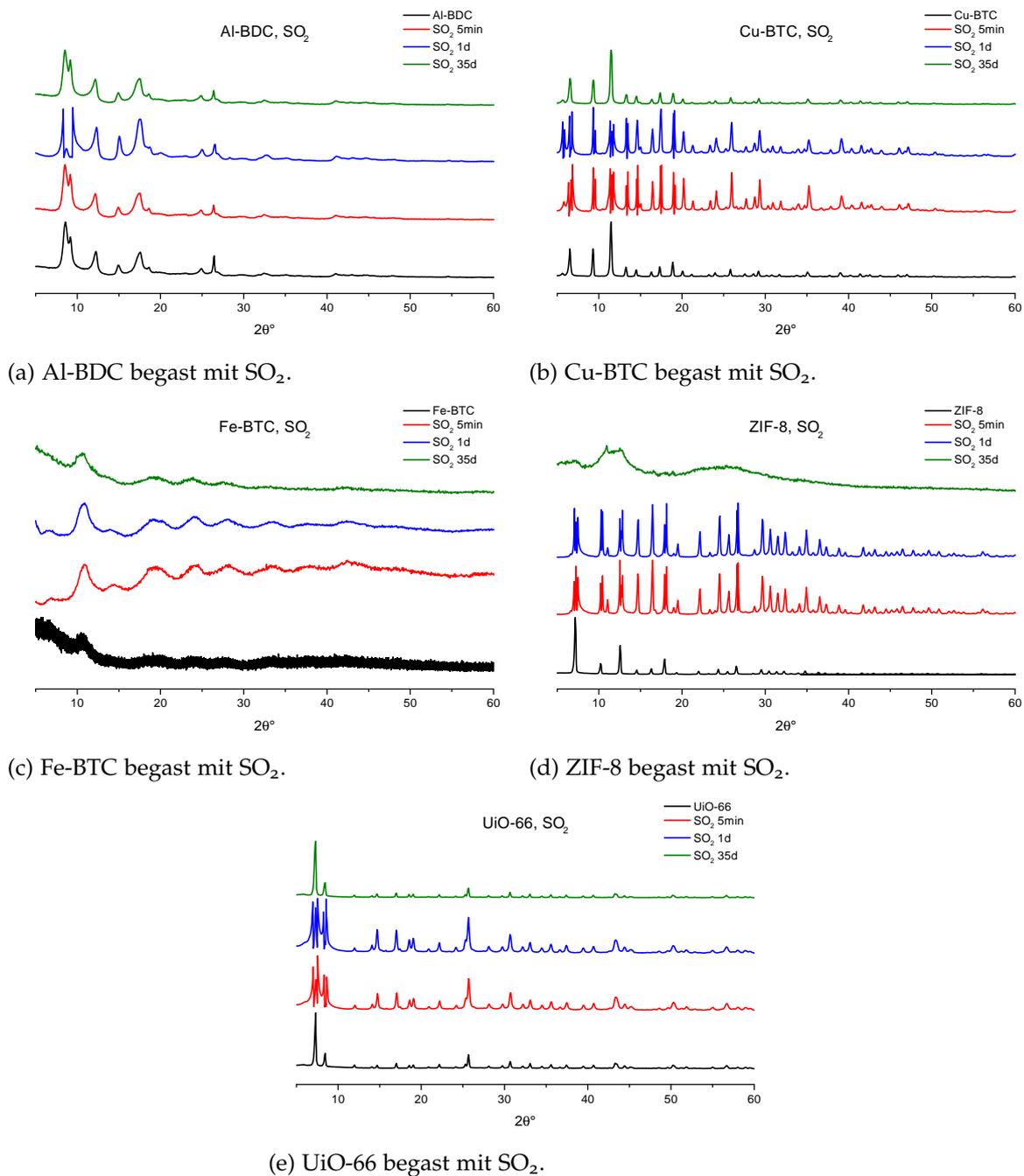


Abbildung 4.7.: XRD-Pattern von MOF-Proben begast mit SO<sub>2</sub>, Teil 1. Jeweils: blau: MOF rein, rot: SO<sub>2</sub>@MOF (5 min), blau: SO<sub>2</sub>@MOF (24 h), grün: SO<sub>2</sub>@MOF (35 d).



## 5. Adsorption

Im folgenden Kapitel sollen die allgemeinen Grundlagen der Adsorption und ihre zugehörigen Theorien dargelegt werden, sowie zwei verwendete Messgeräte zur quantitativen Bestimmung der adsorbierten Stoffmenge eingehender erläutert werden: die gravimetrische Bestimmung mittels einer kommerziellen Magnetschwebewaage und die volumetrische Bestimmung anhand einer, im Laufe dieser Dissertation eigenständig entwickelten und aufgebauten Anlage.

### 5.1. Allgemeines über die Adsorption

Um verwendete Begriffe zu definieren, folgt eine kurze Erläuterung. Zunächst gibt es das Adsorbens, welches einen anderen Stoff aufnimmt. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit ist das Adsorbens eine feste Matrix, das MOF. Der Stoff, der aufgenommen wird, ist hier ein gasförmiges Fluid, genannt Adsorptiv. Den Vorgang der Anlagerung des Adsorptivs an das Adsorbens nennt man Adsorption, der umgekehrte Prozess wird Desorption genannt. Diese Begriffe sind in Abb. 5.1 bildlich dargestellt.

#### 5.1.1. Vorteile der adsorptiven Gasspeicherung gegenüber der Druckgasspeicherung

Bei der Adsorption der Gas-Moleküle treten Wechselwirkungen der Gasmoleküle mit der inneren Oberfläche des MOFs auf, welche die abstoßenden Wechselwirkungen der Gas-Moleküle überwiegen, so dass sich die Gas-Moleküle dichter aneinander lagern können. Hierbei wird ein gewisser Energiebetrag frei, die Adsorptionswärme. Diese Wärmetönung kann direkt beobachtet und quantifiziert werden, wie Leistner *et. al.* gezeigt haben [112, 113].

Bei der klassischen Druckgasspeicherung müssen diese abstoßend wirkenden Wechselwir-

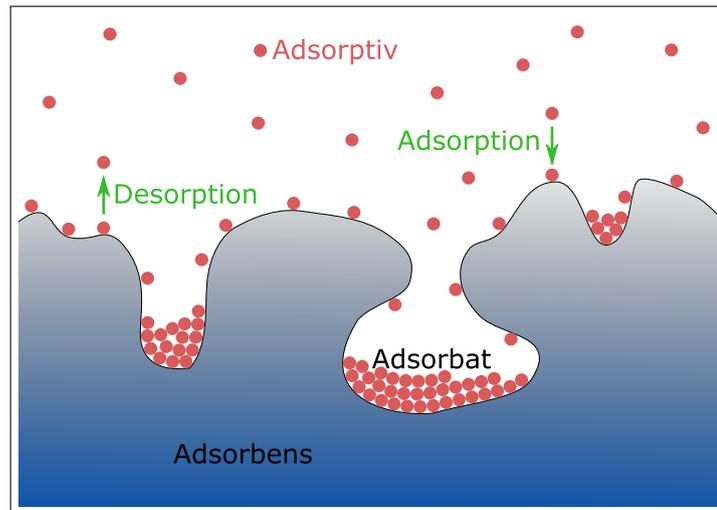


Abbildung 5.1.: Definition der verwendeten Begriffe bei Adsorptions- und Desorptionsprozessen (eigene Grafik, nach [114]).

kungen überwunden werden. Dafür sind hohe Drücke, sprich hohe Energieeinträge zur Komprimierung des Gases notwendig, woraus resultiert, dass z.T. aufwendige Sicherheitsvorkehrungen notwendig sind. Durch die geringeren Drücke bei der adsorptive Gasspeicherung entfallen diese Sicherheitsvorkehrungen teilweise.

Ein weiterer Vorteil, der bei der Adsorption auftritt, ist das gespeicherte Gasvolumen. Befindet sich z.B. in einer Gasflasche ein Adsorbens, lässt sich in der Gasflasche bei einem bestimmten Druck eine größere Gasmenge speichern, als wenn darin kein Adsorbens wäre. Wie in Abb. 1.10 im Abschnitt 1.5.2 Nutzen bei der Gasspeicherung gezeigt, konnte bei gleichem Druck mit Pellets aus MOF-5 (BASOCUBE™) die dreifache Menge gespeichert werden.

### 5.1.2. Theorie zur Oberflächenbestimmung eines Stoffes

#### 5.1.2.1. Langmuir-Theorie

Als einer der Ersten berechnete Langmuir die Anzahl der adsorbierten Moleküle an einem Stoff und daraus die Oberfläche, die diese Moleküle einnahmen. Hierzu wurden mehrere vereinfachende Annahmen getroffen:

- Die Oberfläche ist perfekt plan.
- Das Adsorbat bildet eine immobile Phase.

- Alle Plätze auf der Oberfläche, die Moleküle adsorbieren, sind gleichwertig.
- Jeder Platz auf der Oberfläche, der adsorbieren kann, kann nur ein Molekül aufnehmen, es wird somit nur eine Monolage gebildet.
- Die adsorbierten Moleküle bilden keine Wechselwirkung untereinander aus.

Aus diesen Annahmen resultiert die so genannte Langmuir-Gleichung (5.1). [115–117] Dabei ist  $\Theta$  die Beladung der Oberfläche, welche bei vollständig besetzter Monolage auf der Oberfläche den Wert 1 ergibt. Sie beschreibt das Verhältnis von Beladung der Oberfläche zu Anzahl freier Stellen auf der Oberfläche. Die Größe  $k$  bezeichnet hier den stoffabhängigen LANGMUIR-Sorptionskoeffizient, mit  $p$  wird im Folgenden der Druck bezeichnet. [118, 119]

$$\Theta = \frac{k \cdot p}{1 + k \cdot p} \quad (5.1)$$

$$S_t = \frac{W_m N_A A_x}{M} \quad (5.2)$$

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad (5.3)$$

Die Oberfläche wird durch Formel (5.2) berechnet, wobei  $A_x$  die Querschnittfläche und  $M$  das Molekulargewicht des Adsorbats ist.  $N_A$  bezeichnet die Avogadro-Konstante, die Berechnung von  $W_m$  erfolgt durch Auftragung des relativen Drucks gegen die adsorbierte Gasmenge ergibt im niedrigen Druckbereich einen linearen Zusammenhang, hiervon wird die Steigung  $s$  und der Y-Achsenabschnitt  $i$  ermittelt, welche zur Berechnung von  $W_m$  aus Formel (5.3) verwendet werden.

Die spezifische Langmuir-Theorie beschreibt die Typ I-Isothermen (siehe Abb. 5.2, S. 75) hinreichend, auch wenn Oberflächenbestimmungen mit einem gewissen Fehler behaftet sind. Allerdings werden die andere Isothermen-Typen, welche aufgrund von Mehrschicht-Adsorption ausgebildet werden, nicht berücksichtigt.

### 5.1.2.2. BET-Theorie

Die am häufigsten verwendete Theorie zur Bestimmung der Oberfläche eines Stoffes wurde von STEPHEN BRUNNAUER, PAUL HUGH EMETT und EDWARD TELLER entwickelt und wird kurz BET-Theorie genannt. Im Gegensatz zur Langmuir-Theorie wird hier Mehrschicht-

Adsorption, also das Ausbilden von Multilagenn, zugelassen, bis hin zu unendlicher Schichtanzahl. Auch hier wird nicht von einer Wechselwirkung zwischen den Adsorbat-Schichten ausgegangen, so dass die Langmuir-Theorie für jede Schicht angenommen werden kann, woraus (5.4) resultiert. [120]

$$\frac{1}{W\left[\frac{p_0}{p} - 1\right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (5.4)$$

Hier ist  $p$  und  $p_0$  der Gleichgewichtsdruck bzw. der Sättigungsdruck,  $C$  ist die BET-Konstante. Eine Auftragung von  $\frac{1}{W\left[\frac{p_0}{p} - 1\right]}$  gegen  $\frac{p}{p_0}$  ergibt einen linearen Zusammenhang im Bereich von  $0.05 \leq \frac{p_0}{p} \leq 0.35$  und wird BET-Plot genannt. Die Steigung  $s$  und der Y-Achsenabschnitt  $i$  dieses Plots werden zur Berechnung von  $W_m$  aus Formel (5.3) und der BET-Konstante  $C$  aus Formel (5.5) verwendet.

$$C = 1 + \frac{s}{i} \quad (5.5)$$

Wie bei der Langmuir-Theorie kann die Oberfläche  $S_t$  auch hier mit Formel (5.2) berechnet werden. Die spezifische BET-Oberfläche wird durch Division von  $S_t$  durch die Masse der Probe erhalten.

### 5.1.2.3. Adsorptionsisothermen

Adsorptionsisothermen sind genauer betrachtet Adsorptionsgleichgewichte, hier wird ein sich einstellender Gleichgewichtsdruck bei einer Adsorptionsmessung aufgetragen. Bei der Bezeichnung „Adsorptionsisothermen“ wird in den Vordergrund gestellt, dass die entsprechenden Messungen bei einer konstanten Temperatur durchgeführt wurden, bei der Bezeichnung „Adsorptionsgleichgewicht“ wird das Messprinzip und das sich im Lauf der Messung einstellende Druckgleichgewicht in den Vordergrund gestellt.

Sie stellen charakteristische Merkmale von Kombinationen aus Adsorptiv und Adsorbens dar. Um verschiedene Kombinationen aus Adsorbens und Adsorbat vergleichen zu können, werden Adsorptionsisothermen der einzelnen Kombinationen aufgenommen. Zur Ermittlung dieser Adsorptionsisothermen wird ein Adsorbens bei einer bestimmten Temperatur unter Vakuum gesetzt und der Druck schrittweise dadurch erhöht, dass das gas-

förmige Adsorptiv zudosiert wird bis zu einem bestimmten Druck und der sich im System einstellende Gleichgewichtsdruck ermittelt. Über den angelegten Druck, den sich einstellenden Gleichgewichtsdruck, das bekannte Volumen des Gefäßes und die konstante Temperatur kann die adsorbierte Gasmenge nach Erreichen des Gleichgewichtszustands ermittelt werden. So wird der Druck schrittweise erhöht und jeweils der sich einstellende Gleichgewichtsdruck pro angelegter Druckstufe ermittelt.

Umgekehrt kann man so auch Desorptionsisothermen messen, indem man bei einem höheren Druck beginnt und den Druck schrittweise reduziert. Unter bestimmten Umständen erfolgt die Desorption erst bei einem geringeren Druck als die Adsorption, dann liegt eine Desorptionshysterese vor. Dies tritt zumeist bei Proben mit Kapillarporen auf, welche sich mit zunehmender Adsorption verschließen. Wird die Desorption durchgeführt, wird eine niedrigere Druckstufe benötigt um das Adsorbat aus diesen Poren zu entfernen und um diese Poren zu öffnen, als dies bei der Adsorption der Fall war.

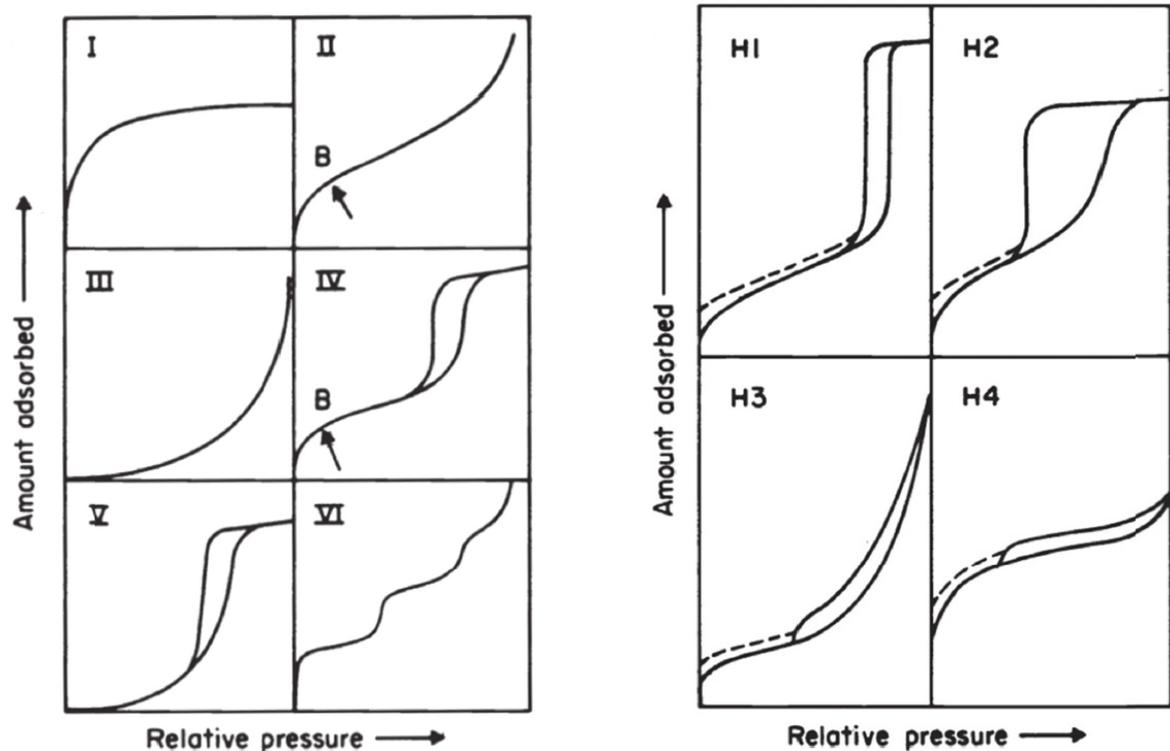
Typischerweise wird als Adsorptiv Stickstoff, seltener Argon verwendet, für Spezialfälle kann auch Krypton und Kohlenstoffdioxid verwendet werden. Als Obergrenze des angelegten Drucks wird meist 1 bar bzw. der Druck, bei dem das Adsorptiv am Adsorbens kondensiert, gewählt.

Zur graphischen Darstellung wird der erhaltene Gleichgewichtsdruck gegen das adsorbierte Volumen aufgetragen. In vielen Fällen und abhängig vom eingesetzten Adsorbtiv, liegt der angelegte Druck nahe dem Bereich der Kondensation des jeweiligen Fluids. Dann wird der relative Druck verwendet, welcher als Quotient des Gleichgewichtsdrucks und des Drucks, bei dem Kondensation bei der angelegten Temperatur auftreten würde, definiert als „ $p/p_0$ “.

Die so erzeugten Adsorptions-Desorptionsisothermen mit eventuellen Hysterese-Schleifen sind in ihrer Form abhängig von diversen Materialeigenschaften des Adsorbens als auch des Adsorptivs. So spielt u.a. die Form des Adsorbens eine Rolle, da ein hochporöser Stoff mit einer großen inneren Oberfläche mehr adsorbiert als ein Stoff mit einer geringeren Oberfläche. Sterische Anforderungen des Adsorptivs spielen ebenfalls eine Rolle, ebenso wie die Wechselwirkung des Adsorptivs mit dem Adsorbens.

Die Isothermen lassen sich nach IUPAC in zehn Typen zuordnen, welche in Typen mit und ohne Hysterese unterteilt sind. [121]

In Abb. 5.2a sind die sechs Typen ohne Hysterese dargestellt und im Folgenden erläutert.



(a) Physisorptionsisothermen ohne Hysterese.

(b) Physisorptionsisothermen mit Hysterese.

Abbildung 5.2.: Verschiedene Typen an Adsorptionsisothermen nach IUPAC [121].

Isothermen vom **Typ I** sind typisch für mikroporöse Stoffe mit relativ kleiner äußerer Oberfläche, bei Sättigungsdampfdruck wird nur eine Monolage auf der Oberfläche ausgebildet.

**Typ II**-Isothermen treten bei makroporösen und nicht porösen Stoffen auf, ein Punkt **B** zu Beginn des linearen Bereichs bestimmt die vollständig belegte Monolage und den Beginn der Ausbildung von Mehrschichten-Bildung bei der Adsorption.

Konkave Isothermen (**Typ III**) kommen selten vor, sie tauchen auf, wenn starke Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung vorherrschen.

**Typ IV**-Isothermen verlaufen zu Beginn wie Typ II-Isothermen, weisen aber eine Hysterese-Schleife auf und sind aufgrund von Kapillarkondensation für mesoporöse Stoffe typisch. Der Punkt **B** bestimmt auch hier die vollständig belegte Monolage.

**Typ V**-Isothermen verlaufen zunächst wie Typ III-Isothermen, zeigen dann aber eine Hysterese-Schleife, sie sind typisch für mesoporöse Stoffe mit starken Adsorbat-

Adsorbat-Wechselwirkung.

**Typ VI**-Isothermen sind den Typ II-Isothermen ähnlich und treten bei Mehrschichten-Bildung während der Adsorption auf, welche abhängig von der Schichtdicke des gebildeten Mehrschicht-System, z.B. wenn das BET-Modell nicht mehr greift.

Die zusätzlichen 4 Typen mit Hysterese sind in Abb. 5.2b dargestellt und im Folgenden erklärt. Hier zeigen die Kurven der Adsorption und Desorption verschiedene Verläufe. Zumeist wird während der Desorptionsmessung bei sinkendem Gleichgewichtsdruck ein höheres adsorbiertes Volumen gemessen, welches dann bei einem bestimmten Gleichgewichtsdruck auf den Wert der Adsorption abfällt.

**Typ H1**-Hysterese zeigt einen Extremfall, sie tritt bei mesoporösen Stoffen mit vergleichsweise engen Porengrößenverteilung auf.

**Typ H2**-Hysterese zeigt die größte Hysterese und tritt dann auf, wenn die Mechanismen der Adsorption von denen der Desorption merklich abweicht und Kondensation in Poren erst eintritt, wenn die Poren nahezu vollständig geschlossen sind.

**Typ H3**-Hysterese wird bei schlitzartigen Poren gefunden, deren keine exakte Porengröße zugeordnet werden kann.

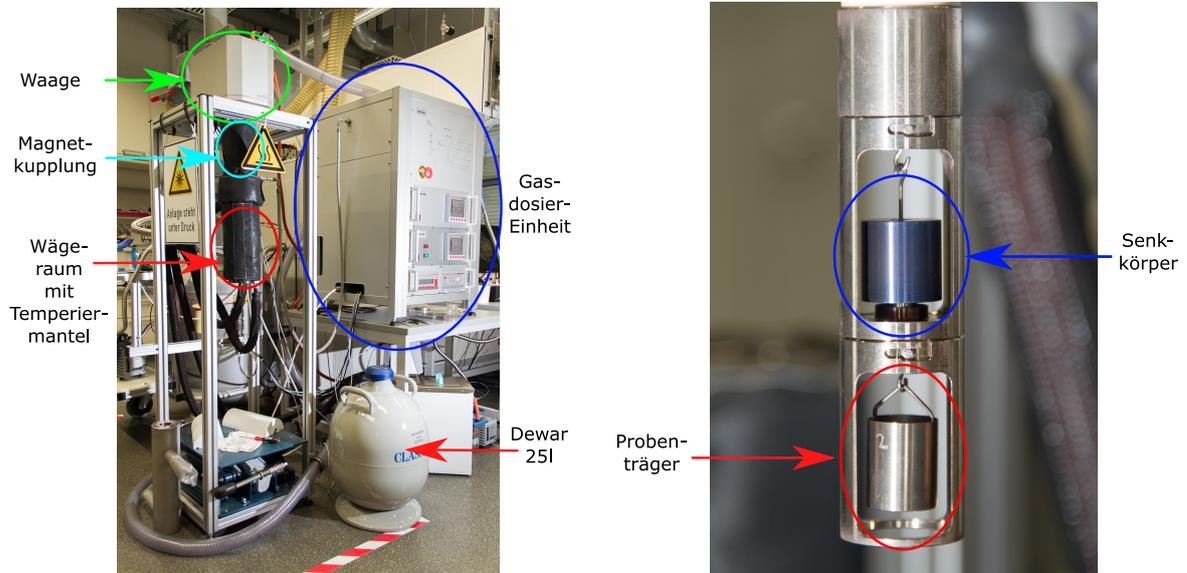
**Typ H4**-Hysterese zeigt, im Vergleich zu Typ H1-Hysterese, den anderen Extremfall, sie wird bei Poren in Schlitz-Form und im mikroporigen Größenordnung auftreten.

## 5.2. Die Magnetschwebewaage

Zur quantitativen Bestimmung der adsorbierten Gasmenge stand ein kommerzielles System der Firma RUBOTHERM ausgewählt. Hierbei handelt es sich um eine Hochdruckanlage zur gravimetrischen Messung von Adsorptionsgleichgewichten, im Speziellen um eine Magnetschwebewaage (*engl. magnetic suspension balance, MSB*) vom Typ „ISOSORP® Hy-GrA“.

Der Vorteil dieser Art der Adsorptionsmessung ist das Messprinzip: es erfasst die adsorbierte Gasmenge gravimetrisch, hier ist durch die spezielle Konstruktion des Geräts der Probenraum physikalisch vom Wägeraum getrennt. Über eine Magnetkupplung wird die Gewichtskraft der Probe vom Probenraum auf eine Waage im Wägeraum übertragen. Somit kann die zu vermessende Probe individuellen Bedingungen ausgesetzt werden, während die Wägeeinheit unter konstanten Bedingungen arbeitet. Während einer laufenden

Messung kann die Waage tariert werden, womit ein so genanntes Driften der Waage ebenfalls unterbunden werden kann. In Abb. 5.3a ist ein Bild der gesamten Anlage zu sehen, die Einheit zur Messdatenauswertung (PC) ist nicht mit abgebildet.



(a) Gesamte Anlage.

(b) Probenträger (unten) und Senkkörper (Bildmitte).

Abbildung 5.3.: Anlagenaufbau der Magnetschwebewaage und Detail der geöffneten Messzelle: Probenträger und Senkkörper.

Ein weiterer Vorteil dieses Messprinzips ist der Auswertevorgang der Messdaten. Bei volumetrischen Adsorptions-Messsystemen wird eine Druckstufe nach der anderen auf ein und die selbe Probe angelegt und der sich einstellende Druck wird protokolliert, ohne dass die Probe zwischen den Druckstufen wieder aufbereitet wird. Somit summiert sich ein gewisser Messfehler, welcher sich aber über parallele Blindmessungen korrigieren lässt. Vorteilhaft hierfür ist die verhältnismäßig kurze Messzeit für eine Isotherme, welche bei etwa 6-24 Stunden liegt, je nach Anzahl der Messpunkte. Hinzu kommt, wie bei dem Messprinzip der Magnetschwebewaage auch, die Zeit für die Probenvorbereitung.

Bei dem Messprinzip der Magnetschwebewaage hingegen wird bei jeder Druckstufe die konkrete Massen der Probe gravimetrisch bestimmt. Bedingt durch das Messprinzip welches im Folgenden erläutert wird, muss jede gewünschte Druckstufe zweimal an die Probe angelegt werden. Zuerst mit einem Inertgas, um Auftriebseffekte zu ermitteln, welche dann mit den Werten der zweiten Messreihe, welche mit dem zu adsorbierenden Gas durchgeführt wurde, zu verrechnen ist. Durch diese zwei Messreihen verlängert sich die

Messzeit auf etwa 2 Tage, je nach Anzahl der Messpunkte und je nach Menge der eingewogenen Probe. Die Probenmasse spielt hier auch eine Rolle, da bei jeder Druckstufe die Gewichtskonstanz der Probe abgewartet werden muss. Ändert sich die Probenmasse noch, bedeutet dies, dass der Adsorptionsprozess noch nicht abgeschlossen ist. Die Gewichtsänderung kann auch aus einem Desorptionsprozess resultieren, je nachdem ob eine Druckerhöhung oder Druckerniedrigung stattgefunden hat. Im Generellen wird aber eine Druckerhöhung vorgenommen, so dass ein Adsorptionsprozess gemessen wird.

Mit der Magnetschwebewaage werden aus energetischen und auch zeitlichen Gründen Isothermen aufgenommen. Es nimmt eine geringere Zeit in Anspruch, den Druck im Probenraum zu variieren, als die Temperatur zu verändern. Es ist energetisch günstiger, den Probenraum auf eine bestimmte Temperatur zu bringen und diesen zu halten, durch die verbauten Materialien, hauptsächlich Edelstahl, hat der Probenraum eine sehr große Eigenkapazität, welche überwunden werden muss, bis die Temperaturen auch an der Probe selbst herrschen und man die Messung durchführen kann.

Im Folgenden wird die Theorie erklärt, warum bei einer Magnetschwebewaage im Grunde drei Messreihen pro Probe notwendig sind, sprich es werden drei Isothermen miteinander verrechnet. Dies ist die Leermessung, welche lediglich zu Beginn für jeden sauberen Probenträger durchgeführt werden muss. Hierbei werden die Gerätekonstanten wie Probenträgermasse und -volumen ermittelt. Bei der Auftriebsmessung wird die Probe im Probenträger mit Inertgas quasi vermessen, es wird Probenmasse und -volumen ermittelt. Bei der eigentlichen Adsorptionsmessung wird das zu adsorbierende Gas auf die Probe gegeben und die Massenänderung der Probe gemessen, was wiederum der Menge an adsorbierten Gas entspricht.

### **5.2.1. Theorie der Messungen mit der Magnetschwebewaage**

Auf die Probe in der Magnetschwebewaage wirken verschiedene Kräfte. Da sich die Probe nicht im idealen Vakuum befindet, sondern in einem bestimmten Medium bei einem bestimmten Druck, wirken auf die Probe neben der Gewichtskraft auch die Auftriebskraft, die abhängig ist vom Medium, der Temperatur und dem Druck, in dem sich die Probe befindet. Da auf die Waage nur die Gewichtskraft des Probenträgers mit der Probe und dem Adsorbat übertragen wird und somit immer nur eine Gewichtsänderung gemessen wird, müssen alle anderen Kräfte durch weitere Messungen bestimmt bzw. berechnet werden. [114, 122–124]

Wie dies in diesem Fall geschieht, wird im Folgenden erklärt. Hierzu wird Abb. 5.4 zu Hilfe genommen, in der die im Gleichgewichtszustand wirkenden Kräfte abgebildet sind, die auf den leeren Probenträger (Abb. 5.4a), auf den Probenträger mit der Probe (Abb. 5.4b) und schließlich auf die Probe im Probenträger mit Adsorbat (Abb. 5.4c) darstellt.

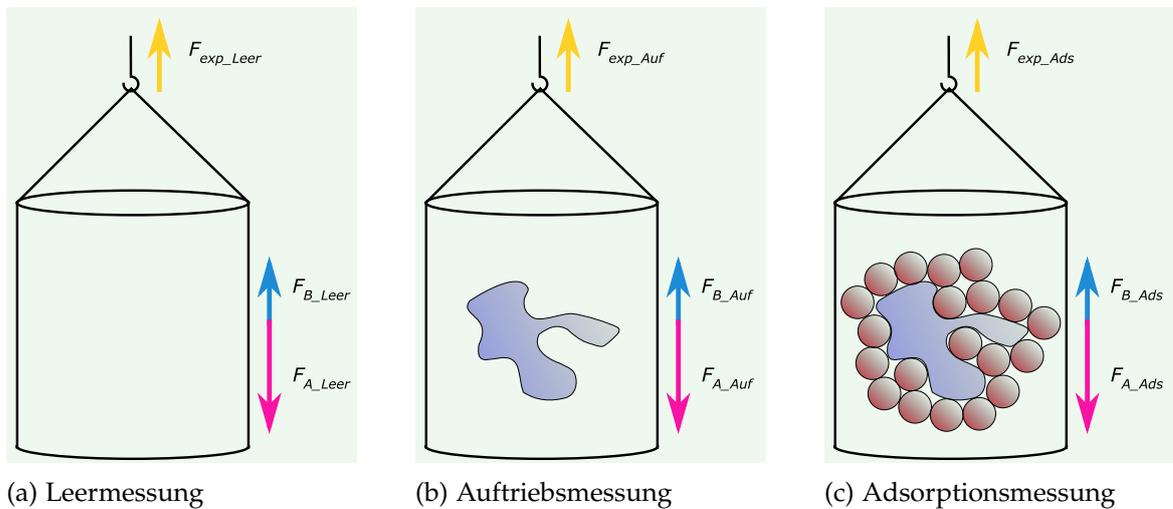


Abbildung 5.4.: Kräfteverteilung bei den einzelnen Messungen auf der Magnetschwebewaage (eigene Grafik).

Fängt man von hinten an und betrachtet die Kräfte, die bei der Adsorptionsmessung wirken, kann man aus diesen Kräften mittels  $\vec{F} = m * \vec{a}$  die Masse an adsorbierten Gas ermitteln. Die Beschleunigung  $\vec{a}$  entspricht in diesem Fall der Erdbeschleunigung  $g$ , also  $\approx 9.81 \text{ m/s}$ .

Da immer nur eine Massenänderung  $\delta m$  von der Waage erfasst wird, wird bei jeder Messung lediglich die Kraft  $F_{exp}$  übertragen, welche sich aus der Differenz aus der Gewichtskraft  $F_A$  und der Auftriebskraft  $F_B$  zusammensetzt. Im Falle der Adsorptionsmessung kann man die Gewichtskraft  $F_{A\_Ads}$  mithilfe von (5.6) und die Auftriebskraft  $F_{B\_Ads}$  mittels Gl. (5.7) berechnen. Daraus resultiert die Gl. (5.8) für  $F_{exp\_Ads}$  und somit Gl. (5.9), mit deren Hilfe man die adsorbierte Gasmenge berechnen kann.

$$F_{A\_Ads} = m_{SC} + m_C + m_A * g \quad (5.6)$$

$$F_{B\_Ads} = (V_{SC} + V_C + V_A) * \rho(p, T) * g \quad (5.7)$$

$$F_{exp\_Ads} = F_{A\_Ads} - F_{B\_Ads} = g * (m_{SC} + m_C + m_A - (V_{SC} + V_C + V_A) * \rho(p, T)) \quad (5.8)$$

$$\delta m_{Ads} = \frac{F_{exp\_Ads}}{g} = m_{SC} + m_C + m_A - (V_{SC} + V_C + V_A) * \rho(p, T) \quad (5.9)$$

$$m_A = \delta m_{Ads} - m_{SC} - m_C + (V_{SC} + V_C + V_A) * \rho(p, T) \quad (5.10)$$

Hierbei beschreibt  $V_C$  bzw.  $m_C$  das Volumen bzw. die Masse des leeren Probenträger (*engl. container*) inklusive aller Gestänge, an denen der Probenträger hängt,  $V_{SC}$  bzw.  $m_{SC}$  beschreiben das Volumen bzw. die Masse des Probenträgers inklusive Probe (*engl. sample container*, Probenträger),  $V_S$  bzw.  $m_S$  beschreiben die Masse bzw. das Volumen der Probe (*engl. sample*) und  $V_A$  bzw.  $m_A$  beschreiben das Volumen bzw. die Masse des Adsorbats auf der Probe.  $\rho(p, T)$  steht für die Dichte der Gasatmosphäre in der Messzelle bei dem Druck  $p$ , der Temperatur  $T$ , wenn reine Gase verwendet werden. Werden Gasgemische eingesetzt, würde dies ebenfalls eine Auswirkung auf die Dichte haben und die Konzentration  $y$  würde noch als Abhängigkeit hinzukommen. Da hier aber nur Reinstoffe verwendet werden, spielt  $y$  hier keine Rolle.

Aus Gl. (5.9) erhält man durch Umstellen Gl. (5.10), um die adsorbierte Gasmenge zu berechnen. Den Wert für  $\delta m$  erhält man aus der Adsorptionsmessung und entspricht dem, was die Waage anzeigt,  $\rho(p, T)$  erhält man ebenfalls aus Adsorptionsmessung und entspricht der mittels Senkkörper im Messpunkt 2 gemessenen Gasdichte in der Messzelle.

Die Werte für die Masse und das Volumen des Probenträgers,  $m_C$  bzw.  $V_C$  erhält man wiederum aus der Leermessung. Bei der Leermessung wird nur der leere Probenträger in die Messzelle eingesetzt und eine Messung mit einem Inertgas durchgeführt. Hier können nach Abb. 5.4a ebenfalls wieder Gleichungen (5.11), (5.12), (5.13) und schließlich Gl. (5.14) aufgestellt werden.

$$F_{A\_Leer} = m_C * g \quad (5.11)$$

$$F_{B\_Leer} = V_C * \rho(p, T) * g \quad (5.12)$$

$$F_{exp\_Leer} = F_{A\_Leer} - F_{B\_Leer} = g * (m_C - V_C * \rho(p, T)) \quad (5.13)$$

$$\delta m_{Leer} = \frac{F_{exp\_Leer}}{g} = m_C - V_C * \rho(p, T) \quad (5.14)$$

Trägt man die Messpunkte der Leermessung  $\delta m_{Leer}$  gegen die Dichte auf, kann man die lineare Ausgleichsgerade ermitteln. Deren negative Steigung entspricht dem Volumen des Probenträgers  $V_C$  und der y-Achsenabschnitt der Masse des Probenträgers  $m_C$ .

Als nächstes werden die Werte für die Masse  $m_S$  und Volumen  $V_S$  der Probe ermittelt. Hierfür wird die so genannte Auftriebsmessung durchgeführt. Es wird die Probe in den Probenträger gefüllt und eine Adsorptionsmessung mit einem Inertgas durchgeführt, in diesem Fall handelt es sich um Stickstoff. Es können auch hier wieder nach Abb. 5.4b die Gleichungen (5.15), (5.16), (5.17) und (5.18) für die im Gleichgewicht herrschenden Kräfte aufgestellt werden.

$$F_{A\_Auf} = (m_C + m_S) * g \quad (5.15)$$

$$F_{B\_Auf} = (V_C + V_S) * \rho(p, T) * g \quad (5.16)$$

$$F_{exp\_Auf} = F_{A\_Auf} - F_{B\_Auf} = g * (m_C + m_S - (V_C + V_S) * \rho(p, T)) \quad (5.17)$$

$$\delta m_{Auf} = \frac{F_{exp\_Auf}}{g} = m_C + m_S - (V_C + V_S) * \rho(p, T) \quad (5.18)$$

Trägt man auch hier wieder die Messpunkte der Auftriebsmessung  $\delta m_{Auf}$  gegen die Dichte auf und ermittelt die lineare Ausgleichsgerade, ergibt sich die Summe aus Masse des Probenträgers und Probenmasse  $m_C + m_S$  als y-Achsenabschnitt, sowie die Summe aus dem Volumen des Probenträgers und des Probenvolumens  $V_C + V_S$  als die negative Steigung der Ausgleichsgerade.

Das Probenvolumen kann nun aus der Differenz von Auftriebsmessung ( $V_C + V_S$ ) und Leermessung ( $V_C$ ) berechnet werden. Berechnet man die Probenmasse ebenfalls als Differenz aus Auftriebs- ( $m_C + m_S$ ) und Leermessung ( $m_C$ ), erhält man allerdings die Masse der Probe inklusive der geringen Menge an adsorbierten Inertgas. Um diesen Fehler zu

eliminieren, wird hier nicht die über den Y-Achsenabschnitt ermittelte Masse verwendet, sondern es wird vom realen Messwert  $\delta m_{ads}$  die Masse des Probenträgers  $m_C$  abgezogen.

Als letztes muss noch das Volumen des Adsorbats  $V_A$  ermittelt werden. Hierfür wird die GIBBS EXCESS ADSORPTION angewendet, die besagt, dass in dem Druckbereich, in dem diese Messungen durchgeführt werden (0 – 100 bar) das adsorbierte Volumen vernachlässigbar klein ist und nicht ins Gewicht fällt. Somit kann  $V_A = 0$  gesetzt werden. [122, 125]

Nun hat man alle Parameter zur Berechnung von  $\delta m_{Ads}$  aus den Messwerten der Leer-, Auftriebs- und Adsorptionsmessung bestimmt und  $\delta m_{Ads}$  kann berechnet werden.

### 5.2.2. Durchführung einer Messung auf der Magnetschwebewaage

Aufgrund der Theorie zur Berechnung der adsorbierten Masse, dargelegt im vorigen Abschnitt, wird deutlich, dass zur Messung einer Adsorptionskurve drei Einzelmessungen notwendig sind. Dies sind, wie bereits erläutert, die Leermessung, die Auftriebsmessung und die Adsorptionsmessung.

**Leer-Messung:** Zunächst wird eine Leer-Messung mit jedem Probenträger ohne Probe bei den Druck- und Temperaturstufen aufgenommen, bei der letztendlich die Isotherme aufgenommen werden soll. Hieraus ermittelt man Werte, die quasi als Gerätekonstante angesehen werden können. Da davon ausgegangen wird, dass sich das Volumen und die Masse des Probenträgers und Gestänge an denen der Probenträger hängt, aufgrund des verwendeten Materials (Edelstahl) im Laufe der Messungen nicht ändern, ist dies pro Probenträger nur einmalig notwendig, muss aber für jede Druck- und Temperaturstufe, die man später an der Probe messen möchte, vorgenommen werden.

Um diese Leermessung bereits parat zu haben, wenn sie benötigt wird, ist es ratsam, diese zu Beginn, also wenn das Gerät noch unbenutzt ist und noch keine möglichen Verunreinigungen vorhanden sind, durchzuführen. Folglich wurde als vorbereitende Maßnahme Isothermen als Leermessung zwischen 20 – 200 °C in 10 K-Schritten im Druckbereich von 0 – 100 bar durchgeführt, Aus Sicherheitsgründen kann geräteseitig in dem Druckbereich bei 150 – 200 °C nur ein Druckbereich von 0 – 1 bar gewählt werden.

**Aktivieren:** In den Probenträger wird eine Probenmenge von etwa 2 – 3 Spatelspitzen (ca. 40 – 100 mg) gefüllt und in den Probenraum (Messzelle) eingebaut. Nach Ver-

schließen der Messzelle wird die Elektroheizung montiert und für eine Zeit von 6 h eine Temperatur von 200 °C angelegt. Bei den Proben mit einer Zersetzungstemperatur unter 200 °C wird eine Temperatur von 120 °C eingestellt.<sup>1</sup> Der Thermostat wird auf 50 °C gestellt, um die Magnetkupplung auf einer konstanten Temperatur zu halten, um so das Kondensieren von etwaig freigesetztem Lösemitteln aus der Probe an kälteren Geräteteilen innerhalb der Messzelle zu vermeiden. Um diesen Prozess in der Software der Anlage zu starten, wird Helium als Gas gewählt, welches eingespeist wird. Obwohl für diesen Schritt „nur“ Vakuum angelegt wird und kein Gas hinzu dosiert werden muss, ist diese Auswahl notwendig, da sonst der automatische Programmablauf nicht gestartet werden kann. Nach Ablauf der Zeit wird unter Vakuum mittels Luftkühlung auf Raumtemperatur abgekühlt.

**Auftrieb:** Nachdem die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird die Elektroheizung an der Messzelle gegen dem Thermostatmantel ausgetauscht und die Versuchstemperatur eingestellt. Diese richtet sich danach, bei welcher Temperatur man die Isotherme aufnehmen möchte. Im Rahmen dieser Arbeit ist dies meist bei 20 °C erfolgt. Nachdem die Messzelle temperiert wurde, wird eine Isotherme durch Einstellen der gewünschten Druckstufen aufgenommen. Es empfiehlt sich, mit Vakuum bzw. geringen Druckstufen zu beginnen, da die Messzelle vom vorhergehenden Aktivierungsschritt bereits evakuiert ist. Jede Druckstufe wird für eine gewisse Zeit gehalten. Als Erfahrungswert hat sich hierfür eine Zeitdauer von  $\approx 2$  h herausgestellt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die nächste Druckstufe angefahren. Dieser Zeitwert ist abhängig von der eingesetzten Probemasse, wird viel Probe verwendet, kann auch viel Gas adsorbiert werden und dies kann, je nach Gas- und Probenkombination, unterschiedlich lang dauern. Dies führt dazu, dass hier ein größerer Zeitwert gewählt werden muss.

**Adsorption:** Ist die Auftriebsmessung abgeschlossen, wird mittels Software-Steuerung auf das zu adsorbierende Gas umgestellt und die exakt selben Druckstufen angefahren, wie bei der Leermessung und der Auftriebsmessung. Als Zeitdauer pro Druckstufe ist hier die selbe Zeitdauer wie bei der Auftriebsmessung zu empfehlen, im Zweifelsfall länger, da hier die eigentliche Adsorption stattfindet. Da die Auftriebsmessung mit einem Inertgas erfolgt, welches keine Wechselwirkung mit der Probe eingeht, erfolgt die Adsorption bei der Auftriebsmessung verhältnismäßig zügiger als bei der eigentlichen Adsorptionsmessung. Dies muss bei der Wahl der Zeitdauer berücksichtigt werden.

---

<sup>1</sup>Dies war bei perfluorierten Proben, wie z.B.  $\text{Zn}[\text{F}_4\text{BDC}_2\text{dabco}]$  notwendig. Dies kann an der entsprechenden thermogravimetrischen Analytik erkannt werden.

tigt werden. Im Anschluss wird automatisch wieder Vakuum in der Messzelle hergestellt, so dass die Messzelle mit einem Inertgas geflutet werden kann. Auf diesem Wege tritt beim Öffnen der Messzelle und Entnehmen der Probe keine Kontamination der Umwelt mit dem adsorbierten Gas auf. Die Probe kann nun entnommen werden und steht, falls gewünscht, für weitere Analytik zur Verfügung. Die erhaltenen Messungen werden, wie in 5.2.1 Theorie der Messungen mit der Magnetschwebewaage auf S. 79 beschreiben, miteinander verrechnet und man erhält die gewünschte Isotherme, auch Uptake-Kurve genannt.

Die Probe steht nach der Adsorptionsmessung wieder zur Verfügung und man kann, nach einem weiteren Aktivierungsschritt, eine weitere Adsorptionsmessung mit einem weiteren Gas starten. Zur Verrechnung wird die selbe Auftriebsmessung verwendet, da davon ausgegangen wird, dass sich weder die Masse noch das Volumen der Probe durch die erste Adsorptionsmessung verändert hat.

Es hat sich herausgestellt, dass man für eine Adsorptionsmessung etwa 3 Tage benötigt. Jede weitere Adsorptionsmessung der selben Probe mit einem weiteren Gas benötigt 2 weitere Tage. Es ist erkennbar, dass dies einen nicht zu unterschätzenden Zeitfaktor darstellt, wenn man viele Proben mit vielen Gasen vermessen möchte. Dies kann eine Rolle spielen, wenn man zunächst ein Gas mit allen Proben messen möchte, und dann auf ein weiteres Gas umstellt. Dann können die vorherigen Auftriebsmessungen einer Probe nicht verwendet werden, da eine geringfügige Änderung der Probenmasse Auswirkungen auf die adsorbierte Masse an Gas hat. Es sind also wieder 3 Tage für den oben beschriebenen Zyklus „Aktivieren–Auftriebsmessung–Adsorptionsmessung“ notwendig.

### 5.2.3. Spezifikationen der Magnetschwebewaage

Die Waage hat eine Auflösung von  $10\ \mu\text{g}$  und kann eine Probenmasse von maximal 10 g aufnehmen, der dynamische Wägebereich liegt bei 25 g. Dies ist für die Adsorptionsmessungen von MOFs durchaus ausreichend, der maximale Wägebereich wird im Großteil der Messungen nicht voll ausgeschöpft, da lediglich 2 – 3 Spatelspitzen (ca. 40 – 100 mg) eingesetzt werden.

Der Druckbereich, in dem gemessen werden kann, liegt zwischen 0 – 150 bar mit einer Auflösung von 0,01 bar bis 40 bar und von 0,1 bar bis 200 bar. Aus Sicherheitsgründen ist der Druckbereich von Anwenderseite auf 100 bar begrenzt, was für die untersuchten Materialien ausreichend ist. Es ist hinreichend belegt, dass oberhalb einem Druck von

110 – 120 bar die Strukturen der MOF-Substanzen kollabieren und so irreversible Schäden nehmen. Zusätzlich wäre ein höherer Druckbereich in Kombination mit Reaktivgasen in der Praxis ohnehin nicht ohne Weiteres umsetzbar.

Integriert in die Anlage ist eine Dichtemessung der Gasatmosphäre, welche sich innerhalb der Messzelle befindet. Die Messung erfolgt über einen geeichten Senkkörper, welcher nach jedem Messpunkt 1 zusätzlich zum Probenkörper mit aufgenommen wird und so einen weiteren Messpunkt 2 erzeugt. Der Senkkörper ist in Abb. 5.3b in der Bildmitte bläulich schimmernd zu sehen. Durch die Änderung der Probenmasse durch zusätzliche Aufnahme des Senkkörpers mit bekannter Masse und bekannten Volumen kann auf die Dichte der Gasatmosphäre zurückgerechnet werden. Die Dichtemessung hat einen Bereich von  $0 - 2000 \text{ kg/m}^3$  mit einer Auflösung von  $0,0025 \text{ kg/m}^3$ . In Abb. 5.5 ist das Prinzip des Senkkörpers und des Messpunkts 2 grafisch dargestellt.

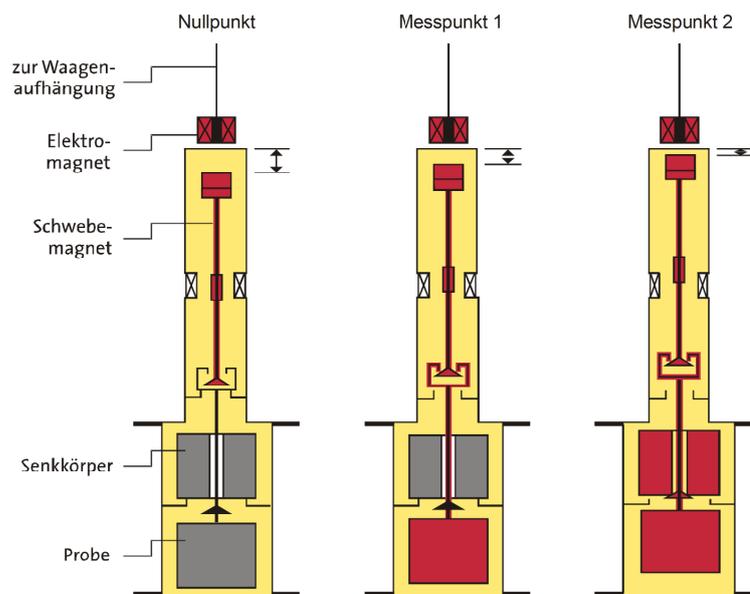


Abbildung 5.5.: Das Prinzip mit dem Senkkörper grafisch erklärt. [126]

Zusätzlich kann der Probenträger von der Waage abgekoppelt werden (vgl. Abb. 5.5 links, Ausgangssituation „Nullpunkt“), so dass die Waage während einer laufenden Messung immer wieder tariert werden kann. Durch diesen Schritt kann das „Driften“ der Waage, welches durch die verbaute Elektronik verursacht wird, unterbunden werden. Bei Messzeiten von mehr als 24 h kann der „Drift“ der Waage durchaus Auswirkungen zeigen und zu fehlerhaften Messungen führen.

Der Temperaturbereich liegt zwischen 77 K und 673 K mit einer Auflösung von 0,01 K und kann über vier verschiedene Temperiermöglichkeiten eingestellt werden. Für 77 K wird die Messzelle in flüssigem Stickstoff versenkt, der zugehörige 25 L-Dewar ist in Abb. 5.3a rechts unterhalb der Bildmitte zu sehen. Von 123 K bis 293 K wird eine Kaltgaskühlung, die mit Flüssigstickstoff betrieben wird, an der Messzelle montiert. Der Temperaturbereich von 293 K bis 423 K wird mit einem Flüssigkeitsthermostaten gefüllt mit Silikonöl angesteuert, während ein überlappender Temperaturbereich von 293 K bis 693 K mittels einer Elektroheizung abgedeckt wird. Wird die Elektroheizung verwendet, können auch Aufheizrampen während einer Messung realisiert werden.

Aus Sicherheitsgründen sind nicht alle denkbaren Kombinationen aus Druck und Temperatur messbar. Ab einer Temperatur von 150 °C kann nur noch ein Druck von maximal 1 bar eingestellt werden. Realistisch betrachtet ist dieser Messbereich für den Rahmen dieser Aufgabenstellung jedoch nicht von Bedeutung.

#### 5.2.4. Adsorptionsergebnisse

Auf der Magnetschwebewaage wurden diverse MOFs sowie Aktivkohle mit den an der Anlage zur Verfügung stehenden Gasen vermessen, u. a. zur Referenzierung. Es wurde jeweils der Druckbereich von Vakuum bis 100 bar bei einer Temperatur von 20 °C vermessen, wie zuvor beschrieben. Die Aktivierung wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Als Gase standen zur Verfügung Stickstoff, Wasserstoff, Methan und Sauerstoff, wobei in dieser Arbeit der Hauptaugenmerk auf Stickstoff lag, da die so erzeugten Isothermen zu Vergleichszwecken eingesetzt werden kann. Hiervon sind die meisten Isothermen in der Literatur zu finden. Dies liegt daran, dass Stickstoff in der Volumetrie große Anwendung findet. Aus diesem Grund werden die anderen Gase zwar aufgelistet, aber nicht näher diskutiert.

Als MOFs wurden untersucht: Al-BDC, Cu-BTC, UiO-66, ZIF-8 sowie die Reihe der MAFs, also MAF-7, MAF<sub>47-075</sub>, MAF<sub>47-05</sub> und MAF<sub>47-025</sub>. Fe-BTC wurde wegen der vorherrschenden amorphen Eigenschaft nicht weiter vermessen.

Die einzelnen Werte des maximalen Uptakes von Stickstoff sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. In Abb. 5.6 sind diese Uptake-Kurven nochmal zum besseren Vergleich der MOFs Al-BDC, Cu-BTC, UiO-66 und ZIF-8 in einem Diagramm aufgetragen. Cu-BTC zeigt mit 160,85 mg/g den mit Abstand größten Uptake. Al-BDC und UiO-66 zeigen einen nahezu parallelen Kurvenverlauf mit einem deutlich niedrigeren Uptake von 85,73 mg/g

bzw. 84,05 mg/g. ZIF-8 zeigt zu Beginn einen langsameren Anstieg als Al-BDC bzw. UiO-66, welcher dann weiter stetig steigt und schließlich die beiden Kurven zwischen  $\approx 35 - 45$  bar schneidet und am Ende einen höheren Uptake-Wert von 96,22 mg/g aufweist.

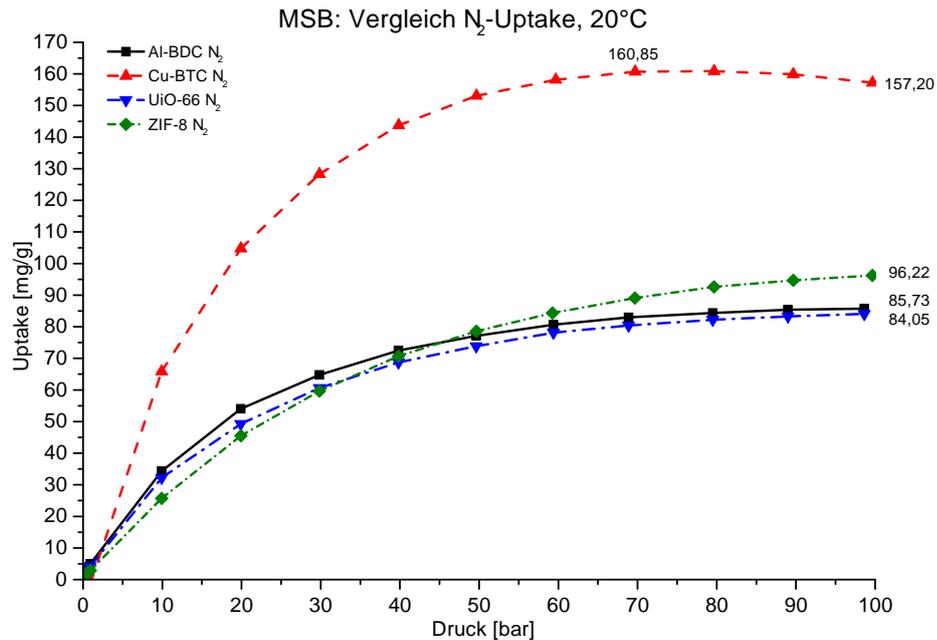


Abbildung 5.6.: Vergleich des Stickstoff-Uptakes auf der Magnetschwebewaage der untersuchten MOFs Al-BDC, Cu-BTC, UiO-66 und ZIF-8.

Am Kurvenverlauf der Uptake-Kurve von Cu-BTC lässt sich sehen, dass der Uptake über ca. 70 bar wieder stagniert, was darauf zurückzuführen ist, dass die Probe bei den herrschenden hohen Drücken bereits gesättigt ist. Im Gegensatz dazu zeigt die Kurve von ZIF-8 bei 100 bar noch keine Sättigung an. Bei den beiden Kurven von UiO-66 und Al-BDC kann man erkennen, dass diese in ein Plateau zu laufen scheinen, woraus sich einen Sättigung annehmen lässt.

In Abb. 5.7 sind die einzelnen Adsorptionskurven für jedes MOF in einer Grafik zusammengefasst, farblich sind die vermessenen Gase eingetragen. Bei den Adsorptionskurven der MAFs (Abb. 5.7e) sind alle MAFs in eine Grafik zusammengefasst und farblich die unterschiedlichen MAFs hervorgehoben. Hier wurde nur die Adsorption von Stickstoff gemessen, wie auch in Tab. 5.1 aufgeführt. Des Weiteren wurde zum Vergleich zusätzlich die Adsorptionskurve von ZIF-8 eingetragen.

Tabelle 5.1.: Werte des maximalen Uptakes je MOF und Gas in der Übersicht.

MOF	Stickstoff [mg/g]	Wasserstoff [mg/g]	Methan [mg/g]	Sauerstoff [mg/g]
Al-BDC	85,73	21,25	–	–
Cu-BTC	160,85	35,39	154,69	–
UiO-66	84,05	34,07	88,02	144,19
ZIF-8	96,22	19,31	–	–
MAF <sub>47-025</sub>	75,09	–	–	–
MAF <sub>47-05</sub>	101,41	–	–	–
MAF-075	74,59	–	–	–
MAF-7	34,43	–	–	–
Zn[F <sub>4</sub> bdc <sub>2</sub> dabco]	21,17	–	–	–

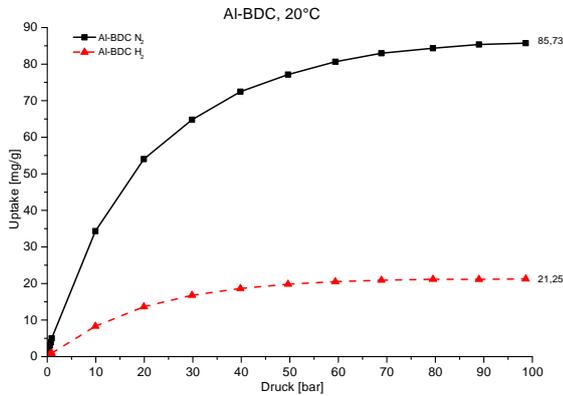
Nimmt man die Uptake-Werten von ZIF-8 zu den Werten der MAFs hinzu, zeigt sich, dass MAF<sub>47-05</sub> etwas mehr als ZIF-8 aufnimmt, die Werte aber dennoch in der gleichen Größenordnung liegen (101,41 mg/g bzw. 96,22 mg/g). MAF<sub>47-025</sub> und MAF<sub>47-075</sub> zeigen einen ähnlich hohen Uptake, der Verlauf der Kurven ist allerdings unterschiedlich. So zeigt MAF<sub>47-025</sub> zunächst einen sehr starken bzw. schnellen Stickstoff-Uptake, welcher sich dann mit steigendem Druck dem Verlauf von MAF<sub>47-075</sub> anpasst, um schließlich bei dem ähnlichen Maximalwert zu landen (75,09 mg/g bzw. 74,59 mg/g). MAF-7 nimmt in diesem Vergleich am wenigsten Stickstoff auf (34,43 mg/g).

Bei einigen Adsorptionskurven, hauptsächlich bei Wasserstoff-Messungen, ist erkennbar, dass im Druckbereich von 0 – 1 bar ein geringer negativer Uptake berechnet wurde. Ursache hierfür sind Auftriebseffekte, die sich in diesem Druckbereich einstellen. Wie im Theorieteil beschrieben (vgl. S. 79) fließt mit  $\rho(p, T)$  die Gasdichte in die Berechnung der adsorbierten Masse mit ein. Sie wird unter Verwendung des eingebauten Senkkörpers bei Messpunkt 2 ermittelt (Abb. 5.5). Der Auftriebseffekt  $B$  wird mit Gl. (5.19) berechnet.

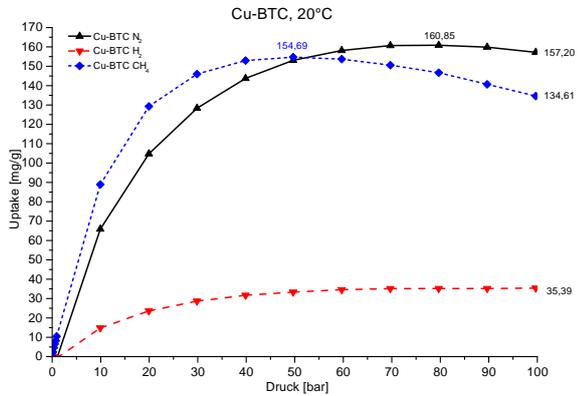
$$B = \rho * V * g \quad (5.19)$$

Dies bedeutet, dass der Auftriebseffekt  $B$  vom Volumen des Senkkörpers  $V$ , der Gasdichte  $\rho$  und der Erdbeschleunigung  $g$  abhängt. Da die Gasdichte zwischen 0 – 1 bar liegt und der Senkkörper ein Volumen von  $\approx 4 \text{ cm}^3$  besitzt, ergibt sich ein so geringer Auftrieb, dass dies zu negativen Werten bei der Berechnung führt. [122, 124] Diese Werte sind im

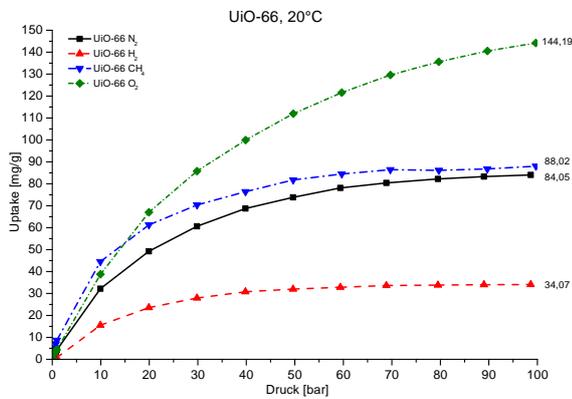
Verhältnis zum Gesamtergebnis gering und spielen für die weiteren Betrachtungen keine Rolle. Dies ist an dieser Stelle erwähnenswert und anzumerken.



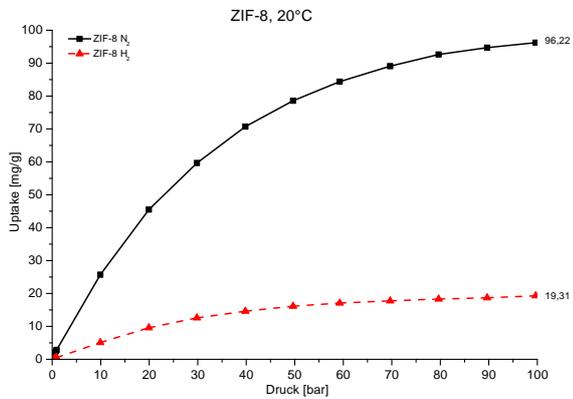
(a) Al-BDC auf der MSB gemessen.



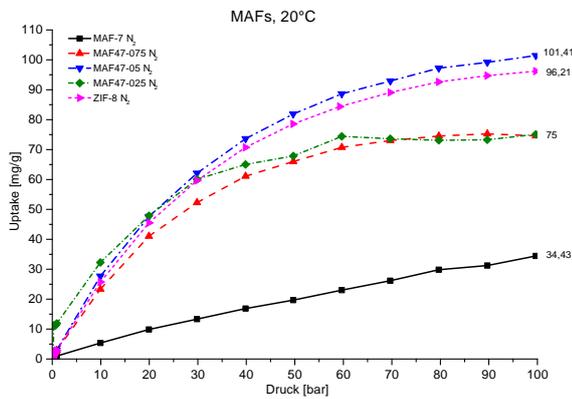
(b) CuBTC auf der MSB gemessen.



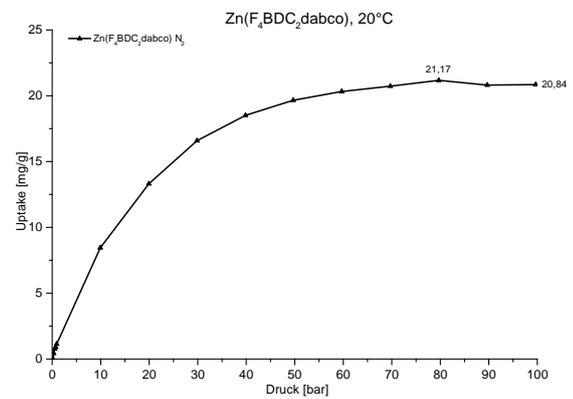
(c) UiO-66 auf der MSB gemessen.



(d) ZIF-8 auf der MSB gemessen.



(e) MAFs auf der MSB gemessen.



(f) Zn[F<sub>4</sub>bdc<sub>2</sub>dabco] auf der MSB gemessen.

Abbildung 5.7.: Adsorptionskurven gemessen mit der Magnetschwebewaage. Gase jeweils: schwarz: Stickstoff, rot: Wasserstoff, blau: Methan, grün: Sauerstoff. Bei MAF-Messungen (Abb. e): nur Stickstoff-Adsorption: schwarz: MAF-7, rot: MAF47-075, blau: MAF47-05, grün: MAF47-025, pink: ZIF-8.

## 5.3. Die volumetrische Anlage

### 5.3.1. Allgemeines zur volumetrischen Anlage

Zur volumetrischen Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten wurde eine Anlage nach Staudt und Keller [114] aufgebaut. Das Messprinzip besteht darin, dass der Druck gemessen wird, der sich nach der Adsorption eines Fluids in poröse Materialien einstellt. Dieser Druck ist geringer als der angelegte Druck, da das Gas in die zu untersuchende Probe adsorbiert wird. Er ist ebenfalls geringer als der Druck, der sich einstellt, wenn kein adsorbierendes Material in der Anlage ist.

Um dies zu bewerkstelligen, wird ein Fluid in ein definiertes Volumen (Gasvorlage) bei einem gemessenen Druck und definierter Temperatur vorgelegt. Aus diesen drei Parametern lässt sich die Dichte und somit die Masse des Fluids ermitteln. Das Fluid wird nun in ein direkt angeschlossenes, zweites definiertes Volumen (Proberaum) geleitet, welches bei der selben Temperatur gehalten wird. Im Proberaum befindet sich das Adsorbens und steht zu Beginn unter Vakuum. Nun stellt sich ein Gleichgewichtsdruck ein, unabhängig von der Anwesenheit des Adsorbens. Bei Anwesenheit eines Adsorbens ist dieser Gleichgewichtsdruck geringer, da das Adsorbens das Fluid aus dem Gasraum entfernt, es liegt somit nicht mehr in der Gasphase vor, nimmt somit ein geringeres Volumen ein und der Druck sinkt.

Aus den Geräteparametern der Anlage, sprich den einzelnen Volumen der Teilstränge, der angelegten Temperatur und dem Druck des Gases in der Gasvorlage, also vor der Entspannung in den Proberaum, kann auf die adsorbierte Gasmenge zurückgerechnet werden. Aus diesem Grund werden zu Beginn die Geräteparameter ermittelt. Dies erfolgt über eine volumetrische Änderung im Probenraum. Zu diesem Zweck wird der Proberaum mit einem Material befüllt, dessen Volumen bekannt ist. Wird nun ein inertes Gas, in diesem Fall Stickstoff, in den unter Vakuum stehenden Proberaum entspannt, stellt sich ein Druck ein, welcher mit einer Messung bei den selben Bedingungen ohne dieses Material verrechnet wird. Über die Zustandsgleichung für Gase kann das Volumen des Proberaums und der Gasvorlage berechnet werden. Die genauen Erläuterungen finden sich im später folgenden Theorieteil der volumetrischen Anlage (siehe 5.3.2 Theorie der volumetrischen Messungen, S. 96).

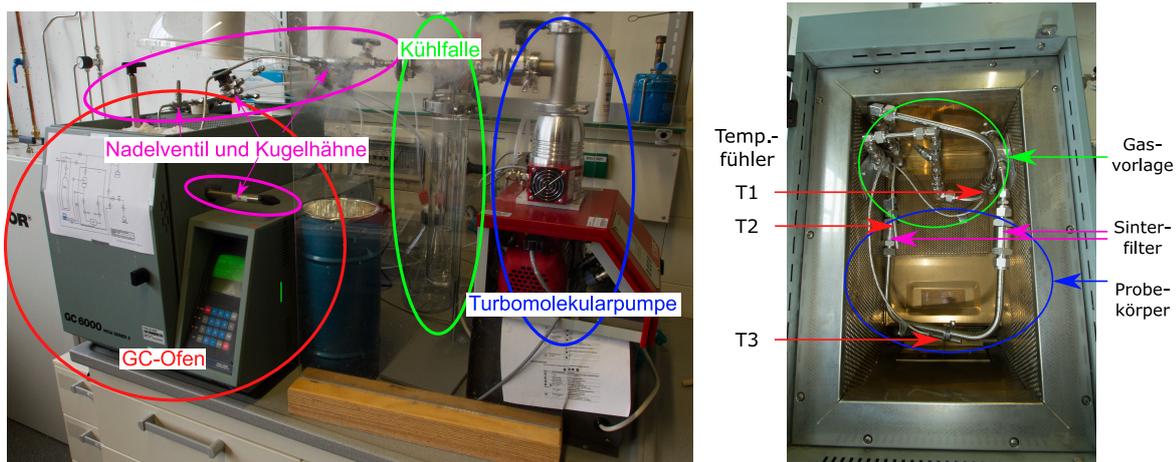
Die gesamte Anlage ist in Abb. 5.8a zu sehen. Für das Material der medienberührenden Bauteile wurde Bauteile aus Edelstahl gewählt, da dies gegen die verwendeten Gase ( $\text{SO}_2$ ,

$\text{NH}_3$ ) inert ist. Die Edelstahlrohre wurden auf die passende Länge abgelängt, in die benötigte Form gebogen und mittels Klemmringverschraubungen mit den Ventilen, Filtern, Übergängen etc. verbunden.

Der so entstehenden Strang wurde so geplant und gebaut, dass er möglichst platzsparend in die verwendete Kammer zur Temperierung passt. Da zur Temperierung ein nicht mehr benötigter GC-Ofen verwendet wurde, war das Platzangebot sehr begrenzt. Dies wurde durch ein Verwinden des Strangs mittels Biegen der Rohrleitungen, Einbau von Winkelstücken sowie durch Änderung des verwendeten Rohrdurchmessers mit entsprechenden Übergangsstücken bewerkstelligt. Somit konnten unter Berücksichtigung der vorgegebenen Biegeradien der Edelstahlrohre und des begrenzten Platzangebots alle zu temperierenden Teile des Strangs im Ofen untergebracht werden.

Ein Blick in die Kammer des GC-Ofens zeigt Abb. 5.8b, der das begrenzte Platzangebot verdeutlicht. Dadurch erschwerte sich das Öffnen und Schließen der einzelnen Verschraubungen erheblich. Die Verschraubungen zum Ein- und Ausbau des Probekörpers, der das Adsorbens enthält, wurden dennoch so geplant, dass sie zugänglich sind, da der Probekörper austauschbar sein sollte und somit aus- und wieder eingebaut werden soll.

Als Ventile wurden Kugelhähne aus Edelstahl mit Polytetrafluoroethylen-Dichtungen (PTFE) verbaut, um auch hier die notwendige Beständigkeit der medienberührenden Teile zu gewährleisten. Zur Gasdosierung wurde ein Nadelventil ebenfalls aus Edelstahl verbaut. Hiermit kann der Druck in der Gasvorlage entsprechend den Anforderungen eingestellt werden.



(a) Gesamte Anlage

(b) Detail Innenansicht des GC-Ofens

Abbildung 5.8.: Aufbau der Volumetrische Anlage

Durch das Dichtungsmaterial PTFE ergibt sich ein Nachteil, welcher Auswirkungen auf den anwendbaren Temperaturbereich hat. PTFE zählt zu den Thermoplasten, ab einer Temperatur von etwa 110 °C wird dieses Material formbar, so dass die Möglichkeit besteht, dass sich die Dichtungen der verbauten Kugelhähne den äußeren Gegebenheiten anpassen und dem anliegenden Vakuum in die Anlage gelangen. Damit können durch den Schwund des Dichtungsmaterials an den sensiblen Stellen Undichtigkeiten entstehen. Dieser Umstand ist bei der hier aufgebauten Anlage vor allem im Inneren des Ofens kritisch, weil mittels des Ofens die untersuchten MOFs auch wieder aktiviert werden sollen, um den Ausgangszustand wieder herzustellen. Dadurch soll ein Aus- und Einbau des Proberaums vermieden werden.

Aus diesem Grund wurde die Obergrenze des verwendeten Temperaturbereich auf 100 °C begrenzt. Wie sich mittels weitere Untersuchungen wie z.B. TG-MS-Messungen (siehe 7.2 Desorptionsmessungen mittels TG-MS, S. 124) zeigen lässt, genügen 100 °C und das angelegte Vakuum, um den Ausgangszustand der MOFs wieder herzustellen.

Eine detaillierte Auflistung der verwendeten Anlagenteile, Bauteile, Geräte und Materialien ist Tab. B.2 im Anhang zu finden. In Abb. 5.9 ist ein Fließbild der Anlage zu sehen. Um die Gasmenge in der Anlage berechnen zu können ist es notwendig, die gesamte Anlage auf konstanter Temperatur zu halten.

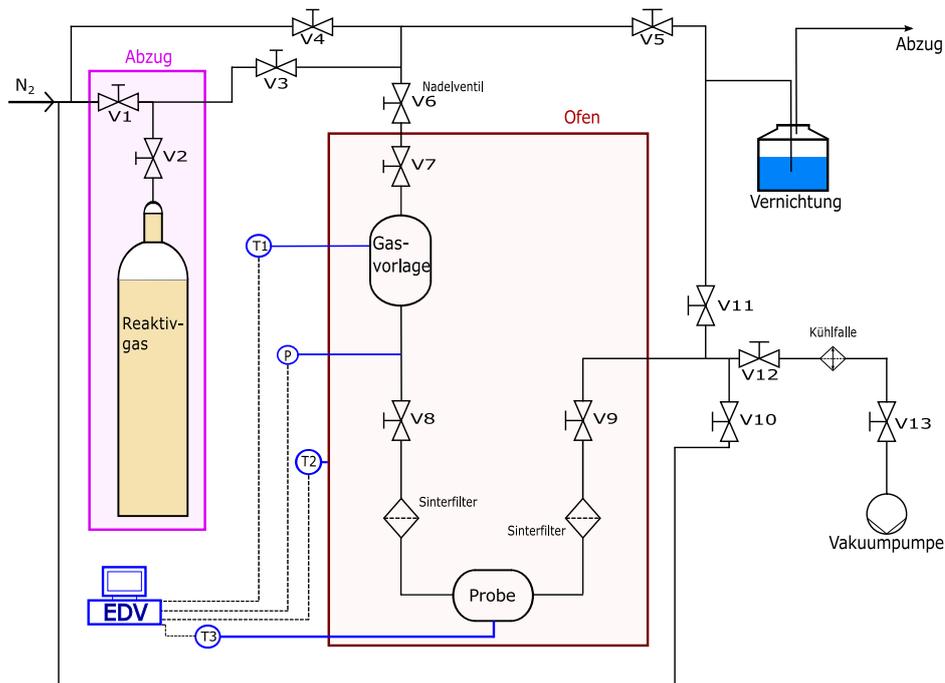


Abbildung 5.9.: Fließbild der volumetrischen Anlage

Zur Temperierung wurde ein nicht mehr benötigter GC-Ofen (s.o.) verwendet. Diese haben den Vorteil, dass GC-Öfen zumeist eine sehr präzise Temperatursteuerung aufweisen. Zumeist liegen die Temperaturen, die ein GC-Ofen steuern bzw. regeln kann, über Raumtemperatur, da Aufheizen energetisch und praktisch betrachtet leichter zu realisieren ist, als Abkühlen. Dies wurde in Kauf genommen, da eine Mindesttemperatur von 40 °C eingestellt werden konnte. Auf das Thema Temperierung mittels GC-Ofen wird später noch tiefer eingegangen.

Die vorhandenen Gasarmaturen des GC-Ofens wurden entfernt, da sie nicht benötigt werden. Durch geeignete Schaltung der Ventile können die einzelnen Stränge der Anlage wahlweise evakuiert, unter Gasatmosphäre gesetzt werden. Es besteht auch die Möglichkeit, einzelne Stränge mit Inertgas zu spülen. Dies ist ein Sicherheitsaspekt, der nicht außer Acht gelassen werden darf, gerade im Umgang mit aggressiven Medien. Hierbei wird der Inhalt der gespülten Anlagenteile in eine Waschflasche mit Vernichterlösung („Vernichtung“) gespült, welche mit gesättigter NaOH-Lösung gefüllt ist. Das Fließbild weist durchaus Analogien zur Labor-Anlage auf (vgl. Abb. 4.1b), denn auch hier können alle Stränge jederzeit mit Inertgas gespült werden.

Ebenfalls verbaut wurden Filter an beiden Enden des Probenraums. Es wurden Inline-Filter aus Sintermaterial mit 1 µm Filterporen und PTFE-Dichtungen gewählt. Diese sol-

len verhindern, dass die verwendeten feinpulvrigen Materialien (MOFs) nicht in die angrenzenden Prozessstränge verschleppt werden und diese kontaminieren. Dies würde die Berechnung der adsorbierten Gasmenge unmöglich machen, weil mit ein und der selben Probe nach jeweiliger Aktivierung mehrere Druckstufen angefahren werden. Bei der anschließenden Berechnung wird davon ausgegangen, dass die Probenmenge bei jeder Messung konstant ist. Ändert sich allerdings von einer Messung zur nächsten die Probenmenge, ändert sich auch die adsorbierte Gasmenge. Dies würde die Messergebnisse verfälschen und somit die gesamte Isotherme unbrauchbar machen.

Als Vakuum wird ein Druck von etwa mbar benötigt, in der Anlage wurden ca. 6 mbar erzeugt. Hierfür wäre eine Drehschiebepumpe ausreichend, wie es bei der Labor-Anlage der Fall ist (vgl. 4 Stabilitätsüberprüfung an der Labor-Anlage, S. 55). Bei der volumetrischen Anlage sind die Dimensionen allerdings etwas anders. Der Durchmesser der Leitungsstränge ist größtenteils auf  $\varnothing 8$  mm reduziert, zusätzlich erfolgt in den Kugelhähnen eine weitere Querschnittsverjüngung. Aus diesem Grund wurde das Vakuum mittels einer Turbomolekularpumpe erzeugt. Diese Pumpenart kann ein Vakuum von  $< 1 * 10^{-7}$  mbar erreichen, wenn die angeschlossene Anlage optimal ausgelegt ist, wie z.B. mit einem Rohrdurchmesser  $> 40$  mm. In diesem Fall reduziert sich das Vakuum durch die Querschnittänderungen in den Rohrleitungen auf ca. 6 mbar.

## 5.3.2. Theorie der volumetrischen Messungen

### 5.3.2.1. Bestimmung der Volumina der Gasvorlage und des Proberaumes

Bei einer volumetrischen Adsorptionsmessung wird ein definiertes Gasvolumen in einen evakuierten Probekörper entspannt. Das Gasvolumen kann über die allgemeine Gasgleichung aus Temperatur und Druck berechnet werden. Der Druck in der Gasvorlage kann über ein Nadelventil geregelt und entsprechend eingestellt werden.

Befindet sich in dem Probekörper ein Material, welches adsorbiert, ist ein Druckverlust messbar, welcher nicht entstünde, wenn kein Material vorhanden wäre. Durch diesen Druckverlust kann auf die adsorbierte Gasmenge zurückgerechnet werden. Für diese Berechnung werden die Volumina der Gasvorlage  $V_{GV}$  und des Proberaums  $V_{PR}$  exakt bestimmt. Dazu wird eine Massenbilanz zu Hilfe genommen. Die Anfangsmasse Gas  $m_A$  in der Gasvorlage  $V_{GV}$  befindet sich mit der Masse Gas am Ende  $m_E$  nach der Expansion in  $V_{PR}$  im Gleichgewicht (5.20), welche sich mit der Definition der Dichte ( $\rho = \frac{m}{V}$ ) zu (5.21) erweitern lässt.

$$m_A = m_E \quad (5.20)$$

$$\rho_A \cdot \Delta V_{GV} = \rho_E \cdot \Delta V_{GV} + \rho_E \cdot \Delta V_{PR} \quad (5.21)$$

Mit den als konstant gewählten Parametern Druck und Temperatur kann nun das Volumen ermittelt werden. Diese werden experimentell mit inertem Prüffluid, hier Stickstoff, ermittelt. Anhand der Zustandsgleichungen von Stickstoff nach Wagner *et. al.* [127, 128] werden nun die Dichten bestimmt.

Um die Volumina der Gasvorlage  $V_{GV}$  und des Probenraums  $V_{PR}$  zu bestimmen, werden Glaskugeln mit bekannter Dichte verwendet. Diese werden gewogen, um ihr Volumen  $V_{GK}$  bestimmen zu können, und in den Proberaum gefüllt. Mit Einstellung des zuvor verwendeten Drucks und der Temperatur wird wieder die Dichte des Stickstoffs bestimmt. Bei den Versuchen mit Glaskugeln wird der Index  $k$  verwendet. Äquivalent zu den Gleichungen (5.20) und (5.21) ohne Glaskugeln wird nun Gleichung (5.22) mit Glaskugeln aufgestellt. Der Ausdruck  $\rho_E^k V_{GK}$  beschreibt die Verdrängung des Stickstoffs durch die Glaskugeln.

$$\rho_A^k \cdot \Delta V_{GV} = \rho_E^k \cdot \Delta V_{GV} + \rho_E^k \cdot \Delta V_{PR} - \rho_E^k \cdot \Delta V_{GK} \quad (5.22)$$

Wird nun die Gleichung (5.21) nach  $V_{PR}$  umgestellt und in (5.22) eingesetzt, kann aus Gleichung (5.23) das Volumen der Gasvorlage errechnet werden. Die bestimmten Volumina sind in Tabelle 5.2 aufgelistet und wurden aus mindestens vier Versuchsabläufen gemittelt.

$$V_{GV} = \frac{\rho_E^k \cdot \rho_E}{\rho_E^k \cdot (\rho_A - \rho_E) - \rho_E \cdot (\rho_A^k - \rho_E^k)} \cdot V_{GV} \quad (5.23)$$

Zur Bestimmung des Volumens des Proberaums  $V_{PR}$  wird das Volumen der Gasvorlage (errechnet aus Gleichung (5.23)) mit Gleichung (5.21) verwendet. Dadurch ergibt sich Gleichung (5.24). Die dadurch erhaltenen Volumina werden später für die Berechnung der adsorbierten Masse an Gas verwendet.

$$V_{PR} = \frac{V_{GV} \cdot (\rho_A - \rho_E)}{\rho_E} \quad (5.24)$$

In Tabelle 5.2 sind die Mittelwerte aus 22 Testreihen für die Volumenbestimmung zusammengefasst. Die hohe Anzahl der Messreihen ist notwendig, da die Arbeiten mit Vakuum sehr genaues Arbeiten erfordert. Die Wiederholbarkeit der einzelnen Messungen, bzw. die Einstellung der Drücke, ist auf 50 Pa genau durchführbar.

Tabelle 5.2.: Volumina der Adsorptionsanlage

	Volumen [ $cm^3$ ]
Gasvorlage $V_{GV}$	$26,6 \pm 0,1$
Proberaum $V_{PR}$	$34,096 \pm 0,002$
Gesamtvolumen der Anlage	$60,7 \pm 0,1$

### 5.3.2.2. Berechnung der adsorbierten Masse

Die Masse an Gas, welches das Material im Proberaum bei den konstanten Parametern Druck und Temperatur adsorbiert, wird über die GIBBS-Exzessmasse  $m^\sigma$  mit der Formel (5.25) ermittelt. Hierin enthalten ist die reduzierte Masse  $\Omega$ , die Dichte  $\rho$  des Gases und die zuvor anhand einer Stickstoff-Messung berechneten Volumina der Anlage  $V_{\text{spez},N_2}$ .

$$m^\sigma = \Omega + \rho(T, \rho) \cdot \Delta V_{\text{spez},N_2} \quad (5.25)$$

Unter Berücksichtigung von (5.26) und der Gleichung für das Volumen der Gasvorlage (5.23) erhält man Gleichung (5.27), mit deren Hilfe man die reduzierte Masse  $\Omega$  berechnet.

$$V_{\text{spez},N_2} = \frac{V_{\text{Probe}}}{m_{\text{Probe}}} \quad m_A = m_E + m_{\text{Ads}} \quad (5.26)$$

$$\Omega = \frac{V_{GV} \cdot \rho_A - (V_{GV} + V_{PR}) \cdot \rho_E}{m_{\text{Probe}}} + V_{\text{spez},N_2} \cdot \rho_E \quad (5.27)$$

Da das spezifische Volumen des Materials im Proberaum nur gravimetrisch bestimmt werden kann, muss die Gleichung (5.25) mit der Gleichung für die Dichte erweitert werden, um die Reinstoffadsorptionsgleichgewichte bestimmen zu können. Somit erhält man Gleichung (5.28).

$$\rho_A \cdot V_{GV} = (\rho_E \cdot V_{GV} + \rho_e \cdot V_{PR} + \rho_E \cdot V_{Probe}) + m_{Ads} \quad (5.28)$$

Mit Gleichung (5.25) und dem Zusammenhang (5.29) erhält man für die GIBBS-Exzessmasse  $m^\sigma$  Gleichung (5.30). Erweitert man nun die erhaltene Gleichung (5.30) mit (5.24) erhält man Gleichung (5.31) für die reduzierte Masse  $\Omega$ .

$$m^\sigma = \frac{m_{Ads}}{m_{Probe}} \quad (5.29)$$

$$m^\sigma = \frac{V_{GV} \cdot \rho_A - (V_{GV} + V_{PR}) \cdot \rho_E}{m_{Probe}} + V_{spez, N_2} \cdot \rho_E \quad (5.30)$$

$$\Omega = \frac{V_{GV} \cdot \rho_A - (V_{GV} + V_{PR}) \cdot \rho_E}{m_{Probe}} \quad (5.31)$$

Diese Formel wird verwendet, um die adsorbierten Massen an Gas zu berechnen. Die beinhalteten Volumina wurden bereits mittels der Berechnungen in vorherigen Abschnitt bestimmt und können aus Tab. 5.2 entnommen werden.

### 5.3.2.3. Abgleich der Anlage

Um belastbare Resultate mit neuen Stoffkombinationen zu erhalten, muss die Anlage mit bereits vermessenen Stoffkombinationen, die in der Literatur dokumentiert sind, abgeglichen werden. So können Werte ermittelt werden, die auch mit anderen Messmethoden vergleichbar sind.

Für diese Anlage müssen mehrere Parameter abgeglichen werden. Zum einen muss sicher gestellt werden, dass die am Ofen eingestellte Temperatur auch der tatsächlichen Innentemperatur im Ofen entspricht. Der Drucksensor wurde vom Hersteller kalibriert und muss nicht mehr überprüft werden. Weiter müssen Leermessungen durchgeführt werden, auf deren Grundlage die Volumina des Proberaums und der Gasvorlage bestimmt werden, was bereits in 5.3.2.1 Bestimmung der Volumina der Gasvorlage und des Proberaumes

erfolgt ist, siehe Tab. 5.2. Die Software zur Datenerfassung muss ebenfalls auf Funktionalität überprüft werden, so dass die Temperatur- und Druckdaten synchron aufgezeichnet werden können. Ist dies gegeben, können Messungen mit bekannten Stoffkombinationen durchgeführt werden, welche mit Literaturwerten verglichen werden können.

#### 5.3.2.4. Kalibrierung des Ofens

In der Anlage werden Isothermen aufgenommen, es wird demnach bei konstanter Temperatur gemessen. Um dies zu gewährleisten, wird der verwendete Ofen auf Temperaturkonstanz getestet. Kriterien hierbei sind stabile Laufzeiten und Temperaturschwankungen. Hierfür werden alle Sensoren in der Mitte des Ofens platziert, um gleiche Bedingungen zu schaffen. Der Ofen wird auf verschiedene Temperaturen zwischen 40 – 200 °C eingestellt und die Temperatur gemessen. Die Temperaturschwankungen liegen im Bereich von unter 0,4 K. Es wurde sichtbar, dass eine Abweichung von der eingestellten Ofentemperatur zur tatsächlich angezeigten Temperatur der Temperatursensoren besteht. In Abb. B.1 im Anhang sind die gemessenen Temperaturen bei den jeweils eingestellten Temperaturen gegen die Zeit aufgetragen. Die Standardabweichung der Sensoren ist in Tab. B.3 im Anhang aufgelistet. Die geringe Abweichung über die Zeit macht einen stabilen und konstanten Temperaturverlauf deutlich. Die geringen Schwankungen des Ofens konnten auf Schwankungen in der Steuerungselektronik zurückgeführt werden und können dadurch minimiert werden, dass der Ofen zu Beginn jedes Messtages aus- und wieder eingeschaltet wird. Durch den Neustart der Steuerungselektronik fährt der Ofen in einer Art Selbsttest alle Öffnungsklappen zum Probenraum vollständig auf und zu und kalibriert sich so selbst. Anschließend wird der Probenraum, und somit auch die eingebaute Edelstahl-Anlage, auf 40 °C für 1 h temperiert. Dies entspricht einer Proben temperatur von etwa 35 °C, wie Tab. B.3 im Anhang zu entnehmen ist.

Eine weitere Quelle für Temperaturabweichung ist der Aufstellort der Anlage. Am vorgesehenen Ort war es möglich, dass nachmittags Sonnenlicht auf den GC-Ofen fiel, was zu deutlichen Temperatur- und damit auch Druckschwankungen führte. Dies konnte durch ein Einkleiden des Ofens mit Aluminium-Folie (zum Zeitpunkt der Aufnahme der Anlage von Abb. 5.8a noch nicht geschehen) unterbunden werden. Durch Aufspüren und Beheben dieser Fehlerquellen kann die Temperatur im Ofen für den Zeitraum der Messungen konstant gehalten werden.

Eine weitere Überprüfung des Zusammenhangs von eingestellter zu realer Temperatur des GC-Ofens wurde nicht vorgenommen, da es bei dieser Untersuchung nur auf die Tempe-

raturkonstanz bei eingestellten 40 °C ankommt. Die Ergebnisse aus Tab. B.3 im Anhang zeigen jedoch, dass die eingestellte Temperatur immer höher (ca. 5 – 6 K) ist als die real existierende, was dazu führt, dass man zum Aktivieren getrost 100 °C am Ofen einstellen kann, ohne zu riskieren, dass die PTFE-Dichtungen der Kugelhähne einen allzu großen Schaden nehmen. Auf die Problematik von PTFE-Dichtungen wird im Abschnitt 5.3.1 Allgemeines zur volumetrischen Anlage auf S. 94 näher eingegangen.

### 5.3.2.5. Verwendete Software und Auswertung

Die Auswertung der Messwerte erfolgt anhand zweier unterschiedlicher Softwareprogramme. Die Temperaturüberwachung erfolgt durch die Software LABVISION 2.7.11, der so genannten LABBOX<sup>®</sup> von HiTEC ZANG GMBH. Das Programm in Kombination mit der entsprechenden Hardware ermöglicht eine Aufnahme von bis zu 100 Datenpunkten. Diese können sowohl digital als auch analog sein, verwendet wurden hiervon nur 3 Datenpunkt für die 3 PT100-Temperatursensoren. In der Software werden die Datenpunkte im 1-Sekunden-Intervall aufgenommen, woraus eine Temperaturkurve der 3 Sensoren in Echtzeit erzeugt wird, welche für die Aufnahme der Isothermen notwendig ist. Die Werte werden zur Weiterverarbeitung in eine Datei exportiert.

Die Drucküberwachung und Aufzeichnung des Druckverlaufs erfolgt direkt über den Laborcomputer mit einer separaten Software READ 30 von OMEGA ELECTRONICS GMBH, dem Hersteller des verwendeten Druckaufnehmers. Um die gewünschte Auflösung von 0.05 % gewährleisten zu können und den Leistungsumfang des Drucksensors ausschöpfen zu können, muss der Drucksensor an den seriellen Anschluss einer RS 485-Karte im Laborcomputer angeschlossen und mit dem Programm des Herstellers ausgelesen werden. Das Programm ermöglicht eine Abtastung und Speicherung der Drücke im Millisekundenbereich. Es wird analog zur Temperatur-Erfassung ein 1 Sekundenintervall gewählt, damit die Parameter Druck und Temperatur später in einem Excel-Dokument reibungsloser zusammengeführt und ausgewertet werden können. So können die synchron aufgenommenen Werte von Druck und Temperatur zu einem späteren Zeitpunkt in einem Diagramm abgebildet werden.

Aufgrund der benötigten Auflösung des Drucksensors kann dieser nicht direkt an die LABBOX<sup>®</sup> angeschlossen werden. Die erforderliche hohe Auflösung des Drucksensors kann nur mit der proprietären Software erzielt werden. Diese Genauigkeit wird benötigt, da mit verhältnismäßig kleinen Probenmengen gearbeitet wird, was zur Folge hat, dass sehr geringe Gasmengen adsorbiert werden, was wiederum bedeutet, dass kleinste Druckän-

derungen in der Anlage entstehen, welche es zu erfassen gilt.

Anhand eines Exportservers von der LABBOX<sup>®</sup> wird ein Excel-Dokument erstellt. Darin beinhaltet ist die Temperatur der drei Temperaturfühler in Abhängigkeit der Zeit. In dieses Dokument werden die Daten des Drucksensors importiert. Somit sind alle benötigten Daten in einer Datei zusammengefasst und können weiterverarbeitet werden. Mit der Formel für die GIBBS-Exzessmasse (5.25) können damit die adsorbierten Massen errechnet werden, die Messdaten stecken in den angegebenen Dichten. Im Anschluss erfolgt eine grafische Auftragung der adsorbierten Masse gegen den zunehmenden Druck.

### 5.3.2.6. Leermessungen

Als Referenzmessungen werden Leermessungen durchgeführt. Dazu wird der Ofen wie oben beschrieben auf 40 °C eingestellt und temperiert. Es wird ein Vakuum in der Gasvorlage und im Proberaum erzeugt. Die Gasvorlage wird vom Proberaum getrennt, mit Stickstoff gefüllt, und im Anschluss in den abgesperrten, evakuierten Proberaum entspannt. Es werden Messungen in einem Druckbereich von 0,05 – 0,3 MPa durchgeführt. Die verschiedenen Druckverläufe werden in Abb. 5.10 in einem Diagramm zusammengefasst.

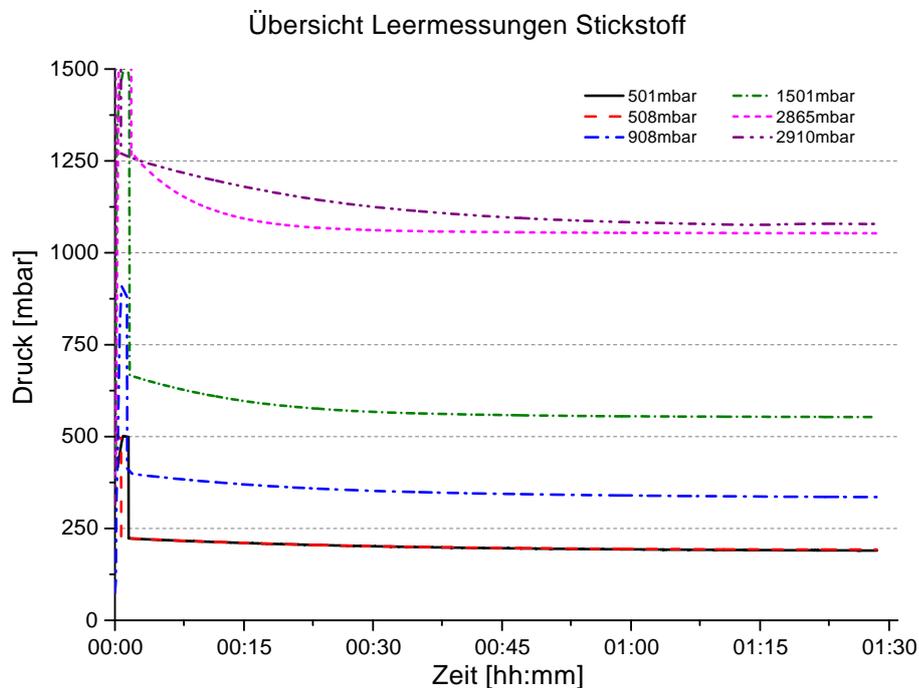


Abbildung 5.10.: Leermessungen mit Stickstoff bei verschiedenen Drücken und 35 °C.

Man kann hier erkennen, dass sich nach einer Zeit von etwa 45 – 75 min ein konstanter Druck in der Anlage eingestellt hat. Somit kann diese Zeitspanne als grober Richtwert für die ersten Adsorptionsmessungen genommen werden. Mit diesem Richtwert kann man die ersten Adsorptionsmessungen starten und kann beobachten, wie die Druckkurve bei echten Adsorptionen verläuft.

Die ersten Adsorptionen wurden mit der Kombination von Aktivkohle mit Stickstoff, da diese Kombination in der Literatur bereits öfter dokumentiert worden war. Diese Kombination dient als Grundlage zum Abgleich der Anlage. Mit diesem Abgleich können die erhaltenen Werte von noch nicht dokumentierten Stoffkombinationen vergleichbar gemacht werden, man erhält einen Überblick, ob man die Ergebnisse realistisch sind oder ob sich ein systematischer Fehler einschlichen hat.

#### 5.3.2.7. Probenvorbereitung

Bei der Anlage wurden Dichtungsmaterialien aus Polytetrafluorethylen (PTFE) verwendet und eignen sich bedingt für hohe Temperaturen. Allerdings beginnt PTFE bei Temperaturen über etwa 110 °C viskos zu werden und könnte bei dem erzeugten Vakuum in die Prozessstränge gelangen, Undichtigkeiten können die Folge sein (siehe S. 94). Um dies zu vermeiden, wird ein Proberaum verwendet, welcher aus der Anlage ausgebaut ist und so mit Adsorbens gefüllt werden kann. Der befüllte Proberaum wird in einem separaten Vakuumtrockenschrank bei 180 °C und Vakuum für etwa 4 h gelagert, so dass das eingefüllte Adsorbens ausgeheizt wird. Mit diesem Vorgang soll die Probe aktiviert werden und sämtliche Restfeuchtigkeit aus der Probe entfernt werden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur unter Vakuum wird der Vakuumtrockenschrank mit Argon belüftet und die Rohrenden werden mit Korkstopfen verschlossen. So soll ein erneutes Eindringen von Umgebungsatmosphäre und Feuchtigkeit in den Probekörper und damit in das Adsorbens weitgehend vermieden werden. Der Proberaum wird in die Adsorptionsanlage eingebaut, der GC-Ofen wird wie beschrieben temperiert und die Messung wird begonnen. In der Zwischenzeit kann eine weitere Probe in einem weiteren Proberaum vorbereitet werden. So kann nach beendeter Messung ein Probekörper gegen den zweiten, vorbereiteten Probekörper ausgetauscht werden und die nächste Messung mit einer anderen Probe kann gestartet werden.

Nach einer erfolgten Adsorptionsmessung wurden die MOFs in der Anlage belassen, weil der Aus- und Einbau des Probekörpers beschwerlich ist. Zum einen aufgrund der beschränkten Platzverhältnisse in dem GC-Ofen, zum anderen ist auf den richtige „Sitz“ des

Probekörpers exakt zu achten, sprich dass alle beim Ausbau gelösten Verschraubungen müssen nach dem Wiedereinbau wieder dicht sind, dies muss sehr sorgfältig überprüft werden. Selbst kleine Undichtigkeiten werden von dem hochauflösenden Drucksensor registriert und verfälschen das Ergebnis.

Die MOFs wurden in der Anlage belassen und dort wieder aktiviert. Der Ablauf wurde so festgelegt, dass nach erfolgter Adsorptionsmessung zunächst der Überdruck der SO<sub>2</sub>-Atmosphäre in die Vernichtung abgelassen wurde. Dann wurde mittels Inertgas die Gasvorlage und der Proberaum ebenfalls in die Vernichtung gespült. Der Inertgasstrom wurde einige Minuten aufrecht erhalten. Nun wurde der Proberaum von der Gasvorlage getrennt und unter Vakuum gesetzt. Dieses Vakuum wurde über die Gasvorlage mit Inertgas belüftet und die Ventile wurden so geschaltet, dass durch die Gasvorlage und den Proberaum wieder in die Vernichtung mit Inertgas gespült werden konnte. Der genaue Ablauf der Ventilschaltungen ist unter B.2 Bauteile und Abbildungen zur volumetrischen Anlage auf S. 144 im Anhang aufgeführt.

Das Öffnen und Schließen der Kugelhähne bei den Spülvorgängen erfolgte aufgrund der sehr feinen MOF-Pulver äußerst vorsichtig, da sie sich sonst in den vor den Probekörper geschalteten Sinterfiltern festsetzen und diesen blockieren können. Ein Reinigen der Sinterfilter ist möglich, kann aber nur dann ausgeführt werden, wenn auch der Probekörper ausgebaut wird. Zur Reinigung der Sinterfilter wird das Gehäuse auseinander geschraubt und die Einzelteile werden mit Ethanol gespült, der Sinterkörper intensiv. Die Einzelteile und der Sinterkörper werden getrocknet, zusammengesetzt und das Gehäuse wieder verschraubt. Bei dem Wiedereinbau in die Anlage ist, wie oben beschrieben, genauestens auf Dichtheit zu prüfen.

Durch den oben beschriebenen Spül- und Aktivierungsvorgang der MOFs in der volumetrischen Anlage konnten die MOFs wieder in einen Zustand versetzt werden, der dem aktivierten Zustand zu Beginn gleich kommt.

#### 5.3.2.8. Vergleich mit Literaturwerten

Zum Abgleich der Anlage mit Literaturwerten wurde Stickstoff an Aktivkohle NORIT<sup>®</sup> R1 EXTRA adsorbiert. Diese spezielle Aktivkohle in Kombination mit Stickstoff wurde bereits mehrmals in publizierten Adsorptionsversuchen verwendet, weshalb es ausreichend Vergleichsliteratur gibt. [118, 123, 129–131]

Sie hat einen Durchmesser von etwa 1 mm, eine innere Oberfläche von 1420 m<sup>2</sup>/g (B.E.T.),

eine Schüttdichte von  $450 \text{ kg/m}^3$  und eine Ball-Pan-Härte von 99. [132] Sie wird in den Probekörper eingebracht und direkt in der Anlage bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  und Vakuum über 24 h ausgeheizt. Die Adsorptionskurven von NORIT<sup>®</sup> R1 EXTRA mit Stickstoff sind in Abb. 5.11 abgebildet, zusammen mit relevanten Literaturwerten und der Adsorptionskurve gemessen auf der ebenfalls in dieser Arbeit verwendeten Magnetschwebewaage, deren Aufbau und Funktionsweise im Abschnitt 5.2 Die Magnetschwebewaage auf S. 77 erläutert wird.

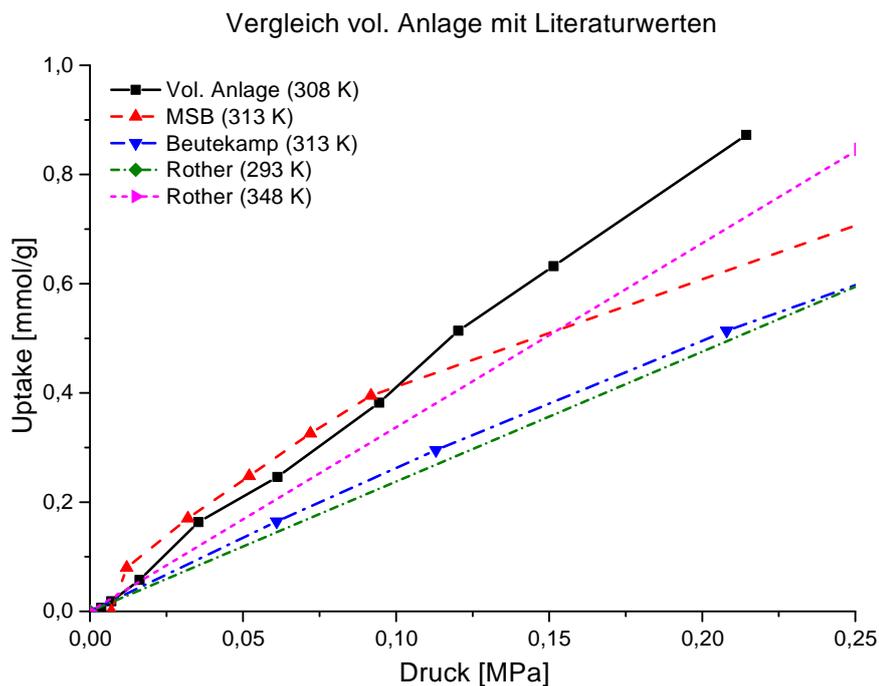


Abbildung 5.11.: Vergleich des Stickstoff-Uptakes der volumetrischen Anlage anhand von NORIT<sup>®</sup> R1 EXTRA und Literaturwerten. Messpunkte außerhalb des hier abgebildeten Druckbereichs nicht eingetragen.

In Abb. 5.11 ist die Adsorptionskurve der volumetrischen Anlage schwarz eingezeichnet, die Adsorptionskurve aufgenommen mit der ebenfalls zur Verfügung stehenden Magnetschwebewaage (MSB) ist rot eingezeichnet. Drei weitere Kurven aus der Literatur [129, 130] sind ebenfalls eingezeichnet. Die Kurven aus der Literatur wurden allerdings bei anderen Temperaturen aufgezeichnet (zwischen  $20 - 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und teilweise auch in höheren Druckbereichen, so dass im hier abgebildeten Druckbereich keine Messpunkte eingetragen und der extrapolierte, untere Druckbereich angezeigt sind. Die Literatur-Kurven weisen trotz höherer Temperatur einen geringeren Uptake auf als den von der volumetrischen Anlage bzw. der Magnetschwebewaage gemessenen Uptake. Die Adsorptionskurven von

der volumetrischen Anlage und der Magnetschwebewaage liegen allerdings in der selben Größenordnung und passen daher relativ gut zueinander.

Nach Rücksprache mit Prof. Dr. Staudt könnte der Unterschied zwischen den Adsorptionskurven aus der Literatur und den selbst gemessenen Adsorptionskurven daher rühren, dass die Proben unterschiedlich vorbereitet wurden. Dadurch lässt sich erklären, dass der Uptake der Magnetschwebewaage sogar noch höher liegt, hier wurde die Probe bei deutlich über 100 °C ausgeheizt. Durch diese hohe Temperatur ist es möglich, dass die Oberfläche der Aktivkohle stärker aktiviert wird als bei der Aktivierung in der volumetrischen Anlage. [133]

Eine weitere Ursache für die Abweichung von den Literaturwerten könnte Prof. Dr. Staudt zufolge dem Umstand geschuldet sein, dass die zur Verfügung gestellt Aktivkohle NORIT® R1 EXTRA nicht mehr erhältlich ist und die für diese Messungen zur Verfügung gestellte Probe gealtert ist, obwohl sie keiner thermischen Belastung ausgesetzt war und auch kein Einsatz in einer Adsorptionsanwendung stattgefunden hat. Durch die Alterung verändert sich die Oberfläche, in diesem Fall vergrößert sie sich. Laut Prof. Dr. Staudt ist dies ein mögliches Phänomen, von dem man ausgehen müsse. [133] Die chemischen Eigenschaften sind durch den Alterungsprozess nicht betroffen, diese seien nach wie vor gleich geblieben.

Zieht man diese Aspekte in Betracht, kann man feststellen, dass die gemessenen Adsorptionskurven im selben Rahmen liegen, wie die Literaturwerte. Dies stellt eine gute Grundlage dar, mit welcher Adsorptionskurven von neu vermessene Stoffkombinationen mit anderen Stoffkombinationen vergleichbar werden.

#### 5.3.3. Adsorptionsergebnisse

Auf der volumetrischen Anlage wurde SO<sub>2</sub> an MOFs adsorbiert. Dafür wurden die MOFs Al-BDC, Cu-BTC, ZIF-8 und UiO-66 eingesetzt. Die Adsorptionsisothermen wurden jeweils bei 34 – 35 °C vermessen, sprich der GC-Ofen wurde wie oben beschrieben auf 40 °C eingestellt und vorbereitet. Die aktuelle Durchschnittstemperatur des jeweiligen Messpunktes ist in die Berechnung der adsorbierten Masse mit eingeflossen, da die Temperatur direkten Einfluss auf den gemessenen Druck hat. Diese Temperaturen wurden zusammen mit den Gleichgewichtsdrücken mithilfe des NIST Webbooks [134], welche die Zustandsgleichungen von Ihmels *et. al.* [135] und Werte von Lemmon *et. al.* [136] verwenden, in die vorherrschende Dichte von SO<sub>2</sub> umgerechnet. Diese erhaltenen Werte für die Dichte

von  $\text{SO}_2$  werden in die Formel zur Berechnung der reduzierten Masse  $\Omega$  (vgl. Formel 5.31 auf S. 99) eingesetzt. Die so erhaltenen Werte geben den Uptake von  $\text{SO}_2$  in Gramm pro Gramm MOF an, bei dem vorherrschenden Gleichgewichtsdruck.

Die Zusammenfassungen der Einzelmessungen sind im Anhang für jedes MOF aufgelistet. Die Ergebnisse für Cu-BTC sind in Tab. B.4, die für Al-BDC in Tab. B.5, die für UiO-66 in Tab. B.6 und die Ergebnisse für ZIF-8 in Tab. B.7 zusammengefasst. Jede Zeile jeder Tabelle entspricht einem Messpunkt. Hierfür wurde wie oben beschrieben die Probe entsprechend vorbehandelt, in den Proberaum gefüllt, gewogen, in die volumetrische Anlage eingebaut und jeweils mit unterschiedlichen Drücken an  $\text{SO}_2$  in der Gasvorlage beaufschlagt. Dabei wurden die Werte der drei Temperaturfühler protokolliert, die Werte des Drucksensors beim Befüllen der Gasvorlage und nach Öffnen des Ventils  $V_8$  zwischen Gasvorlage und Proberaum (vgl. Fließbild der volumetrischen Anlage 5.9) festgehalten, bis sich Gleichgewichtsdruck eingestellt hat.

In Abb. 5.12 sind die vier erhaltenen Adsorptionsisothermen in einem Diagramm zusammengefasst. Aufgetragen wurde der errechnete Uptake  $\Omega$  in g/g gegen den sich einstellenden Gleichgewichtsdruck. Dieser Gleichgewichtsdruck stellt sich nach Öffnen des Ventils  $V_8$  zwischen Gasvorlage und Proberaum ein, nachdem Adsorption in das MOF erfolgt ist. Es hat sich gezeigt, dass sich dieser Gleichgewichtsdruck bei Öffnen des Ventils  $V_8$  bei geschlossenen Ventilen  $V_7$  und  $V_9$  (siehe Fließbild der volumetrischen Anlage in Abb. 5.9 (S. 95) und Ablaufplan einer Messung auf S. 144 im Anhang) nach etwa einer Stunde einstellt. Dies entspricht in etwa der Zeit, welche zu Beginn anhand der Leermessungen mit Stickstoff (siehe Abb. 5.10) festgestellt wurde.

Es ist deutlich zu erkennen, dass Cu-BTC mit 0.61 g/g bei einem Gleichgewichtsdruck von 0.022 MPa die größte Menge an  $\text{SO}_2$  adsorbiert, während ZIF-8 mit 0.19 g/g bei 0,051 MPa am wenigsten  $\text{SO}_2$  aufnimmt. Man kann aus dem Kurvenverlauf von Cu-BTC schließen, dass das Maximum des  $\text{SO}_2$ -Uptakes noch nicht erreicht worden ist. Weiteren Messpunkte sind hier die Grenzen der Thermodynamik gesetzt, da höhere Drücke in der Gasvorlage mit einer Gasflasche bei der gewählten Temperaturen nicht zu realisieren sind. Eine  $\text{SO}_2$ -Gasflasche liefert einen Druck von maximal 0.32 MPa. Dieser fällt in der Regel nach einem Spülvorgang der Leitung bereits auf unter 0.3 MPa. Hier könnten weitere Messungen bei höheren Drücken, welche mit einem  $\text{SO}_2$ -Kompressor erreicht werden können, Aufschluss liefern. Allerdings gelten auch hier wieder die Grenzen der Thermodynamik und höhere Drücke wie 0.5 MPa in der Gasvorlage sind nicht zu realisieren, da bei höheren Drücken  $\text{SO}_2$  in die flüssige Phase übergeht [136] und es gewährleistet sein soll, dass ein gasför-

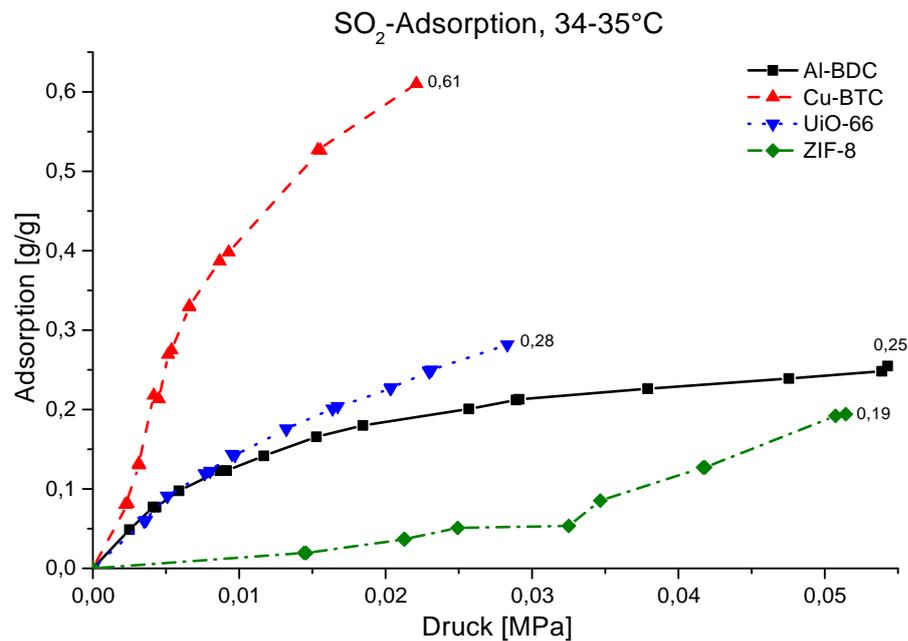


Abbildung 5.12.: SO<sub>2</sub>-Uptake der vier untersuchten MOFs Al-BDC, Cu-BTC, ZIF-8 und UiO-66 auf der volumetrischen Anlage.

miges Fluid auf das MOF trifft. Andernfalls kann es möglich sein, dass das MOF durch das kondensierte Fluid an den rückwärtigen Sinterfilter gespült wird und diesen verstopft. Damit sind dann alle folgenden Evakuierungsschritte erschwert und möglicherweise der Sinterfilter dauerhaft mit dem MOF verunreinigt.

Betrachtet man die Adsorptionskurven in Abb. 5.12 eingehender, kann man zu der Vermutung kommen, dass die Kurven von Cu-BTC, Al-BDC und UiO-66 in ein Plateau münden. Sie unterscheiden sich durch die Höhe des Plateaus. Bei Al-BDC lässt sich vermuten, dass das Plateau bei 0.25 g/g bereits erreicht zu sein scheint. Die Kurve von UiO-66 scheint sich ebenfalls einem Plateau anzunähern, dessen Maximum ausserhalb des Diagrammbereichs befindet. Dagegen strebt die Kurve von Cu-BTC ein deutlich höher liegendes Plateau an.

Dahingegen zeigt die Kurve von ZIF-8 ein anderes Verhalten. Es lässt sich vermuten, dass sich bei höheren Gleichgewichtsdrücken ein exponentieller Kurvenverlauf andeutet. Es wäre auch möglich, dass es sich hier ebenfalls um eine Kurve mit Sättigung handelt und die Messwerte um diese interpolierte Kurve streuen. Um dieser Vermutung auf den Grund zu gehen, wären zusätzliche Messpunkte zur Ergänzung der gemessenen Werte von Interesse.

Konkret wurden bei Al-BDC 0.25 g/g und bei UiO-66 0.28 g/g SO<sub>2</sub> adsorbiert. Beide MOFs zeigen somit einen ähnlich hohen Uptake, allerdings stellt sich dieser bei UiO-66

bei einem wesentlich geringeren Gleichgewichtsdruck von 0.028 MPa ein, als bei Al-BDC (0.054 MPa). ZIF-8 zeigt auch den geringsten  $\text{SO}_2$ -Uptake, während Cu-BTC mit 0.61 g/g den höchsten Uptake bei dem geringsten Druck (0.022 MPa).

In Tab. 5.3 sind die höchsten gemessenen Adsorptionswerte der einzelnen MOFs zusammengestellt.

Tabelle 5.3.: Maximaler Uptake an  $\text{SO}_2$  gemessen auf der volumetrischen Anlage.

MOF	$\text{SO}_2$ -Uptake $\Omega$ [g/g]	Gleichgewichtsdruck [MPa]
Al-BDC	0,25	0,0543
Cu-BTC	0,61	0,0221
UiO-66	0,28	0,0283
ZIF-8	0,19	0,0514

Die Kombination der vermessenen MOFs mit  $\text{SO}_2$  wurde bereits unter Abschnitt 4.4 getestet und als positiv beurteilt. Dies wurde nach den volumetrischen Adsorptionsmessungen nochmals mittels Pulverdiffraktometrie überprüft.

In Abb. B.2 im Anhang sind die XRD-Pattern der jeweiligen MOFs vor und nach der volumetrischen Adsorption von  $\text{SO}_2$  zusammen abgebildet. Es ist ersichtlich, dass die MOFs Al-BDC, Cu-BTC und UiO-66 die Adsorptionsmessungen, also das mehrmalige Aussetzen einer  $\text{SO}_2$ -Atmosphäre hintereinander, verhältnismäßig unbeschadet überstehen. Um eine Adsorptionsmessung durchzuführen, wurden die Proben jeweils in der Anlage wieder aktiviert, dies wurde unter 5.3.2.7 Probenvorbereitung auf S. 103 bereits erläutert.

Die Veränderungen in den XRD-Pattern können ggf. auf Verunreinigungen zurückgeführt werden, welche im verwendeten  $\text{SO}_2$  enthalten sind und in den MOFs nach der erneuten Aktivierung in der Anlage zurückbleiben. Es wurde eine Reinheit des  $\text{SO}_2$  von 3.8 verwendet, laut Produktdatenblatt [137] sind dies 99.98 %  $\text{SO}_2$  mit einem Nebenanteil an Wasser von unter 50 ppm. Es besteht die Möglichkeit, dass dieser Nebenanteil Wasser unter bestimmten Bedingungen mit  $\text{SO}_2$  eine Verbindung zu schwefliger Säure eingeht, welche wiederum reaktiver ist als reines  $\text{SO}_2$ . Dies kann eine mögliche Veränderung an den MOFs hervorrufen. Da hochreines  $\text{SO}_2$  unverhältnismäßig teuer ist für diese Art der Untersuchungen, wurde die im Gas enthaltene Verunreinigung in Kauf genommen, womit wiederum die Veränderungen in den Diffraktogrammen erklärt werden kann.

Bei ZIF-8 hingegen findet eine Veränderung der Kristallinität statt, wie in Abschnitt 4.4

ebenfalls festgestellt und in Abb. B.2c im Anhang an den XRD-Pattern erkennbar ist. Diese Veränderung der Kristallinität kann, wie gezeigt, bis zur Zersetzung gehen. In diesem Fall war das nicht der Fall, die Kristallinität ist bis zum Ende der Messung erhalten geblieben. Es kommen zwar neue Reflexe hinzu, aber die Ausgangsreflexe sind immer noch vorhanden. Dies lässt sich so interpretieren, dass die erhaltenen Adsorptionsergebnisse dem MOF ZIF-8 zuzuordnen sind und nicht möglichen Zerfallsprodukten. Dass die Kristallinität in diesem Fall erhalten geblieben ist, kann mehrere Ursachen haben. Ein mögliche Ursache könnten die relativ geringen Mengen an  $\text{SO}_2$  sein, welche über den Druck in der Gasvorlage zugeführt wurde.

## 6. Zyklische SO<sub>2</sub>-Adsorption an Cu-BTC

Der Nutzen eines Speichermediums wie MOFs besteht auch darin, dass er ein adsorbiertes Gas wieder desorbieren kann und nach einer eventuellen Regenerationsphase wieder für die nächste Adsorptionsphase zur Verfügung steht, am besten mit der gleichen Kapazität wie bei der vorherigen Adsorptionsphase. Dieses Adsorption-Desorption-Szenario kann im Labor simuliert werden, um realitätsnahe Bedingungen für ein MOFs zu erzeugen. Ziel ist es hierbei, dem realen Einsatz eines Speichermediums näher zu kommen. Dieser Adsorption-Desorptions-Prozess wird im Laufe dieser Arbeit als Zyklisierung bezeichnet, wohl wissend, dass im (synthese-)chemischen Sinne damit eine Synthese zur Herstellung zyklischer Verbindungen gemeint ist.

Nach den positiven Ergebnissen und der besten Performance der untersuchten MOFs wurde Cu-BTC für einen Zyklisierungs-Versuch gewählt. Dieser Versuch wurde auf der Labor-Anlage zur Überprüfung der Stabilität durchgeführt, siehe Kap. 4 Stabilitätsüberprüfung an der Labor-Anlage, S. 55. Auf dieser Anlage soll nun die Zyklisierung simuliert werden, eine Quantifizierung der Gasmengen ist hier nicht möglich.

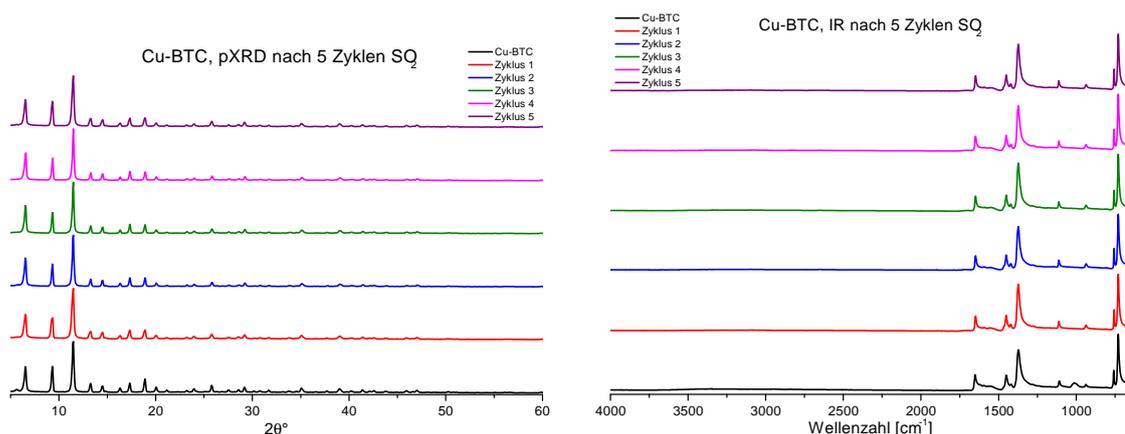
Es wurde ein Zyklus von 5 Wiederholungen der Abfolge Adsorption-Desorption durchgeführt. Eingesetzt wurde aktiviertes Cu-BTC. Nach jeder Adsorption wurde für 5 Minuten gewartet, um eine Speicherung zu simulieren. Begonnen wurde mit einer MOF-Probe in einem evakuierten Schlenk-Kolben, in welchen SO<sub>2</sub> entspannt wurde, bis Normaldruck bzw. leichter Überdruck erreicht war. Nach 5 min wurde die Desorption eingeleitet, das SO<sub>2</sub> wurde entfernt, indem Vakuum angelegt wurde.

Der Desorption-Schritt hat, aufgrund des eingesetzten feinen MOF-Pulvers (vgl. PSD der MOFs, siehe Anhang S. 35), sehr vorsichtig stattgefunden, um ein Aufwirbeln und somit ein Verschleppen des MOF-Pulvers in die Anlage zu vermeiden. Aus diesem Grund hat die Desorption bis zu 30 min in Anspruch genommen, während die Adsorption in etwa einem Drittel dieser Zeit stattgefunden hat.

Bei der Adsorption hat ein Erwärmen der Probe aufgrund von auftretender Adsorptionswärme stattgefunden, bei der Desorption trat das umgekehrte Phänomen auf, die Probe

hat sich deutlich abgekühlt, so dass sich teilweise Kondenswasserfilm an der Aussenseite des Kolbens gebildet hat. Die Desorption wurde abgeschlossen, in dem die MOF-Probe vollständig evakuiert wurde und die MOF-Probe sich wieder auf Raumtemperatur erwärmt hat. Im Anschluss wurde Normaldruck mittels Inertgas, hier: Argon, hergestellt, damit eine kleine Probe der Substanz für analytische Zwecke entnommen werden konnte. Das Inertgas wurde durch Anlegen von Vakuum wieder entfernt und der nächste Adsorptionsschritt konnte eingeleitet werden, indem in dieses Vakuum wieder  $\text{SO}_2$  entspannt wurde.

Die entnommene MOF-Probe wurde mittels pXRD- und IR-Messung analysiert. Damit soll überprüft werden, ob sich strukturelle Veränderungen am eingesetzten Cu-BTC zeigen. In Abb. 6.1 sind die zugehörigen XRD-Pattern und IR-Spektren abgebildet. Hier ist jeweils schwarz das unbehandelt Cu-BTC abgebildet und von unten nach oben die jeweiligen Spektren mit zunehmender Zyklen-Zahl.



(a) XRD-Pattern nach Zyklisierung.

(b) IR-Spektren nach Zyklisierung.

Abbildung 6.1.: XRD-Pattern und IR-Spektren nach Zyklisierung von Cu-BTC mit  $\text{SO}_2$ . Jeweils unten: Cu-BTC unbehandelt, dann von unten nach oben zunehmende Zyklen-Zahl.

Es ist erkennbar, dass selbst nach 5 Zyklen keine Änderung im pXRD-Pattern sichtbar ist, alle charakteristischen Peaks sind noch in der selben Intensität vorhanden wie vor der Messung (schwarzes Diffraktogramm). Das selbe Resultat liefert die Betrachtung der IR-Spektren. Alle Peaks sind in der selben Intensität und Lage unverändert vorhanden. Eine Einlagerung von z.B. Wasser ist bei diesem Versuch ebenfalls nicht zu verzeichnen, wie dies bei den Messungen mit der volumetrischen Anlage möglicherweise der Fall war, obwohl bei beiden Versuchsdurchführungen  $\text{SO}_2$  mit der selben Reinheit von 3.8 verwendet

wurde (vgl. S. 109, Abschnitt 5.3.3 Adsorptionsergebnisse).

Visuell ist aber eine Änderung des MOF-Pulvers zu erkennen. In Abb. 6.2 sind drei Proben von Cu-BTC abgebildet. Die linke Probe ist aktiviertes, reines MOF-Pulver, die mittlere Probe ist MOF-Pulver, welches bis zu einer Woche an Luft gelagert wurde (offenes Gefäß) und sich somit u.a. mit Luftfeuchte gesättigt hat. Rechts ist der Schlenk-Kolben mit dem MOF-Pulver nach dem fünften Zyklus der  $\text{SO}_2$ -Adsorption zu sehen, jedoch wieder desorbiert und unter Inert-Atmosphäre.



Abbildung 6.2.: Cu-BTC mit unterschiedlichen Beladungsgrad. Links: aktiviertes reines Cu-BTC. Mitte: Cu-BTC gelagert an Luft. Rechts: Cu-BTC nach 5-facher Zyklisierung mit  $\text{SO}_2$ .

Am Blauton der Probe nach Zyklisierung, in Abb. 6.2 rechts, kann man deutlich erkennen, dass in dem MOF noch Rückstände geblieben sind. Nach jeder Desorption hat lediglich eine Evakuierung bei Raumtemperatur stattgefunden, so dass noch Reste von z.B. Wasser oder  $\text{SO}_2$  enthalten sein können.

Der Blauton der Probe kann als Aussage über den Beladungsgrad der *open metal sites* des Cu-BTC angesehen werden: je dunkler das MOF ist, desto weniger sind besetzt. Zeigt sich ein hellblauer Farbton, wie bei der mittleren Probe, haben sich Wassermoleküle an diese *open metal sites* gelagert.

Im Fall der zyklisch mit  $\text{SO}_2$  beaufschlagten Probe hat sich ein mittlerer Blauton, zwischen

dem Hellblau der wässrig-feuchten Probe und dem Dunkelblau der aktivierten Probe gebildet. Dies lässt darauf schliessen, dass nicht nur Wasser in der MOF-Probe eingelagert ist, sondern auch noch andere Stoffe, sehr wahrscheinlich befindet sich noch  $\text{SO}_2$  in der Probe. Ein erneuter Aktivierungsschritt der  $\text{SO}_2$ -Probe bei Standardbedingungen zur Aktivierung (ca.  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar,  $100 - 150$  °C für  $4 - 6$  h) könnte hier Aufschluss geben, ob sich das MOF-Pulver wieder dunkelblau verfärbt und somit der Ausgangszustand wieder hergestellt werden kann.

Ein thermischer Eintrag zur Desorption hat nicht stattgefunden, da die Adsorption- bzw. Desorptionsmengen mit dieser Labor-Anlage nicht quantifiziert werden können. Ebenso wurde der exakte Temperaturverlauf des MOFs bei der Adsorption und Desorption aufgrund des Versuchsaufbaus nicht vermessen.

Da hier der Versuchsaufbau der Labor-Anlage zur Stabilitätsprüfung verwendet wurde, wurde auch hier lediglich ein Temperaturfühler außen an den Glaskolben angebracht, in dem sich die MOF-Probe befindet, wodurch die gleichen Messfehler in Kauf genommen wurden, wie bei der Stabilitätsüberprüfung. Hier können weitere Untersuchungen mit den entsprechenden Temperatur-Aufnehmern, welche in den Schlenk-Kolben integriert sind und direkten Kontakt zur MOF-Probe haben, weitere Aufschlüsse liefern (vgl. Abschnitt 4.1 Durchführung der Stabilitätsprüfung, S. 56).

## 7. Desorptionsmessungen

Die Eigenschaft von MOFs Gase zu adsorbieren, ist für diese Substanzklasse am charakteristischsten. Über diese Adsorptionseigenschaften lassen sich MOFs analysieren, vgl. Kap. 5 Adsorption. Um MOFs als Gasspeicher einzusetzen, ist es von essentieller Bedeutung, das Gas auch wieder aus dem MOF zu desorbieren. Im Allgemeinen wird aus den MOFs nach Gasbeladung das Gas dadurch entfernt, dass das MOF wieder aktiviert wird, also die Temperatur erhöht und der Druck erniedrigt wird. Nach einer gewissen Zeit liegt das MOF wieder aktiviert vor und kann erneut mit Gas beaufschlagt werden.

Auf diesem Wege findet allerdings keine Quantifizierung der Desorption statt. Es wird nicht überprüft, ob das Gas im MOF von alleine aus dem MOF diffundiert, weil die Wechselwirkungen im MOF zu gering sind, so dass eine Verdrängung des Gases durch Umgebungsatmosphäre stattfindet. Oder ob das adsorbierte Gas nur durch harsche Bedingungen aus dem MOF desorbiert werden kann.

Um dies zu untersuchen, und um unter anderem auch die zeitliche Komponente des Desorption zu betrachten, wurden zwei Messmethoden abgewandelt und überprüft, ob sie sich für diesen Zweck eignen.

Es wurden speziell Methoden ausgewählt, welche sich auch mit Reaktivgasen vertragen, sprich dass die medienberührenden Teile beständig gegenüber dem hier verwendeten  $\text{SO}_2$  sind. Zwei Methoden wurden abgewandelt, dies war zum einen die EGA („evolved gas analytic“) und zum anderen TG-MS, also Thermogravimetrie gekoppelt mit einem Massenspektrometer. Im Weiteren Verlauf wird zunächst die EGA-Methode besprochen, im Anschluss die TG-MS-Methode. Es wird jeweils die abgewandelten Messmethoden zusammen mit den Ergebnissen dargestellt.

## 7.1. Desorptionsmessungen mittels EGA

Bei einer EGA-Messung (*engl. „evolved gas analysis“*) handelt es sich im klassischen Sinne um eine Analysemethode, bei der der Gasraum oberhalb einer Probe mittels IR-Spektroskopie über die Zeit beobachtet wird, während die Probe bei Bedarf aufgeheizt werden kann. Dafür befindet sich eine Probe derart in einer Zelle, dass sie einen durch die Zelle gerichteten IR-Laser nicht blockiert.

Ist die Probe in die Zelle eingebracht, kann die Zelle bei Bedarf mit Inertatmosphäre gespült werden, im Anschluss verschlossen und aufgeheizt werden. Simultan wird mittels IR-Spektroskopie beobachtet, ob sich der Gasraum in der Zelle über der Probe verändert, also ob Ausgasungen aus der Probe in den Gasraum stattfinden. Mittels der zeitgleich aufgenommenen IR-Spektren können diese Substanzen identifiziert werden und bei Bedarf deren Menge über eine vorherige Kalibrierung der Zelle quantifiziert werden. In Abb. 7.1 ist die verwendete Zelle dargestellt, welche in das IR-Spektrometer eingebaut ist.

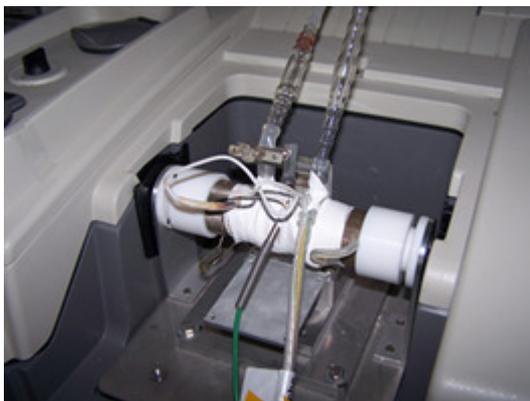


Abbildung 7.1.: EGA-Zelle in IR-Spektrometer eingebaut.

Ein Vorteil dieser Messmethode ist, dass bei hier ein direkter Kontakt des Messgeräts mit Reaktivgas vermieden wird. Lediglich die Zelle aus Edelstahl sowie die Zink-Selenid-Fenster der Zelle kommen in Kontakt mit  $\text{SO}_2$ .

Die Probenvorbereitung und die Messmethode wurde nun so weit variiert und angepasst, dass es möglich geworden ist, die Desorption von Reaktivgasen aus MOFs über die Zeit zu quantifizieren. Dafür wurde der nachfolgende Ablauf entwickelt.

### 7.1.1. Ablauf der Messung

Die Zelle wird evakuiert und anschließend unter Argon-Atmosphäre gesetzt. Ein Seitenfenster der IR-Zelle wird geöffnet und im Argon-Gegenstrom wird aktiviertes MOF-Pulver eingefüllt. Das Fenster wird wieder zugeschraubt und die Zelle erneut evakuiert. Die eingefüllte MOF-Menge wurde über die Massenänderung des Kolbens mit dem aktivierten MOF-Pulver ermittelt, typisch für diese Messreihe sind ca. 50 – 200 mg. So kann die desorbierte Gasmenge auf die eingesetzte MOF-Menge bezogen werden. Ein Messen der Massenänderung der IR-Zelle ist nicht sinnvoll, da die eingewogene Probenmenge im Verhältnis zur IR-Zelle zu gering ist. In die evakuierte Zelle wird nun SO<sub>2</sub> eingeleitet bis sich ein leichter Überdruck einstellt. Diese Schritte werden alle an der Anlage zur Überprüfung der Stabilität (siehe S. 55) durchgeführt.

Die befüllte und begaste Zelle wird nun in das IR-Spektrometer eingesetzt und im Messgerät die Live-Vorschau der Spektren aktiviert. Nun wird mit Argon gespült, bis die charakteristische Bande von SO<sub>2</sub> (1375 cm<sup>-1</sup>) im Grundrauschen verschwindet. So wird sicher gestellt, dass der Gasraum über der Probe frei von SO<sub>2</sub> ist und nur noch desorbierendes SO<sub>2</sub> erfasst wird. Nun wird die Zelle verschlossen, die Messung gestartet und alle 2 min ein Spektrum aufgenommen. Diese Messreihe wird mit „RT“ bezeichnet, da die Messung bei Raumtemperatur stattfindet.

Nach 12 h Messdauer wird die Zelle erneut mit Argon gespült, bis die SO<sub>2</sub>-Bande wieder verschwunden ist. Nachdem die Zelle wieder verschlossen ist, wird sie mit einer Temperaturerhöhung von 5 °C/min aufgeheizt, bis 270 °C erreicht sind. Während dieser Aufheizphase wird jede Minute ein IR-Spektren aufgenommen. Diese zweite Messreihe wird mit „Auf“ bezeichnet, für eine Messung während einer Aufheizphase. Abschließend wird die Zelle auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Argon gespült. Die Probe kann zusätzlich zum Nachweis der chemischen Inertheit analysiert werden.

Die Auswertung der Messreihen erfolgte durch Betrachtung der spezifischen SO<sub>2</sub>-Bande bei 1375 cm<sup>-1</sup> in allen gewonnenen IR-Spektren. Diese so erhaltenen Kurven geben Aufschluss über die Desorptionskinetiken der MOFs, also über deren Desorptionsverhalten sowie über die desorbierte Menge SO<sub>2</sub>. Hierbei zeigte sich ein Nachteil dieser Methode. Da die hier beschriebene Methode ein statisches Verfahren ist, stellt sich in der IR-Zelle zwangsläufig ein Gleichgewicht ein zwischen der Gasphase und dem Gas, welches noch im MOF adsorbiert ist. Dies äußert sich darin, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt die gemessene Konzentration in der IR-Zelle nicht mehr zunimmt. Betrachtet man den Kurvenverlauf der gemessenen SO<sub>2</sub>-Konzentration in der IR-Zelle ist dies daran zu erkennen,

dass sich ein Plateau ausbildet.

Ein weiterer Nachteil ist das Spülen der IR-Zelle. Hierbei kann es möglich sein, dass bereits zu Beginn  $\text{SO}_2$  aus dem MOF ausgetragen wird. Nach der ersten Desorption bei RT wird erneut gespült, was wiederum eine Fehlerquelle darstellt, da auch hier verbleibendes  $\text{SO}_2$  aus dem MOF ausgetragen wird. Eine Eingrenzung dieses systematischen Fehlers lässt sich durch einen Massenflussregler am Argon-Strom eingrenzen. So wird die Menge an Argon quantifiziert und kann bei allen Messungen verglichen werden bzw. vereinheitlicht werden, so dass der systematische Fehler minimiert wird. Diese Möglichkeit der Eingrenzung ist nach den Messungen entwickelt worden und lässt Raum für weitere Desorptionsmessungen unter noch präziseren Bedingungen.

Zur Berechnung der desorbierten  $\text{SO}_2$ -Menge wird zu Beginn das Volumen der IR-Zelle ermittelt. Mit diesem Volumen kann mit definierten Mengen an 100 %  $\text{SO}_2$  in der IR-Zelle und den Peak-Höhen bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  aus den zugehörigen IR-Spektren die Konzentration in der Zelle berechnet und so eine Kalibriergerade aufgestellt werden. Mittels dieser Kalibriergerade kann bei der Auswertung der Desorptionsmessung die gemessene Banden-Höhe der Bande bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  auf die Konzentration an  $\text{SO}_2$  in der IR-Zelle zurückgerechnet werden. Mithilfe der eingesetzten Masse MOF in der IR-Zelle, kann die desorbierte Menge  $\text{SO}_2$  pro Gramm MOF berechnet werden. Nimmt man noch die Zeit bis zu Erreichen der gemessenen Bande, kann noch eine zeitliche Komponente hinzugefügt werden.

Der oben beschriebene Messablauf und die Auswertung wurden mit den vier kommerziellen MOF-Proben Al-BDC, Cu-BTC, UiO-66 und ZIF-8 durchgeführt sowie die Kalibrierung mit 100 %  $\text{SO}_2$  in bestimmten Mengen in der leeren IR-Zelle. Die Kalibriergerade wurde aufgestellt, die Messungen wurden jeweils ausgewertet und werden im Folgenden diskutiert.

### 7.1.2. Kalibrierung der IR-Zelle

Um die Menge an desorbierten  $\text{SO}_2$  zu quantifizieren, muss die IR-Zelle kalibriert werden. Mit Hilfe einer Kalibriergeraden kann durch die Höhe des Messsignals auf die Konzentration in der Messzelle zurückgerechnet werden. Das Volumen der IR-Zelle wurde durch Abmessen der einzelnen Bauteile der IR-Zelle (Gesamtraum der Zelle, Einfüllstutzen, Anschlussstücke der Schläuche bis zu Schlauchklemmen) auf  $57.17\text{ cm}^3$  bestimmt.

Es wurden mehrere IR-Spektren mit unterschiedlicher Menge  $\text{SO}_2$  in der IR-Zelle auf-

genommen. Hierzu wurde in die unter Argon gesetzte IR-Zelle mittels einer gasdichten Hamilton-Spritze 5  $\mu\text{L}$   $\text{SO}_2$ , entnommen aus einem gasdichten Probenbeutel gefüllt mit 100 %  $\text{SO}_2$ , injiziert. Nun wurde weiteres  $\text{SO}_2$  injiziert, ein weiteres Spektrum aufgenommen und der erhöhten  $\text{SO}_2$ -Konzentration zugeordnet, oder die Zelle wurde mit Argon gespült, bis alles  $\text{SO}_2$  aus der Zelle entfernt war und im Anschluss eine andere Menge an  $\text{SO}_2$  in die Zelle injiziert, um ein weiteres Spektrum aufzunehmen.

Aus den einzelnen Messsignalen bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  wird für jede Konzentration der Mittelwert gebildet und gegen die Konzentration aufgetragen. Durch diese Messwerte sowie den Nullpunkt des Diagramms wird eine Ausgleichsgerade gelegt, da bei alle Spektren nach der Messung und vor der weiteren Auswertung basislinienkorrigiert wurden und somit bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  eine Extinktion von 0 zu erwarten ist. Dieser Schritt lässt auch den umgekehrten Fall zu, dass sich bei einem Messwert von 0 eine Konzentration von 0 g/L  $\text{SO}_2$  in der Zelle befindet. Man erhält die Geradengleichung 7.1, welche im weiteren Verlauf als Kalibriergerade verwendet wird. Die Kalibriergerade wird zur weiteren Berechnung nach  $x$  aufgelöst und weist ein Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,9977$  auf, was eine recht gute Übereinstimmung mit den Messwerten darstellt.

$$y = 285.3163 * x \tag{7.1}$$

Die Messwerte der Kalibrierung und die Ausgleichsgerade sind zusammen mit der Geradengleichung der Ausgleichsgeraden und dem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  in Abb. 7.2 abgebildet.

### 7.1.3. Desorptionsergebnisse

Wie erwähnt wird das zu vermessende MOF in die IR-Zelle eingewogen, evakuiert und unter  $\text{SO}_2$  gesetzt. Im Anschluss wird, wie oben beschrieben, mit Argon gespült, um überstehendes  $\text{SO}_2$  aus der Zelle zu entfernen. Die Messung bei RT wird gestartet und alle 2 min ein IR-Spektrum aufgenommen. Bei der Auswertung hat sich gezeigt, dass nach einem Zeitraum von 100 min keine weitere Änderung des IR-Signals mehr auftritt, somit sind in die Auswertung nur die ersten 100 min eingeflossen.

Im Anschluss wird die Zelle mit Argon gespült und auf  $270\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  aufgeheizt und jede Minute wird ein Spektrum aufgenommen. Diese sind im Anhang abgebildet

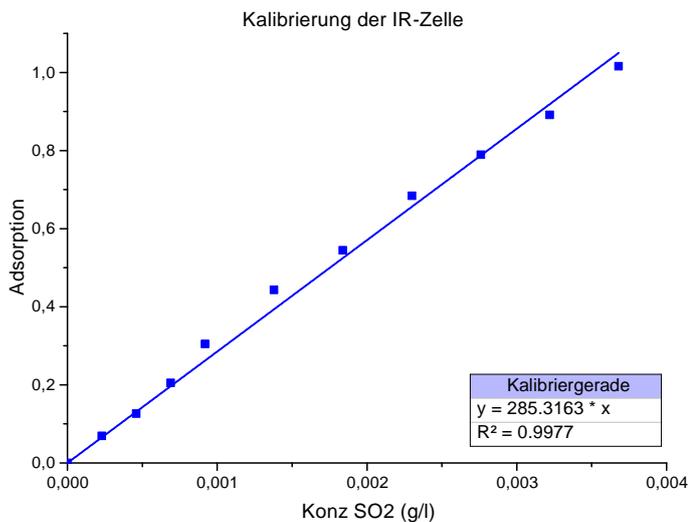


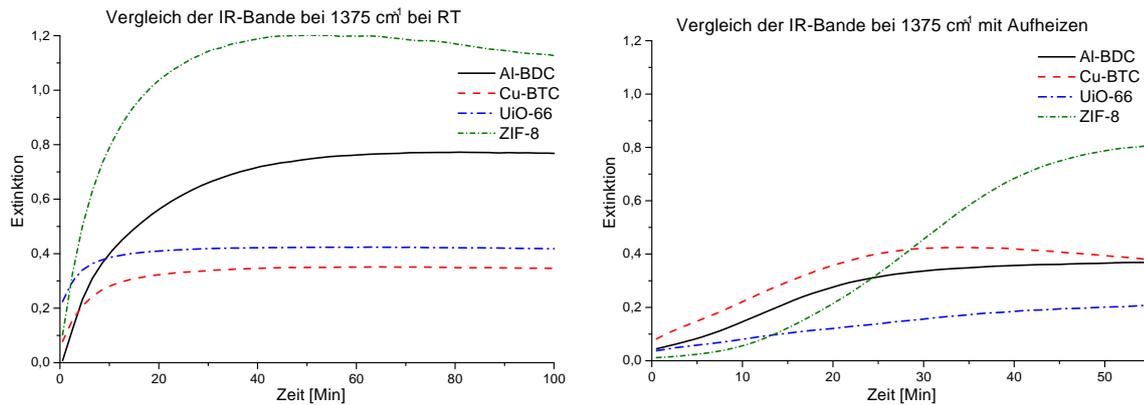
Abbildung 7.2.: Kalibrierkurve der EGA-Zelle mit Ausgleichsgeraden.

sind, die Spektren der Desorptionsmessung von Al-BDC sind in Abb. B.4a, von Cu-BTC in Abb. B.5, von UiO-66 in Abb. B.7 und von ZIF-8 in Abb. B.6 dargestellt.

In den jeweiligen Abbildungen wurde aus den Einzelspektren der Messung bei RT (a) jeweils die Intensität der Bande bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  gegen die Zeit der Spektrenaufnahme aufgetragen (b). Auf die selbe Weise wurde aus den Spektren der Aufheizphase (c) die Kurve der Bande bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  ermittelt (d).

Zusammenfassend können die Kurven der vier RT-Messungen in einem Diagramm dargestellt werden, dargestellt in Abb. 7.3a, ebenso die vier Kurven der Aufheizphase, abgebildet in Abb. 7.3b.

Zunächst werden die Kurven der Messung bei RT betrachtet, zusammen in Abb. 7.3a dargestellt. Anders als die Extinktionskurve von ZIF-8 laufen die drei Kurven von Al-BDC, Cu-BTC und UiO-66 nach unterschiedlichen Zeiten in ein Plateau, sprich die Konzentrationen in der IR-Zelle bleiben auch über einen längeren Zeitraum in der Zelle konstant. Dieses Plateau ist bei Cu-BTC und bei UiO-66 verhältnismäßig schnell erreicht, nach etwa 10 – 20 min. Die Höhe des Plateaus ist ebenfalls vergleichsweise gering, bei Cu-BTC liegt es bei einer Extinktion von etwa 0.35 und bei UiO-66 bei einer Extinktion von etwa 0.42, und relativ ähnlich. Bei Al-BDC ist dieses Plateau erst nach etwa 50 – 60 min vollständig erreicht, mit einer deutlich höheren Extinktion von etwa 0.77. Die Ausbildung eines Plateaus kann, wie zu Beginn des Kapitels beschrieben, darin liegen, dass sich



(a) Bande bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  bei RT aller vier vermessenen MOF-Proben.

(b) Bande bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  mit Aufheizen aller vier vermessenen MOF-Proben.

Abbildung 7.3.: Darstellung der Banden bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  bei RT und Aufheizung aller vier vermessenen MOF-Proben.

Die Extinktionskurve von ZIF-8 zeigt ein Manko dieses Versuchsaufbaus. Anhand der Kurve ist zu erkennen, dass die Bande bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  wieder abnimmt, was auf eine Leckage in der Zelle hindeutet. Dieser Kurvenverlauf zeigte sich bei allen mit ZIF-8 durchgeführten Desorptionsmessungen. Eine mögliche Ursache der Leckage könnte der ansteigende Druck in der Zelle mit zunehmend desorbierten  $\text{SO}_2$  sein. Von allen MOFs steigt die Konzentration an  $\text{SO}_2$  in der Zelle bei ZIF-8 am schnellsten an, was an der großen Steigung zu Beginn der Kurve deutlich sichtbar ist. Dies könnte zur Folge haben, dass sich Undichtigkeiten an den Übergängen der Edelstahl-Zelle zu den verwendeten Schlaucholiven bzw. bei den verschraubten IR-Glas-Fenstern schneller ausbilden können als bei den anderen Messungen bzw. durch diese Undichtigkeiten mehr  $\text{SO}_2$  austritt als bei den anderen Messungen.

Ein weiterer Grund für den Kurvenverlauf könnte die geringe Einwaage von ZIF-8 sein, welche verwendet wurde. Dies ist allerdings der Handhabung von ZIF-8 geschuldet. Es handelt sich bei der verwendeten Probe um ein sehr feines und fluffiges Pulver, welches zusätzlich elektrostatische Eigenschaften aufweist, wodurch eine sehr geringe Menge der Probe ein verhältnismäßig großes Volumen im Vergleich zu den anderen drei MOF-Proben einnimmt. Durch den Aufbau der verwendeten IR-Zelle musste das Pulver in eine Art Schälchen, geformt aus Aluminium-Folie, eingebracht werden. Da dies im Gegenstrom-Verfahren geschieht, ist hier die Fluffigkeit und die elektrostatische Aufladung der Edelstahl-Zelle und des ZIF-8 eine Herausforderung. Zudem wurde das Ganze noch zur Bestimmung der entnommenen Menge an ZIF-8 verwogen. Durch die geringe

Dichte und der damit verbundenen geringen Probenmenge ist es möglich, dass Ungenauigkeiten bei der Einwaage stärker ins Gewicht fallen.

Dennoch ist bei der ZIF-8-Desorptionsmessung bei Raumtemperatur ein deutliches Maximum nach etwa 40 min zu erkennen, mit einer Extinktion von 0.423. Rechnet man diese ermittelten Maximas der gemessenen Extinktionen mithilfe der Kalibriergerade (Gl. 7.1) in die Konzentration an  $\text{SO}_2$  in der IR-Zelle um, entspricht dies für Al-BDC eine Konzentration von 2.704 mg/L, für Cu-BTC 1.232 mg/L, für UiO-66 1.485 mg/L und für ZIF-8 4.213 mg/L.

Nach der Desorption bei Raumtemperatur wurde die IR-Zelle erneut mit Argon gespült, um das desorbierte  $\text{SO}_2$  aus dem Gasraum der Zelle zu entfernen. Dies wurde mit der Live-Vorschau des IR-Spektrometers beobachtet. Ist die charakteristische  $\text{SO}_2$ -Bande bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  im Rauschen verschwunden, wurden die Hähne und damit die Zelle wieder verschlossen und die Zelle mit einer Heizrate von  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $270\text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Während dessen wurde jede Minute ein IR-Spektrum aufgenommen und wieder die charakteristische Bande bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  betrachtet. Die erhaltenen Kurven sind zusammen in Abb. 7.3b in einer Grafik dargestellt und in Abb. B.4d, B.5d, B.7d und B.6d im Anhang als Einzelgrafiken abgebildet.

Man kann auch hier unterschiedliche Kurvenverläufe erkennen. Die Konzentration an  $\text{SO}_2$  bei Al-BDC zeigt einen moderaten Anstieg, welcher mutmaßlich in ein Plateau mit einer maximalen Extinktion von 0.37 läuft. Die Kurve der  $\text{SO}_2$ -Konzentration bei UiO-66 zeigt nahezu einen linearen Anstieg, man könnte aber auch hier vermuten, dass die Kurve in ein Plateau läuft. Das Maximum wurde hier bei einer Extinktion von 0.21 bestimmt. Bei ZIF-8 zeigt sich, dass die  $\text{SO}_2$ -Konzentration etwas später steigt, aber dann am stärksten von allen Kurven zunimmt und auch hier in ein Plateau mündet, hier bei einer Extinktion von 0.75. Die Plateaus bei Al-BDC und bei UiO-66 sind nur zu erahnen, aber das Plateau bei ZIF-8 ist ebenfalls noch nicht vollständig ausgebildet, weshalb die genannten Maximas jeweils gegen Ende der Messzeit bestimmt wurden.

Die  $\text{SO}_2$ -Konzentration von Cu-BTC zeigt einen anderen Kurvenverlauf, sie mündet nicht in ein Plateau, was zu erwarten wäre. Sie steigt zunächst an und fällt nach etwa der Hälfte der Zeit wieder ab. Dies ist wohl ebenfalls auf Undichtigkeiten im System wie zuvor bei der RT-Messung von ZIF-8 zurückzuführen. Dennoch lässt sich hier ein Maximum bei 0.43 bestimmen.

Werden die Maxima der Extinktionskurven in die  $\text{SO}_2$ -Konzentration in der IR-Zelle mithilfe der Kalibriergerade (Gl. 7.1) umgerechnet, erhält man für Al-BDC eine  $\text{SO}_2$ -Konzentration

tration von 1.292 mg/L, für Cu-BTC 1.490 mg/L, für UiO-66 0.7528 mg/L und für ZIF-8 2.611 mg/L.

Die Werte sind in Tab. 7.1 zusammengefasst. Hier wurde die Desorption bei Raumtemperatur als „RT“ und die Desorption unter Aufheizung als „Auf“ abgekürzt, die eingewogene Masse an MOF ist in der Spalte „Einwaage“ aufgelistet.

Tabelle 7.1.: Maxima der Kurven aus den Banden bei  $1375\text{ cm}^{-1}$ , errechnete Konzentrationen  $\text{SO}_2$  und desorbierte Masse  $\text{SO}_2$  pro Gramm MOF. (Aufheizung ist abgekürzt mit „Auf“, „Einwaage“ bezieht sich auf die eingewogene Masse MOF).

MOF		max.Ext.	Konz. $\text{SO}_2$ [mg/L]	Masse $\text{SO}_2$ [mg]	Ges. $\text{SO}_2$ [mg]	Einwaage [mg]	$\text{SO}_2/\text{MOF}$ [mg/g]
Al-BDC	RT	0,7716	2,704	0,1546	0,2285	42	5,49
	Auf	0,3686	1,292	0,0739			
Cu-BTC	RT	0,3515	1,232	0,0704	0,1557	24	6,49
	Auf	0,4252	1,490	0,0852			
UiO-66	RT	0,4236	1,485	0,0849	0,1279	41	3,12
	Auf	0,2149	0,752	0,0430			
ZIF-8	RT	1,2021	4,213	0,2409	0,3902	10	41,07
	Auf	0,7450	2,611	0,1493			

Somit können die beiden erhaltenen Konzentrationen je MOF in die Gesamtmasse  $\text{SO}_2$  umgerechnet werden, die jedes MOF während den beiden Desorptionsprozessen abgegeben haben. Man erhält für Al-BDC eine desorbierte Masse  $\text{SO}_2$  von 0.23 mg, für Cu-BTC 0.16 mg, für UiO-66 0.13 mg und für ZIF-8 0.39 mg.

Diese Gesamtmassen  $\text{SO}_2$  pro MOF können nun noch mit der jeweils eingewogenen Masse an MOF verrechnet werden. Es ergibt sich daraus die Masse  $\text{SO}_2$  in Milligramm, die je Gramm MOF desorbiert wurden. Bei Al-BDC sind dies 5.49 mg  $\text{SO}_2$  je Gramm MOF, bei Cu-BTC 6.49 mg/g, bei UiO-66 3.12 mg/g und bei ZIF-8 41.07 mg/g.

Diese Werte sind ebenfalls in Tab. 7.1 in der Spalte „ $\text{SO}_2/\text{MOF}$ “ zusammengefasst. Man sieht, dass ZIF-8 mit Abstand am meisten  $\text{SO}_2$  abgibt, gefolgt von Cu-BTC, Al-BDC und UiO-66. Im Verhältnis gesehen liegt die Menge an desorbierten  $\text{SO}_2$  bei Cu-BTC und Al-BDC im selben Rahmen.

## 7.2. Desorptionsmessungen mittels TG-MS

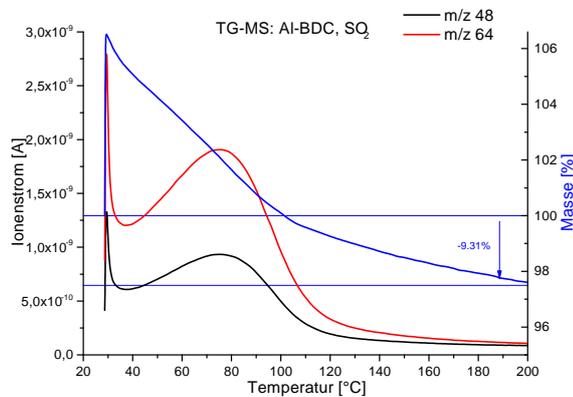
Bei einer Messung mittels TG-MS (Thermogravimetrie gekoppelt mit Massenspektrometrie) werden, analog zu einer EGA-Messung, die Substanzen ermittelt, welche aus einer Probe austreten. Dies erfolgt allerdings mithilfe einer anderen Nachweismethode und der Austritt der Substanzen wird auf anderem Wege herbeigeführt. Die Nachweismethode bzw. Detektion erfolgt hier in einem Massenspektrometer (MS), man erhält ein Massenspektrogramm, welches mit einer zweiten Messung, im Falle der hier besprochenen TG-MS, dem Gewichtsverlusts während einer Temperaturerhöhung korreliert wird.

Die thermische Analyse ist allgemein in der DIN-Norm „DIN51006: Thermische Analyse - Thermogravimetrie- Grundlagen“ von 2005 [138] beschrieben und erläutert. Je nach gewünschtem Resultat ist der Ablauf einer TG-MS-Messung wie folgt. Eine Probe wird in einen ausgeglühten Silica-Tiegel eingewogen und wird in das Gerät zusammen mit einem leeren Referenztiegel eingesetzt. Der Ofen wird um die Tiegel geschlossen und ein Inertgasstrom, hier Helium, wird durch den Ofen um die Tiegel geleitet. In diesem Gasstrom wird das Massenspektrometer geschaltet, welches aus diesem Gasstrom seine Proben nimmt. Nun kann bei Bedarf der Ofen mit Inertgas gespült werden, bis eine vollständige Helium-Atmosphäre im Ofen herrscht. Danach wird der Ofen mit  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bis  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt und die thermogravimetrische Messung sowie das Massenspektrometer mittels Softwaresteuerung synchron gestartet. Im Anschluss erfolgt das Abkühlen und Öffnen des Ofens, die Probe kann entnommen und weiter untersucht werden. Der Probetiegel kann nun neu befüllt werden und eine neue Messung kann gestartet werden.

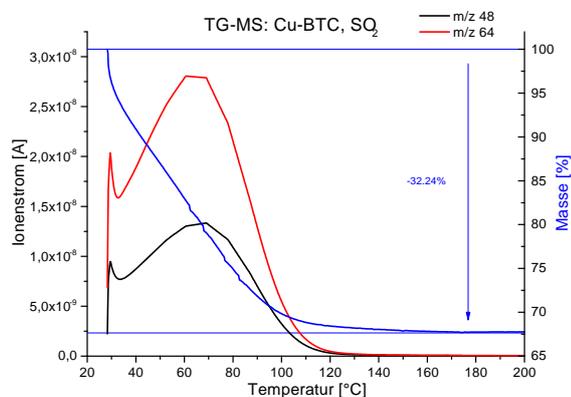
Bei diesen Messungen wurde nach Schließen des Ofens nicht mit Helium gespült, es wurde gleich die Messung gestartet, da keine Reaktion der Umgebungsatmosphäre mit der Probe zu erwarten ist und lediglich das austretende, sprich desorbierende  $\text{SO}_2$  detektiert werden soll. In den zugehörigen Massenspektren lässt sich eine Abnahme des Signals der Massen für Sauerstoff (nicht weiter ausgewertet) und eine simultane Zunahme des Signals für die Masse von Helium (ebenfalls nicht weiter ausgewertet) beobachten.

Bei der Auswertung der MS-Signale wurden die Verhältnisse Massen-zu-Ladung („ $m/z$ “), welche charakteristisch für  $\text{SO}_2$  sind, betrachtet und ausgewertet. Dies sind  $m/z = 64$  für  $\text{SO}_2$  in ionisiertem Zustand, und  $m/z = 48$  für  $\text{SO}$  in ionisiertem Zustand. Diese beiden  $m/z$ -Werte können als charakteristisch für  $\text{SO}_2$  verwendet werden, alle anderen Isotopenbedingten  $m/z$ -Werte sowie die  $m/z$ -Werte für ionisierten Schwefel oder Sauerstoff zeigen eine zu geringen Intensität und überlagern sich mit anderen Ionisationsprodukten.

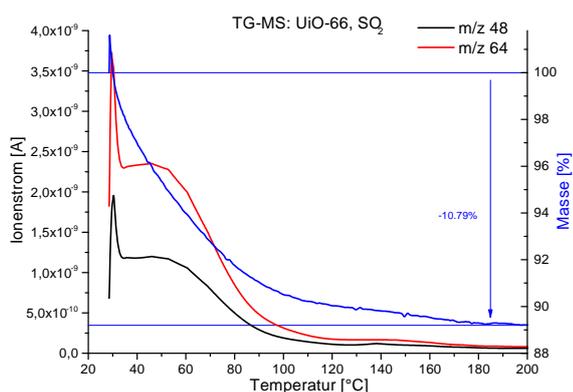
In Abb. 7.4 sind die entsprechenden TG-MS-Signale der Desorption von  $\text{SO}_2$  aus den vier untersuchten MOFs (Al-BDC, Cu-BTC, UiO-66, ZIF-8) aufgetragen.



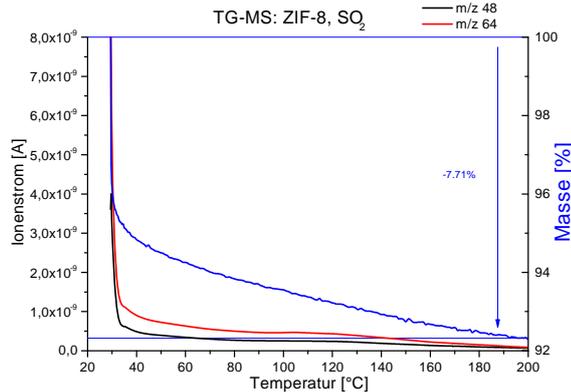
(a) TG-MS-Messung der Desorption von  $\text{SO}_2$  aus Al-BDC.



(b) TG-MS-Messung der Desorption von  $\text{SO}_2$  aus Cu-BTC.



(c) TG-MS-Messung der Desorption von  $\text{SO}_2$  aus UiO-66.



(d) TG-MS-Messung der Desorption von  $\text{SO}_2$  aus ZIF-8.

Abbildung 7.4.: Desorption von  $\text{SO}_2$  aus den untersuchten MOFs, gemessen mittels TG-MS (Schwarz: MS-Signal für  $m/z = 48$ , rot: Signal für  $m/z = 64$ , blau: TG-Signal). Prozent-Angaben entsprechen dem Massenverlust bezogen auf die eingewogene Gesamtmasse im TG-Signal.

Alle MS-Signale, bis auf ZIF-8, zeigen zu Beginn einen Peak in den beiden betrachteten Massen  $m/z = 64$  und  $m/z = 48$  an, der einem „Einschwingen“ der Anlage gleichkommt. Bei ZIF-8 hingegen fehlt dieses „Einschwingen“. Dies könnte damit begründet werden, dass  $\text{SO}_2$  verhältnismäßig schnell desorbiert wird, was auch am Kurvenverlauf der beiden MS-Signale zu erkennen ist. Vergleicht man die gemessenen Ionenströme, zeigt sich, dass diese bei ZIF-8 fast eine halbe Größenordnung höher liegen wie bei den restlichen drei MOFs.

Die TG-Signale bei Al-BDC und UiO-66 zeigen einen Anstieg über 100 %, was mit Auftriebseffekten während der Aufheizphase erklärt werden kann. Dies kommt ebenfalls einem „Einschwingen“ des Systems nahe, welches auch schon bei den MS-Signalen beobachtet wurde.

Betrachtet man den Massenverlust bezogen auf die eingewogene Gesamtmasse im TG-Signal, zeigt sich, dass Cu-BTC mit 32.24 % am meisten desorbiert, gefolgt von fast gleichauf liegend UiO-66 mit 10.79 % und Al-BDC mit 9.31 %, während ZIF-8 mit 7.71 % etwas weniger desorbiert.

Diese Werte sind in Tab. 7.2 zusammengefasst und in Abb. 7.4 eingetragen.

Setzt man diese Ergebnisse in Relation mit den Adsorptionsergebnissen aus Abschnitt 5.3 Die volumetrische Anlage und den Desorptionsergebnissen von Abschnitt 7.1 Desorptionmessungen mittels EGA lässt sich auch hier ein ähnlicher Trend ablesen, dass Cu-BTC am meisten desorbiert, Al-BDC und UiO-66 annähernd gleich viel und ZIF-8 am wenigsten. Diese Reihenfolge würde auch das Verhältnis der Adsorptionmessung widerspiegeln.

Tabelle 7.2.: Prozentuale Massenänderung der MOFs gemessen mittels TG-MS bei der Desorption von SO<sub>2</sub>.

MOF	Massenänderung $\delta M$ [%]
Al-BDC	9,31
Cu-BTC	32,24
UiO-66	10,79
ZIF-8	7,71

Eine Umrechnung der desorbierten SO<sub>2</sub>-Menge auf die eingewogene MOF-Menge hat hier nicht stattgefunden, da eine MOF-Probe, welche bereits SO<sub>2</sub>-beaufschlagt war, eingewogen wurde. Aufgrund des Messprinzips bzw. des Messablaufs hat bereits während des Einwiegens eine merkliche Desorption an SO<sub>2</sub> stattgefunden, so dass die Ergebnisse der TG-MS mehr oder weniger nur qualitativ zu werten sind.

Durch die erzielte Abstufung der gemessenen MOFs hat sich gezeigt, dass die Messmethode der TG-MS grundsätzlich zu Desorptionmessungen geeignet ist. Weitere Verfeinerungen des Messablaufs, wie z.B. die Beaufschlagung des MOFs mit SO<sub>2</sub> in der Messzelle des TG-MS-Geräts, können hier eindeutige Ergebnisse erzielen.

## 8. Ergebniszusammenfassung und Ausblick

### 8.1. Zusammenfassung

MOFs stellen eine Stoffklasse mit breitem Anwendungsspektrum dar, deren Potential noch nicht ausgeschöpft ist. Dies hat mehrere Gründe, welche u.a. mit dem jeweiligen Einsatzgebiet zusammenhängen.

Betrachtet man die Gasadsorption, stellt sich die Frage nach der Stabilität gegenüber den Gasen, die adsorbiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit waren dies Reaktivgase, womit eine zusätzliche und spezielle Herausforderung verbunden ist. Es wurde die Stabilität gegenüber einer Auswahl an Reaktivgasen, konkret  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{SO}_2$ , untersucht.

Untersucht wurden speziell ausgewählte MOFs, welche bestimmte Eigenschaften aufweisen. Es wurden die leicht zugänglichen MOFs Al-BDC, Cu-BTC, Fe-BTC, UiO-66 und ZIF-8 untersucht. Des Weiteren wurde die Reihe der MAFs untersucht, die das MOF-Gitter von ZIF-8 mit einem Anteil von MTZ variieren und damit Einfluss auf die Hydrophobizität des resultierenden MAFs nehmen. Es wurden folgende MAFs hergestellt und untersucht: MAF-47-025, MAF-47-05, MAF-47-075 und MAF-7, in dieser Reihe jeweils mit steigendem MTZ-Anteil im Vergleich zu ZIF-8.

Bei der Reihe der MAFs wurde anhand des Linkers MTZ die Synthese nachvollzogen und darauf basierend eine Kostenkalkulation aufgestellt. Anhand dieser Kosten wurde dargelegt, dass der Markteintritt der MOFs unter anderem von den Kosten der Linker abhängig ist, da sich diese zu 100 % in den Kosten der MOFs wiederfinden.

Ebenso wurde ein perfluoriertes MOF hergestellt, von dem sich erhöhte Stabilität gegenüber den Reaktivgasen erhofft wurde. Das Nachvollziehen der Reaktion stellte sich jedoch als nicht trivial mit sehr unterschiedlicher Reinheit heraus, somit stand für weitere Untersuchungen eine nicht ausreichende Probenmenge zur Verfügung.

### **Stabilität**

Die überprüfte Stabilität der zur Verfügung stehenden MOFs bzw. MAFs zeigte, dass alle Substanzen gegenüber  $\text{NO}_2$  und  $\text{Cl}_2$  nicht beständig sind. Dies wurde mittels Überprüfung der Kristallinität der jeweiligen Strukturen bestimmt, welche nicht aufrecht erhalten wurde. Gegenüber  $\text{SO}_2$  besteht bei ZIF-8 und bei der Reihe der MAFs keine Langzeitstabilität, MAF-7 zeigte keine Stabilität auch bei kurzer Kontaktzeit.

Bei diesen Untersuchungen zeigte sich Fe-BTC als nicht kristallin. Aus diesem Grund wurde Fe-BTC nicht mehr weiter untersucht, da die Kristallinität als eindeutiges Merkmal der Stabilität herangezogen wurde, als Nachweis des intakten MOF-Gerüsts.

### **Adsorption**

Um die adsorbierte Gasmenge zu quantifizieren, wurde eine volumetrische Anlage aufgebaut, die inert gegenüber den eingesetzten Reaktivgasen sein soll. Der Aufbau beinhaltet sämtliche Dichtheitsprüfungen mit Ermittlung der Geräteparameter sowie das Erstellen eines Ablaufplans mit Notabschaltung und das Erarbeiten einer Vorgehensweise, um alle erhaltenen Messdaten auszuwerten.

Im Anschluss wurde die Anlage zunächst mittels des gravimetrischen Messprinzips sowie Literaturwerten abgeglichen. Danach wurden Adsorptionsisothermen mit dem Reinstoff  $\text{SO}_2$  der vier MOFs Al-BDC, Cu-BTC, UiO-66 und ZIF-8 aufgenommen. Diese sind in Abb. 8.1 nochmals dargestellt.

Hier zeigt sich für Cu-BTC der höchste Uptake mit 0,61 mg/g bei einem Partialdruck von 0,022 MPa. Im Vergleich zum zweithöchsten gemessenen Uptake (0,28 mg/g) entspricht dies etwa dem doppelten Uptake, bei einem etwa 20 % geringeren Partialdruck.

### **Desorption**

Um nicht nur die adsorbierte Gasmenge zu quantifizieren, wurde auch die Desorption quantifiziert. Hierfür wurden der Messablauf von zwei gängigen Messmethoden (EGA und TG-MS) dahingehend abgewandelt, dass die desorbierte Menge an Reaktivgas quantifiziert werden konnte.

Quantifiziert wurde jeweils die Menge an  $\text{SO}_2$ , die die vier MOFs Al-BDC, Cu-BTC, UiO-66 und ZIF-8 desorbieren. In Tab. 8.1 sind die Ergebnisse zusammengefasst und zueinander korreliert.

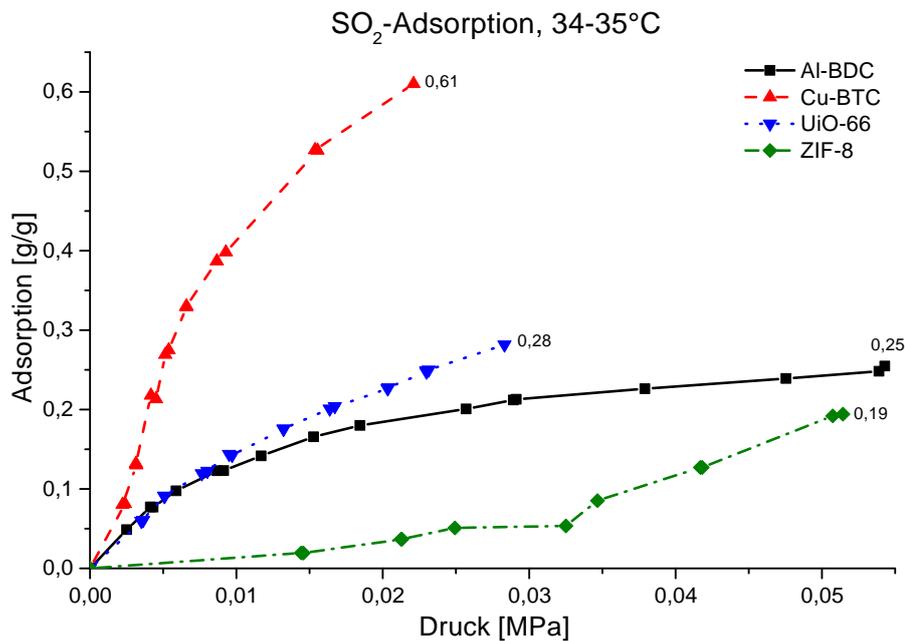


Abbildung 8.1.: SO<sub>2</sub>-Uptake der vier untersuchten MOFs Al-BDC, Cu-BTC, ZIF-8 und UiO-66 gemessen mit der volumetrischen Anlage.

Es erfolgte eine Normierung auf den jeweils kleinsten Wert, um das Ergebnis vergleichbar zu machen. Ebenfalls eingetragen sind die Werte der volumetrischen Adsorption, ebenfalls auf den Minimalwerte normiert.

Es wird deutlich, dass mittels TG-MS Verhältnisse an SO<sub>2</sub> desorbiert wurde, die in der selben Größenordnung liegen, wie die auf der volumetrischen Anlage adsorbierten Verhältnisse, hier kann der selbe Trend verzeichnet werden. Mittels EGA konnte dies nicht nachvollzogen werden. Als Ursache wird hier das Messprinzip bzw. der Messablauf gesehen, welches unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse nicht ausgereift scheint. Es wurden Spülgänge zwischen den Desorptionsschritten bei Raumtemperatur und bei Aufheizung durchgeführt, welche hier als größte Fehlerquelle angesehen werden, da nicht quantifizierte Mengen an SO<sub>2</sub> ausgetragen werden.

### Zyklisierung

Mit dem meist versprechenden Cu-BTC wurde ein Zyklus-Versuch durchgeführt, welcher darin bestand, dass fünf aufeinander folgende Adsorptions- und Desorptionsschritte mit SO<sub>2</sub> durchgeführt wurden. Durch dieses Szenario sollte das mehrmalige Befüllen und Entleeren eines Gasspeichers simuliert werden.

Tabelle 8.1.: Ergebnisse der Adsorption und Desorption miteinander korreliert durch Normierung auf den jeweiligen Minimalwert.

MOF	vol.Anlage		EGA		TG-MS	
	[mg/g]	Norm.	[mg/g]	Norm.	$\delta M$ [%]	Norm.
Al-BDC	255	1,31	5,49	1,76	9,31	1,21
Cu-BTC	610	3,14	6,49	2,08	32,24	4,18
UiO-66	282	1,45	3,12	1	10,79	1,40
ZIF-8	194	1	41,07	13,16	7,71	1

Hierbei zeigte sich keine Änderung der Kristallinität oder des IR-Spektrums der Probe, wie in Abb. 6.1 zu sehen ist und an dieser Stelle erläutert wurde.

Somit präsentiert sich Cu-BTC als ein vielversprechendes Material zur Adsorption von  $\text{SO}_2$ .

## 8.2. Ausblick

Da sich MOFs noch nicht auf dem Markt etablieren konnten, wurde versucht, mit dieser Arbeit weitere Möglichkeiten zu zeigen, wie dies erfolgen könnte.

Zum einen ist es wichtig, die Preise für MOFs herabzusetzen, dies wurde schon mehrfach erörtert. Hier wurde gezeigt, dass die Kosten der Linker hoch sein können, falls spezielle Linker notwendig sein sollten.

Zum anderen wurde gezeigt, dass gerade für das Gebiet der Reaktivgase jede Kombination aus MOFs, die auf dem Markt erhältlich sind, und dem gewünschten Reaktivgas einzeln überprüft werden muss. Die Substanzklasse der MOFs stellt jedoch durch die Vielzahl an Kombinationen aus Metall-Clustern und organischen Linkern eine nahezu unbegrenzte Anzahl an resultierenden MOFs zur Verfügung, deren innere Oberfläche den Bedürfnissen der Reaktivgase anpasst werden kann.

Für eine mögliche Anwendung stellt die Zugänglichkeit zu den MOFs eine wichtige Rolle dar. Die angepassten MOFs müssen auch in grossen Mengen hergestellt werden können. Hierbei müssen alle anfallenden Kosten im Auge behalten werden, um die MOFs zu akzeptierbaren Preisen anbieten zu können. Im Falle einer Anwendung findet sich der Preis der MOFs im Gesamtpreis der Anwendung wieder.

### **Adsorption**

Weiterführende Adsorptionsuntersuchungen können auf der volumetrischen Anlage an weiteren MOFs durchgeführt werden. Ebenso können weitere Reaktivgase angeschlossen werden, da die Anlage hierfür konzipiert wurde.

Mittels der gravimetrischen Anlage können die untersuchten MOFs mit Stickstoff als Adsorptiv vermessen werden und mit Ergebnissen der volumetrischen Anlage verglichen werden. Reaktivgase können auf der gravimetrischen Anlage nur begrenzt vermessen werden, aufgrund der Verträglichkeit der in der Anlage verbauten Materialien mit dem Reaktivgas.

### **Desorption**

Bei den Desorptionsmessungen mittels EGA besteht noch eine zu grosse Fehlerquelle, verursacht durch die Spülgänge zwischen den Raumtemperaturmessungen und den Messungen unter Aufheizung. Hier kann der Einsatz eines Massenflussreglers die ausgetragene Menge an  $\text{SO}_2$  zumindest ansatzweise quantifizieren. Möglich wäre auch, dass bei der Desorption von  $\text{SO}_2$  eine inhomogene Gasphase entsteht, was sich wiederum auf die aufgenommenen Spektren auswirkt.

Ist dieses erfolgt, können andere IR-aktive Reaktivgase mit diesem Prinzip vermessen werden und ebenfalls mit den Adsorptionsergebnissen der volumetrischen Anlage verglichen werden.

Desorptionsmessungen mittels TG-MS zeigten bei den Versuchen zwar positive Ergebnisse, sind aber aufgrund der Durchführung, welche sich aus dem Aufbau des TG-MS-Geräts ergibt, sehr umständlich. Es mussten mit  $\text{SO}_2$  begaste MOF-Proben in einen offenen Tiegel eingewogen werden, in den Ofen eingesetzt werden und erst dann konnte der Ofen geschlossen werden, sodass einige Zeit verging, bis die begaste Probe sich in einem geschlossenen System befand und die Messung gestartet werden konnte.

### **Zyklisierung**

Mittels der zyklischen Adsorption und Desorption ließ sich das grosse Potential der MOFs in Richtung Anwendung zeigen. Es ist denkbar, einen Demonstrator zu bauen, der das verwendete MOF vollautomatisch regeneriert, nachdem es seine maximale Kapazität an adsorbierten Gas aufgenommen hat. Ob dies Cu-BTC ist, oder ob ein anderes MOF in Kombination mit einem anderen Reaktivgas verwendet wird, spielt dabei eine untergeordnete Rolle,

der Demonstrator muss entsprechend den Anforderungen an das Reaktivgas konstruiert werden. Aufgrund des apparativen Aufwandes ist hier mehr Ingenieurskunst gefragt.

# A. Experimentelles

## A.1. Analytisches Equipment

**DSC-Messungen** wurden auf einem Gerät Q2000 der Firma TA INSTRUMENTS gemessen.

**TGA-Messungen** wurden auf einem Q5000 von TA INSTRUMENTS gemessen.

**TG-MS** wurde mit einem STA 449 C JUPITER (STA = „simultane Thermoanalyse“) der Firma NETZSCH durchgeführt.

**IR-Spektren** wurden mit einem FT-IR-SPEKTROMETER 6700 in Verbindung mit einer ATR-Durascope-Einheit mit Diamant und einem MCT-Detektor von THERMO NICOLET, ausgestattet mit einem Nd:Yag-Laser (1064 nm) aufgenommen. Für **EGA-Messungen** wurde die ATR-Durascope-Einheit gegen eine EGA-Zelle mit ZnSe-Fenstern getauscht.

**Raman Spektren** wurden auf einem FTIR-Standalone RAMANSPEKTROMETER RFS 100 von BRUKER gemessen.

**CHN-Elementaranalyse** wurde mit einem VARIO EL CUBE von ELEMENTAR durchgeführt.

**PSD** wurde mit einem MASTERSIZER 2000 der Firma MALVERN bestimmt.

**Pulverdiffraktometrie (pXRD)** wurden auf BRAGG-BRENTANO DIFFRACTOMETER „D8 ADVANCE“ von BRUKER AXS gemessen, ausgestattet mit Kupfer-Röhre, 2.5° Soller-Blende, 0.3 mm Streuschlitz, Streuscheibe, Flip-Stick-Probenwechsler und Silizium-Streifen-Detektor mit 3° 2 $\Theta$  Detektoröffnung („LynxEye“).

**BET-Oberflächen** wurden mit einem NOVA 2000E SURFACE AREA ANALYSER der Firma QUANTACHROME bestimmt.

**Adsorptionsisothermen** wurden gravimetrisch mit einer Magnetschwebewaage ISOSORP HyGRA (Auflösung 10  $\mu$ g) mit integrierter Dichtemessung der Firma ROBTHERM gemessen, vgl. 5.2 Die Magnetschwebewaage, S. 77.

**Chemikalien** wurden von diversen Zulieferern bezogen, u.a. SIGMA-ALDRICH, CARL ROTH, ACROS ORGANICS, MATRIX SCIENTIFIC oder wurden im Labor hergestellt und ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

## A.2. Synthese von $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (Cu-BTC)

Die Synthese erfolgte nach Schlesinger *et. al.* [25]. Zu einer Lösung aus  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (6 mmol, 1.2 g) in 24 mL Wasser wird eine Lösung aus 1,3,5-Tris(4-Carboxyphenyl)-benzol (BTC, 4 mmol, 842 mg) in 18 mL Ethanol zugetropft. Nach ca. 10 min rühren bildet sich ein hellblauer Niederschlag, der 5 h bei 90 °C refluxiert wird und über eine Filternutsche vom Lösemittel getrennt wird. Der Niederschlag wird in Ethanol/Aceton (1:1, 50 mL) suspendiert, über Nacht gerührt und für 1 h refluxiert. Nach Abnutschen und trocknen an Luft erhält man ein hellblaues Pulver (1.4 g, 38 % Aubeute bezogen auf  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Das Produkt wird für 6 h bei 220 °C im Hochvakuum bei  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar aktiviert.

**IR:**  $\delta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3322 (w, Wasser), 2975 (w), 2897 (w), 1645 (s), 1589 (w), 1446 (m), 1366 (vs), 1274 (w), 1066 (w), 1043 (m), 942 (w), 877 (w), 803 (w), 760 (m), 722 (vs) .

## A.3. Synthese von $\text{Zn}(\text{MIM})_2$ (ZIF-8)

### A.3.1. Solvothermal-Synthese

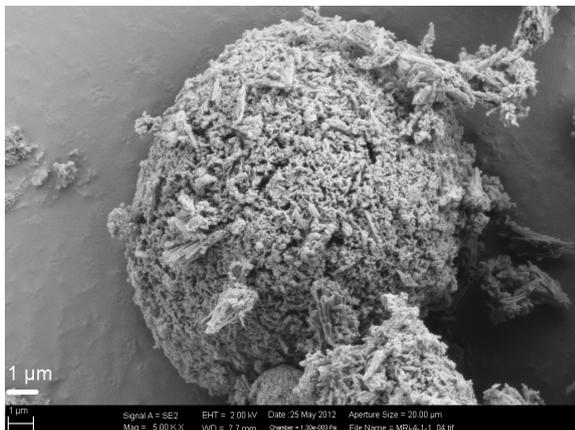
Die Synthese erfolgte nach Zhang *et. al.* [99]. Hier wurde zu einer Lösung bestehend aus  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (11.862 mmol, 3.528 g) in 40 mL Methanol eine Lösung aus 2-Methylimidazol (MIM, 23.724 mmol, 1.944 g) und Natriumformiat (11.862 mmol, 807 mg) gelöst in 40 mL Methanol zugegeben. Die Lösung wird gerührt, bis alles gelöst ist, in einem Glasautoklaven (Druckstabil bis 10 bar) überführt und im Ölbad für 24 h auf 90 °C erwärmt (maximaler gemessener Innendruck ca. 2.5 bar). Das Ölbad wird ausgeschaltet und Der Autoklav im Ölbad auf RT abgekühlt. Der farblose Niederschlag wird über eine Nutsche filtriert und mit Methanol gewaschen. Man erhält ein farbloses Pulver (1.8 g, 68 % Ausbeute bezogen auf  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

**IR:**  $\delta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1538 (w), 1510 (vw), 1456 (m), 1421 (m), 1382 (w), 1309 (m), 1180 (m), 1145 (vs), 993 (m), 954 (w), 759 (s), 748 (m), 694 (m).

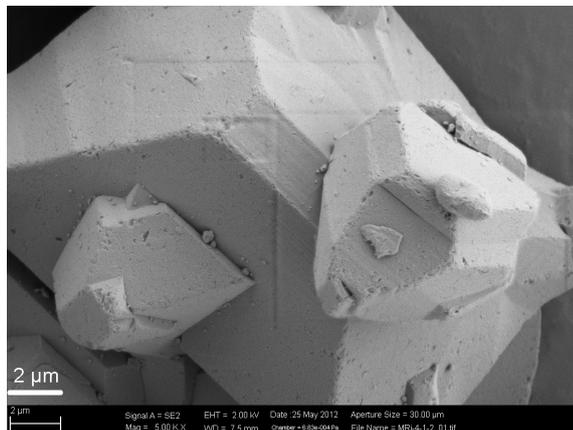
### A.3.2. Raumtemperatur-Synthese

Die Synthese erfolgte nach Cravillon *et. al.* [103]. Zu einer Lösung aus  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2,469 mmol, 735 mg) in 50 mL Methanol wird eine Lösung aus 2-Methylimidazol (MIM, 9.874 mmol, 811 mg) und Natriumformiat (9.874 mmol, 671 mg) gelöst in 50 mL Methanol zugegeben. Die Lösung wird für 24 h gerührt. Der farblose Niederschlag wird über eine Nutsche filtriert und mit Methanol gewaschen. Man erhält ein farbloses Pulver (64 mg, 11 % Aubeute bezogen auf  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

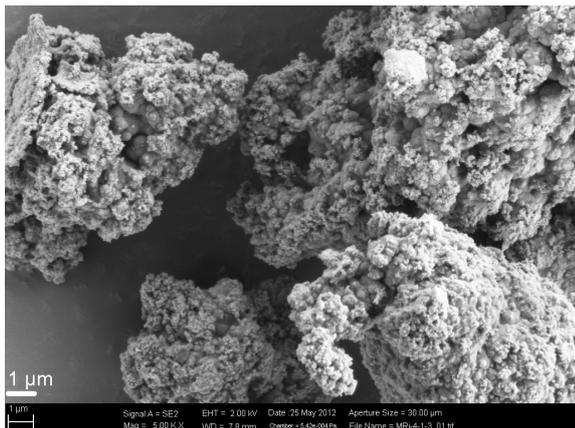
**IR:**  $\delta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1538 (w), 1510 (vw), 1454 (m), 1432 (m), 1382 (w), 1311 (m), 1180 (m), 1145 (vs), 1091 (w), 995 (m), 954 (w), 838 (vw), 759 (s), 694 (m).



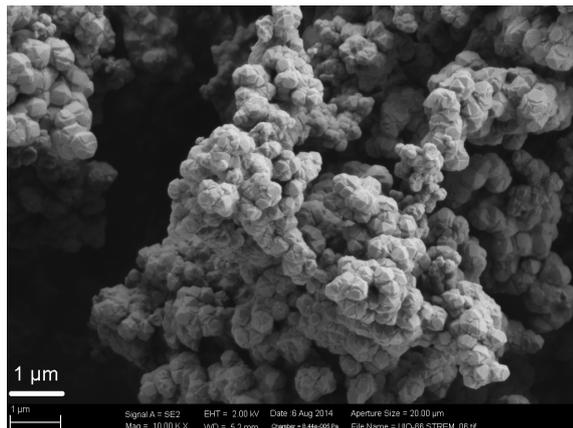
(a) REM-Aufnahme von Al-BDC.



(b) REM-Aufnahme von Cu-BTC.

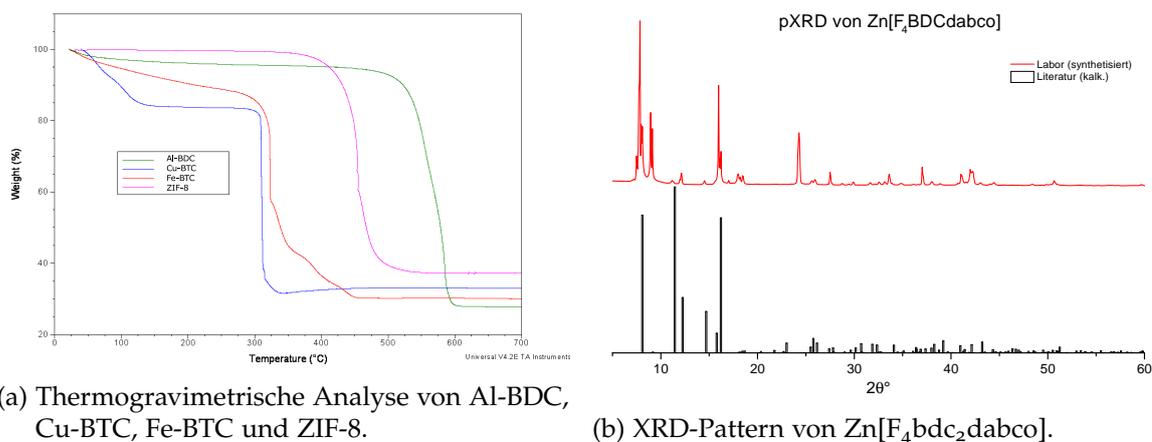


(c) REM-Aufnahme von Fe-BTC.



(d) REM-Aufnahmen von UiO-66.

Abbildung A.1.: REM-Aufnahmen von Al-BDC, Cu-BTC, Fe-BTC und UiO-66.



(a) Thermogravimetrische Analyse von Al-BDC, Cu-BTC, Fe-BTC und ZIF-8.

(b) XRD-Pattern von  $\text{Zn}[\text{F}_4\text{BDC}_2\text{dabco}]$ .

Abbildung A.2.: Thermogravimetrische Analyse von Al-BDC, Cu-BTC, Fe-BTC und ZIF-8, XRD-Pattern von  $\text{Zn}[\text{F}_4\text{BDC}_2\text{dabco}]$ , synthetisiert (oben), simuliert aus [111] (unten).

## A.4. Synthese von 3-Methyl-1,2,4-triazol (MTZ)

Die Synthese des Linkers MTZ erfolgte nach Ainsworth *et. al.* [100, 101], abgebildet in Abb. 3.4, und wird im Folgenden beschrieben.

### A.4.1. Zyklisierung von 1-Acetyl-3-thiosemicarbazid:

Zu einer Lösung aus 1-Acetyl-3-thiosemicarbazid (150 mmol) suspendiert in 100 mL Methanol wird Natriummethanolat (300 mmol, 16,2 g) portionsweise unter Eiskühlung und unter Rühren mit einem KPG-Rührer zugegeben. Es bildet sich eine gelbe Flüssigkeit, welche gegen Ende farblos wird. Über Nacht wird bei 70 °C refluxiert und sich alles in Lösung gegangen ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird aus der gelben, trüben Flüssigkeit das Lösemittel entfernt, man erhält eine ölige, orange Flüssigkeit mit farblosem Feststoff. Nach Suspension in 20 mL Wasser mittels Ultraschall wird unter Eiskühlung 40 mL konzentrierte Salzsäure zugegeben. Es bildet sich ein farbloser Feststoff, welcher mittels einer Filternutsche von der flüssigen Phase getrennt wird. Die Ausbeute beträgt 15,8 g, 91 % bezogen auf 1-Acetyl-3-thiosemicarbazid.

**IR:**  $\delta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3038 (m), 2892 (m), 1708 (vw), 1601 (m), 1479 (s), 1455 (s), 1423 (m), 1388 (s), 1335 (m), 1290 (w), 1263 (m), 1213 (m), 1194 (m), 1101 (m), 1028 (s), 995 (m), 972 (m), 800 (s), 677 (s).

### A.4.2. Entfernen der Thiol-Gruppe

Vom Produkt der Zyklisierung (137,3 mmol, 15,8 g) wird unter Eiskühlung portionsweise rauchende Salpetersäure (16 mL), Natriumnitrit (32 mL) und Wasser (32 mL) zugegeben. Nach 30 min rühren bei maximal 20 °C wird Natriumcarbonat zur Neutralisation zugegeben. Das Lösemittel wird im Vakuum reduziert, es bildet sich ein farbloser Feststoff, der in 80 mL Ethylacetat suspendiert und über Nacht gerührt wird. Nach Refluxieren und Abfiltrieren wird der farblose Feststoff erneut in 80 mL Ethylacetat suspendiert und refluxiert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, man erhält einen farblose Feststoff (7,7 g, 68 %).

<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  [ppm]: 8.25-7.75 (s, 1H, C-H), 2.3-2.4 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

IR:  $\delta$  (cm<sup>-1</sup>) = 3030 (w), 2936 (w), 2633 (m), 1814 (m), 1596 (m), 1488 (m), 1423 (m), 1376 (m), 1273 (m), 1180 (m), 1099 (m), 1051 (vs), 963 (vs), 914 (s), 684 (vs).

$T_{\text{dec}} = 79,1$  °C

## A.5. Synthese der Reihe der MAFs

Bei der Reihe der MAFs (MAF-47-025, MAF-47-05, MAF-47-075, MAF-7) handelt es sich um MixedMOFs-Derivate von ZIF-8 mit unterschiedlichem Anteil an MIM und MTZ. Die prozentuale Zusammensetzung ist in Tab. 3.2 zusammengefasst, die Synthese in Abb. 3.5 dargestellt. Die Synthese erfolgte nach Zhang *et. al.* [102]. Es werden die Edukte im Verhältnis des Ziel-MAFs eingesetzt.

### A.5.1. Synthese von MAF-47-025

Zu einer Lösung aus Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (6 mmol, 1.188 gram) gelöst in 40 mL 25 %-iger Ammoniak-Lösung wird eine Lösung aus MIM (6 mmol, 492 mg) und MeTZ (2 mmol, 168 mg) gelöst in 40 mL Methanol zugetropft und für 4 d gerührt. Der Niederschlag wird über eine Filternutsche vom Lösemittel getrennt. Nach trocknen an Luft erhält man ein farbloses Pulver (500 mg, 31 % Ausbeute bezogen auf Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O).

$T_{\text{dec}} = 400$  °C (onset)

IR:  $\delta$  (cm<sup>-1</sup>) = 3750-3200 (w), 3000-2750 (w), 1585 (w), 1432 (m), 1380 (w), 1309 (m), 1265 (w), 1180 (m), 1142 (vs), 1056 (w), 993 (m), 823 (vw), 755 (s).

### A.5.2. Synthese von MAF-47-05

Zu einer Lösung aus  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (4 mmol, 1.188 g) gelöst in 40 mL 25 %-iger Ammoniak-Lösung wird eine Lösung aus MIM (4 mmol, 328 mg) und MeTz (4 mmol, 336 mg) gelöst in 40 mL Methanol zugetropft und für 4 d gerührt. Der Niederschlag wird über eine Filternutsche vom Lösemittel getrennt. Nach trocknen an Luft erhält man ein farbloses Pulver (367 mg, 22 % Ausbeute bezogen auf  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

$$T_{\text{dec}} = 350\text{ }^\circ\text{C (onset)}$$

IR:  $\delta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3600-3100 (w), 3000-2750 (w), 1585 (w), 1490 (m), 1434 (m), 1375 (m), 1309 (m), 1270 (m), 1184 (s), 1145 (vs), 1062 (m), 993 (m), 860 (w), 754 (s).

### A.5.3. Synthese von MAF-47-075

Zu einer Lösung aus  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (4 mmol, 1.188 g) gelöst in 20 mL 40 %-iger Ammoniak-Lösung wird eine Lösung aus MIM (2 mmol, 164 mg) und MeTz (6 mmol, 504 mg) gelöst in 4 mL Methanol zugetropft und für 6 d gerührt. Der Niederschlag wird über eine Filternutsche vom Lösemittel getrennt. Nach trocknen an Luft erhält man ein farbloses Pulver (507 mg, 30 % Ausbeute bezogen auf  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

$$T_{\text{dec}} = 330\text{ }^\circ\text{C (onset)}$$

IR:  $\delta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3600-2500 (m), 1700-1550 (m), 1496 (s), 1394 (s), 1369 (s), 1311 (m), 1278 (s), 1189 (s), 1145 (s), 1064 (s), 1022 (m), 987 (m), 865 (w), 750 (vs).

### A.5.4. Synthese von MAF-7

Zu einer Lösung aus  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2 mmol, 297 mg) gelöst in 20 mL 25 %-iger Ammoniak-Lösung wird eine Lösung aus MTZ (4 mmol, 336 mg) gelöst in 20 mL Wasser zugetropft und für 16 d gerührt. Der Niederschlag wird über eine Filternutsche vom Lösemittel getrennt. Nach trocknen an Luft erhält man ein farbloses Pulver (339 mg, 66 % Ausbeute bezogen auf  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

$$T_{\text{dec}} = 320\text{ }^\circ\text{C (onset)}$$

IR:  $\delta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3700-2500 (m), 1641 (m), 1500 (vs), 1446 (m), 1394 (s), 1367 (vs), 1280 (vs), 1193 (vs), 1068 (vs), 1024 (s), 977 (s), 871 (m).

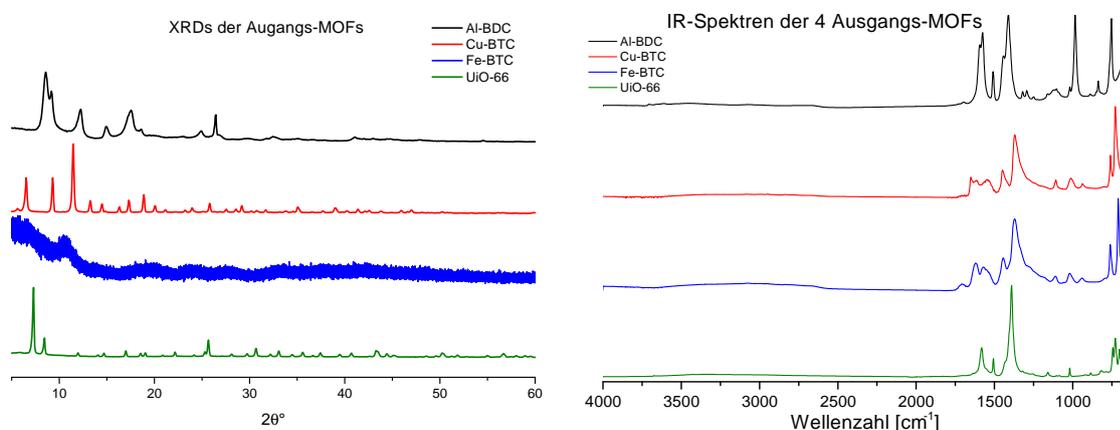
## A.6. Synthese von $\text{Zn}[\text{F}_4\text{BDC}_2\text{dabco}]$

Die Synthese des Linkers MTZ erfolgte nach Kim *et. al.* [111], die Struktur ist in Abb. 3.7 abgebildet.

Zu einer Lösung aus dabco (4.8 mmol, 0.528 mg) in 28.8 mL DMF wird eine Lösung aus  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (9.6 mmol, 2.860 g) und  $\text{F}_4\text{bdc}$  (0.6 mmol, 2.304 mg) in 120 mL Methanol gegeben. Nach ca. 1 h rühren wird der farblose Niederschlag abfiltriert und die Lösung in einen Stahautoklaven mit Teflon-Liner gegeben. Der Autoklav wird verschlossen und mit einem Ölbad auf  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (Ölbadtemperatur) für 7 h erhitzt. Die Temperierung des Ölbad wird ausgeschaltet und der Autoklav im Ölbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Öffnen des Autoklaven wird das gelbliche bis farblose Produkt abfiltriert, mit Methanol und DMF gewaschen und an Luft getrocknet. Man erhält ein farbloses Pulver mit Kristallen (1.83 g, 64 % Ausbeute bezogen auf  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

$T_{\text{dec}} = 210\text{ }^\circ\text{C}$  (onset)

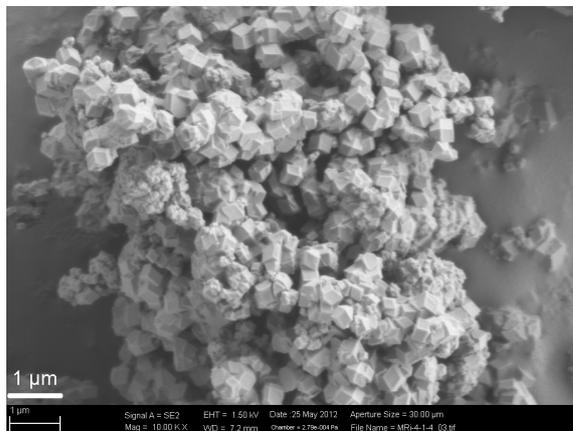
**IR:**  $\delta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3600-2800 (w), 1666 (s), 1469 (s), 1394 (vs), 1267 (w), 1098 (vw), 1057 (w), 1023 (m), 990 (vs), 924 (w), 835 (w), 812 (m), 789 (vw), 737 (vs).



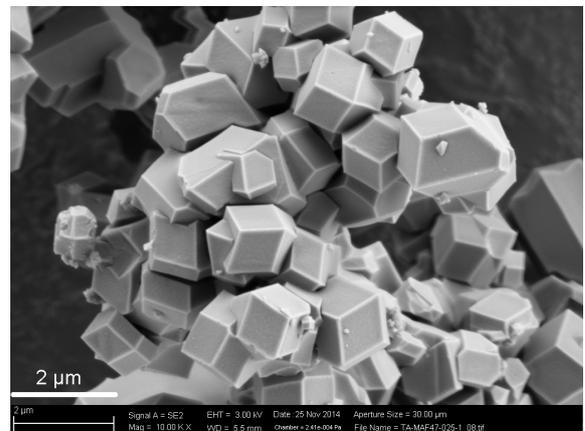
(a) XRD-Pattern der Ausgangs-MOFs.

(b) IR-Spektren der Ausgangs-MOFs

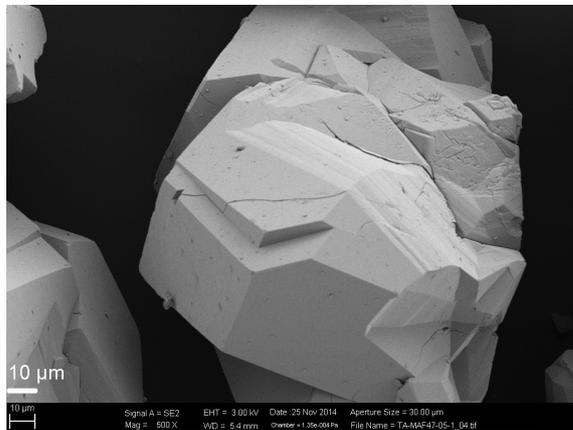
Abbildung A.3.: XRD-Pattern und IR-Spektren der MOFs Al-BDC, Cu-BTC, Fe-BTC und UiO-66.



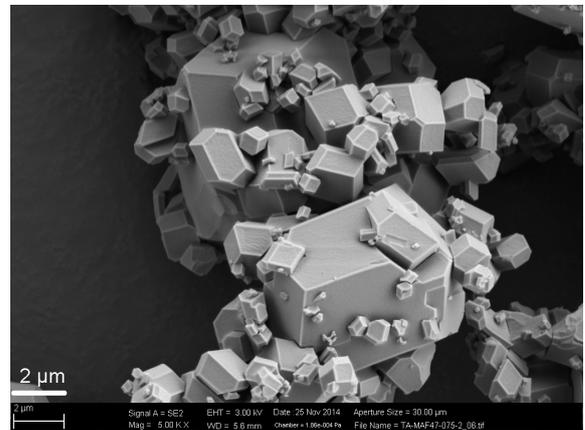
(a) REM-Aufnahme von ZIF-8.



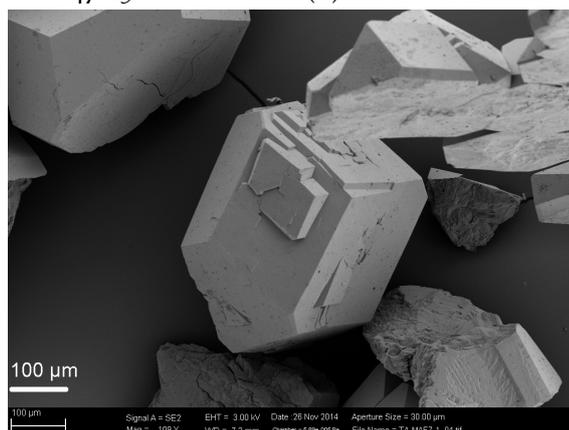
(b) REM-Aufnahme von MAF-47-025.



(c) REM-Aufnahme von MAF-47-05.

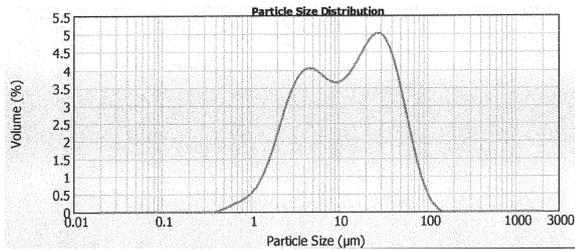


(d) REM-Aufnahme von MAF-47-075.

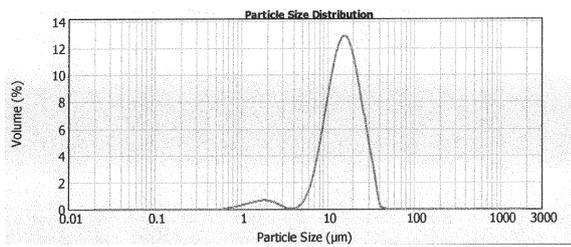


(e) REM-Aufnahme von MAF-7.

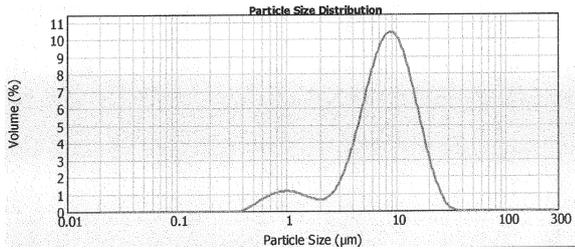
Abbildung A.4.: REM-Aufnahmen von ZIF-8, MAF-47-025, MAF-47-05, MAF-47-075 und MAF-7.



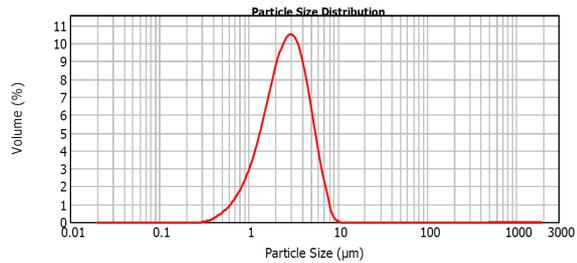
(a) PSD von Al-BDC.



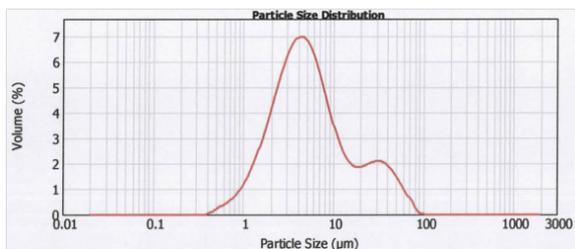
(b) PSD von Cu-BTC.



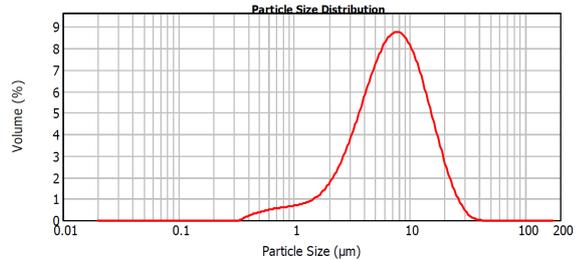
(c) PSD von Fe-BTC.



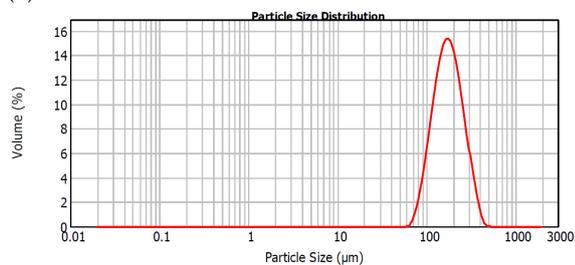
(d) PSD von UiO-66.



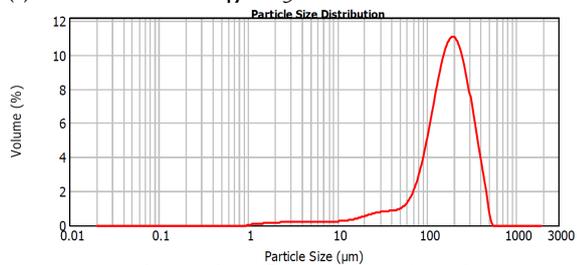
(e) PSD von ZIF-8.



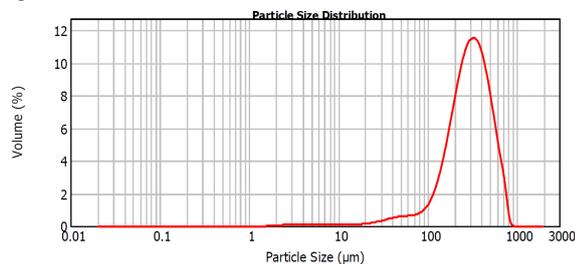
(f) PSD von MAF-47-025.



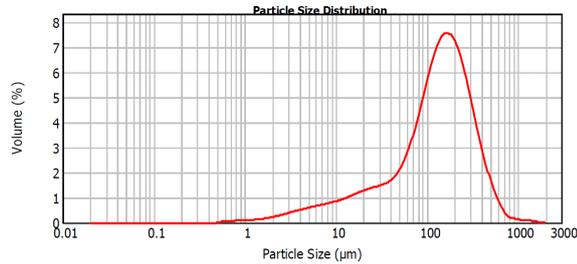
(g) PSD von MAF-47-05.



(h) PSD von MAF-47-075.



(i) PSD von MAF-7.



(j) PSD von Zn[F<sub>4</sub>BDC<sub>2</sub>dabco].

Abbildung A.5.: Partikelgrößenverteilung (PSD) von: Al-BDC, Cu-BTC, Fe-BTC, UiO-66, ZIF-8, MAF-47-025, MAF-47-05, MAF-47-075, MAF-7 und Zn[F<sub>4</sub>BDC<sub>2</sub>dabco].



## B. Ergänzungen, Abbildungen und Tabellen

### B.1. Abkürzungsverzeichnis

Tabelle B.1.: In dieser Arbeit verwendete Abkürzungen

Abk.	Abkürzung
BDC	Terephthalsäure (1,4-Benzodicarbonsäure)
BET	Oberflächenberechnung nach Brunauer-Emmett-Teller
BPDC	Biphenylcarbonsäure
BPY	4,4'-Bipyridin
BTB	1,3,5-Tris(4-Carboxyphenyl)-benzol
CWAs	chemische Kampfstoffe ( <i>engl. chemical warfare agents</i> )
d	Tag(e)
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DMF	Dimethylformamid
EGA	<i>engl. evolved gas analytic</i> , IR-Spektroskopie der Gasphase oberhalb der Probe
<i>engl.</i>	englisch
F <sub>4</sub> BDC	2,3,5,6-Tetrafluoroterephthalsäure
FUM	Fumarat
h	Stunde(n)
HKUST	Hong Kong University of Science and Torten
IRMOF	isoreticulare MOFs ( <i>engl. isoreticular metal-organic framework</i> )
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KPG	Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
pXRD	Röntgendiffraktometrie an Pulvern ( <i>engl. powder X-ray diffraction</i> )
MAF	Metallazolat-basierte Gerüststruktur ( <i>engl. metal azolate framework</i> )
MIL	Materieux de Institut Lavoisier
min	Minute(n)

Tabelle B.1 (*forts.*): In dieser Arbeit verwendete Abkürzungen

---

MIM	2-Methylimidazol
MOFs	Metallorganische Gerüstverbindungen ( <i>engl. metal-organic frameworks</i> )
MTZ	3-Methyl-1,3,4-triazol
PSD	Partikelgrößenverteilung ( <i>engl. particle size distribution</i> )
PSM	post-synthetische Modifikation
PTFE	Polytetrafluoroethylen (Trivialname Teflon)
R <sub>1</sub> -BDC	R <sub>1</sub> -Terephthalsäure (mit R <sub>1</sub> = -OH, -NH <sub>2</sub> , -Hal etc.)
SBU	Sekundäre Bildungseinheit ( <i>engl. secondary building unit</i> )
TG-MS	Thermogravimetrie gekoppelt mit Massenspektrometrie
TICs	toxische Industriegase ( <i>engl. toxic industrial chemicals</i> )
UiO	Universität Oslo ( <i>norwegisch: Universitetet i Oslo</i> )

---

## B.2. Bauteile und Abbildungen zur volumetrischen Anlage

Eine Auflistung aller verwendeten Anlagenteile ist in Tabelle B.2 zu finden.

Es folgt ein Ablaufplan für die Ventilschaltung für eine volumetrische Adsorptionsmessung und ein Ablaufplan für eine Notabschaltung. Bezug genommen wird auf die Nummerierung der Ventile im Fließbild abgebildet in Abb. 5.9.

### B.2.1. Durchführung einer Messung:

Die Probe ist in den Proberaum gefüllt, gewogen und dieser ist in die Anlage eingebaut. Zu Beginn sind alle Hähne der Anlage geschlossen.

1. Ofen temperieren (Vorlauf des Ofens ca. 1 – 2 h zur Temperierung der Prozessstränge). Ofen während der Versuche geschlossen lassen!
2. V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>, V<sub>4</sub>, V<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>, V<sub>10</sub>, V<sub>11</sub> in dieser Reihenfolge schliessen
3. V<sub>7</sub>, V<sub>8</sub>, V<sub>9</sub>, V<sub>12</sub>, V<sub>13</sub> in dieser Reihenfolge öffnen
4. Pumpe: Hauptschalter einschalten (automatischer Selbsttest der Pumpe)  
Pumpe: Vakuum starten → Gasbalastventil öffnen, nach ca. 2 h Laufzeit schließen
5. Programm READ30 für Drucksensor starten

6. Bei Erreichen von  $< 6$  mbar:  $V_7, V_8, V_9, V_{12}, V_{13}$  nach einander schließen  
→ jedes Ventile einzeln mehrfach betätigen wegen Totvolumen der Hähnen
7. Pumpe: Vakuum abschalten
8.  $V_2, V_3, V_5$  in dieser Reihenfolge öffnen  
→ Prüfgasleitungen fluten, 1 – 2 min mit Gas spülen
9.  $V_5$  schließen und Schlauch etwas aus dem Vernichtungsfluid ziehen (vermeidet das Ansaugen der NaOH-Lösung bei Unterdruck)
10.  $V_6, V_7$  öffnen, um Prüfgas in Gasvorlage zu leiten, mit Nadelventil  $V_6$  Druck dosieren
11. Bei Erreichen des Drucks  $V_6, V_7, V_2, V_3$  in dieser Reihenfolge schließen
12.  $V_4, V_5$  in dieser Reihenfolge öffnen, Schlauch zurück in Vernichterlösung, 10 min spülen, dann  $V_4, V_5$  schliessen und Schlauch etwas aus dem Vernichtungsfluid ziehen
13. Temperatur und Druck protokollieren (Mittelwert über 30 s)
14.  $V_8$  öffnen  
→ Messung läuft

**Messung beenden:**

Nach Einstellung des Gleichgewichtsdrucks (ca. 1 h):

15.  $V_4, V_6, V_7, V_8, V_9, V_{11}$  in dieser Reihenfolge öffnen → Stickstoff-Spülung des Proberaums mit Probe, Schlauch zurück in Vernichterlösung, 15 min spülen
16.  $V_6, V_{11}$  in dieser Reihenfolge schließen
17.  $V_{12}, V_{13}$  in dieser Reihenfolge öffnen
18. Pumpe: Vakuum starten, Proberaum mit Probe evakuieren, 20 min evakuieren
19.  $V_7, V_8, V_9, V_{12}, V_{13}$  in dieser Reihenfolge schliessen
20.  $V_6, V_7, V_8, V_9, V_{11}$  in dieser Reihenfolge öffnen → Druckausgleich und erneute Stickstoff-Spülung des Proberaums, 10 min spülen
21.  $V_4, V_6, V_{11}$  in dieser Reihenfolge schliessen
22. Pumpe: Vakuum starten, Proberaum mit Probe evakuieren, 30 min evakuieren

→ falls nächster Versuch ansteht, weiter mit Punkt 6

**Anlage mit Probe über Nacht aktiv halten:**

23.  $V_4, V_6, V_7, V_8$  in dieser Reihenfolge öffnen, Anlage mit mind. 2 bar Stickstoff beaufschlagen
24.  $V_8, V_7, V_6$  in dieser Reihenfolge schliessen → am nächsten Tag:
25.  $V_{11}, V_9, V_8, V_7, V_6$  in dieser Reihenfolge öffnen, Überdruck ablassen
26.  $V_6, V_7, V_8, V_9, V_{11}$  in dieser Reihenfolge schliessen, weiter mit Punkt 3
27.  $V_7$  öffnen Stickstoff einleiten, danach  $V_8, V_9, V_{11}$  öffnen
28. Schritt 21. bis 24. mehrfach wiederholen um komplette Entfernung von Prüfgas zu gewährleisten.

**Am Ende des Versuchstages:**

29.  $V_1, V_3, V_5$  öffnen um Prüfgasleitung zu leeren

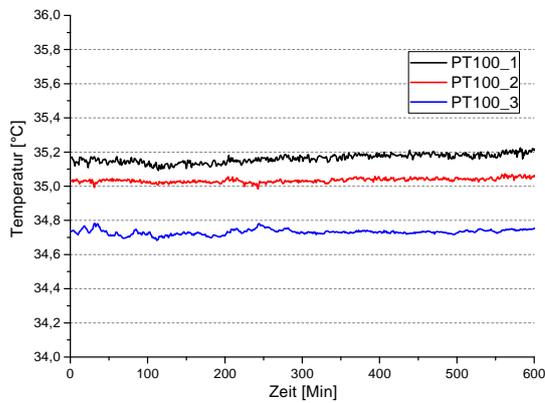
Die Messung ist beendet, der Probekörper ist mit Stickstoff gespült, unter Raumdruck und kann nun ausgebaut bzw. ausgetauscht werden.

**B.2.2. Notfall-Abschaltung:**

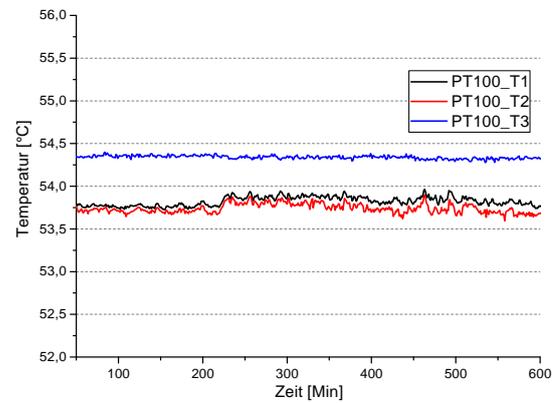
1. Pumpe: Vakuum aus
2.  $V_1, V_2, V_3, V_5, V_{12}$  schließen
3.  $V_{10}, V_{11}$  in dieser Reihenfolge öffnen, danach  $V_{10}$  wieder schließen
4.  $V_4, V_6, V_7, V_8, V_9$  in dieser Reihenfolge öffnen
5. Ofen Hauptschalter ausschalten (Vorderseite unten rechts)

Tabelle B.2.: Liste der verbauten Anlagenteile in der volumetrischen Anlage.

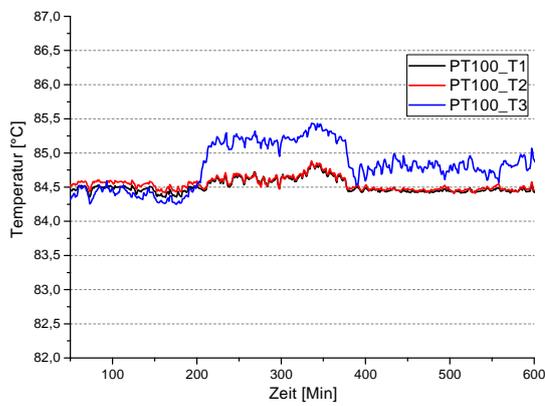
Nr.	Anz.	Bezeichnung	Teilenummer	Hersteller	Material	Information
1	4	Pt100	KSt/E-32/2-4	FuehlerSysteme eNET International GmbH	Glasseeide/ Edelstahlgeflecht	Temperaturfühler Pt100 1/10 DIN Kl. B, 2 m Leitung, Glasseeide/Edelstahlgeflecht (4x0,22 mm <sup>2</sup> ), Stecker vormontiert: Lemo-Stecker FFA.IS.304
2	1	Drucksensor	PAA33X-C-10	Omega	Edelstahl	Druckaufnehmer, 0-10 bar abs., Ausg. 4-20 mA, ±0,15% analog, ±0,05% digital, Edelstahl, 1/4"-Gew., Vers. 8-28 VDC, IP65, Stecker
3	1	Pegelwandler	K107	Omega	Kunststoff Gehäuse	Pegelwandler RS485 auf RS232 f. Druckaufnehmer PA33/PR33, Netz/Batteriebetrieb, Programmier-/Auswertesoftware, Netzteil
4	10	Kugelhahn 10mm	M6A-B6LJ2-SS	Parcom	Edelstahl	2-Wege Kugelhahn, 6 mm A-lok, PCTFE/PTFE Dichtungen
5	4	Reduzierstück	M10TURM6-316	Parcom	Edelstahl	Reduzierstück von 10 mm auf 6 mm
6	1	Reduzierstück	4TUR1-316	Parcom	Edelstahl	Reduzierstück von 1/4" Rohr x 1/16" A-Lok
7	6m	Edelstahlrohr Nahtlos lfm#	PC-ERC-6,00X1,00-A	Parcom	Edelstahl 1.4435	Edelstahlrohr 6,00x1,00 mm ADxW in 3x2 m
8	6m	Edelstahlrohr Nahtlos lfm#	PC-ERC-10,00X1,00-A	Parcom	Edelstahl 1.4435	Edelstahlrohr 10,00x1,00 mm ADxW in 3x2 m
9	1	Reduzier-Verbinder	M6CU4-316	Parcom	Edelstahl	Reduzierung 6 mm A-lok auf 1/4" A-lok
10	5	T-Stück	ETM6-316	Parcom	Edelstahl	3x6 mm Anschluss
11	2	Winkelverschraubungen	EEM10-316	Parcom	Edelstahl	Winkelverschraubung 90° 10 mm A-lok auf 10 mm A-lok
12	1	Manometerverschraubung	4FSC4GC-316	Parcom	Edelstahl	Reduzierung 1/4" A-Lok x G 1/4" - I
13	1	Dichtkantenring	PC-1/4IG-SS	Parcom	Edelstahl	für 1/4" IG Manometer
14	10	Überwurfmutter	NUM10-316	Parcom	Edelstahl	10 mm A-lok
15	10	Vorderer Klemmring	FFM10-316	Parcom	Edelstahl	10 mm A-lok
16	10	Hinterer Klemmring	BFM10-316	Parcom	Edelstahl	10 mm A-lok
17	10	Überwurfmutter	NUM6-316	Parcom	Edelstahl	6 mm A-lok
18	10	Vorderer Klemmring	FFM6-316	Parcom	Edelstahl	6 mm A-lok
19	10	Hinterer Klemmring	BFM6-316	Parcom	Edelstahl	6 mm A-lok
20	20	Überwurfmutter	4NU4-316	Parcom	Edelstahl	1/4" A-lok
21	20	Vorderer Klemmring	4FF4-316	Parcom	Edelstahl	1/4" A-lok
22	20	Hinterer Klemmring	4BF4-316	Parcom	Edelstahl	1/4" A-lok
23	1	Vormontagesutzen	PPT-10M	Parcom	Gehärteter Stahl	Vorrichtung zur Montage von Klemmverschraubungen 10 mm A-lok
24	1	Kühlfalle		Winzer	Glas	Kühlfalle, zweiteilig, Gesamtvolumen 1 L, Arbeitsvolumen 500 ml, DN25 KF Flansch-Anschlüsse
25	2	Sinterfilter	M10A-F6L-1-T-SS	Parcom	Edelstahl	Inline Filter 1 m Filterpore, 10 mm A-Lok, PTFE Dichtung
26	1	Lab-box 2	SNr.:02-11-28-608 A699000/2002/100502 Auftr.Nr.: 007/211690/210	HiTec Zang	Metall	Steuerbox für Temperatur- und Drucksensoren. Bei der Labbox wurde die MSR Karte getauscht -> Neue Karte MSR665
27	1	HiCube 80 Eco, DN 40 ISO-KF, mit PKR 251, DN 25 ISO-KF	Artikelnr.: PM 163 937 - T SNr. - 39042421 bestehend aus: Snr.: 15676856, Artikel: PM S03 557 ASNr.: 44487215, Artikel: PT R26 000	Pfeiffer Vakuum	Stahl	Evakuierung der kompletten Verrohrung
28	1	Schmetterlingsventil DN 25 ISO-KF Handbetätigt	110VSM025	Pfeiffer Vakuum	Aluminium	Absperrventil zwischen Pumpe und Prozesskreislauf
29	1	Reduzier T-Stück DN 40/25 ISO-KF	PF 127 243 -X	Pfeiffer Vakuum	Edelstahl	Für den Anschluss des Drucksensors zur Überwachung des Vakuums
30	3	Spannring DN 32 / 40 ISO-KF ADC 12	110BSR040	Pfeiffer Vakuum	Aluminium	Klemmvorrichtung für Elastomerdichtung
31	3	Spannring DN 20 / 25 ISO-KF ADC 12	110BSR025	Pfeiffer Vakuum	Aluminium	Klemmvorrichtung für Elastomerdichtung
32	1	Zentrierung, DN 40 ISO-KF EN AW-6061/O-Ring CR	116ZRG040	Pfeiffer Vakuum	Aluminium	Dichtung für Flanschanschluss 40 mm an Vakuum-Pumpe
33	3	Zentrierung, DN 25 ISO-KF EN AW-6061/O-Ring CR	116ZRG025	Pfeiffer Vakuum	Aluminium	Dichtung für Flanschanschluss 25 mm an Vakuum-Pumpe
34	1	Swagelok Adapter DN 25 auf 6 mm	120ASW025-6	Pfeiffer Vakuum	Edelstahl 1.4301/304	Reduzierstück von 25 mm Flansch auf 6 mm Swagelok-Verschraubung
35	1	Netzkabel, 230 V AC, 3m mit Schuko-stecker CEE (7) VII Euro Dose EN 60320/C13	P 4564 309 ZA	Pfeiffer Vakuum	Kunststoff Gehäuse	Netzkabel für Vakuum Pumpe
36	1	GC-Ofen 6000 Vega Series 2	A134000/1991/000600 Auftr.Nr.: 077/83379/ALL	Carlo Erba instruments	Metall, Glaswolle und Stein zur Dämmung	GC-Ofen bei dem alle Komponenten außer diese für die Heizfunktion demontiert wurden



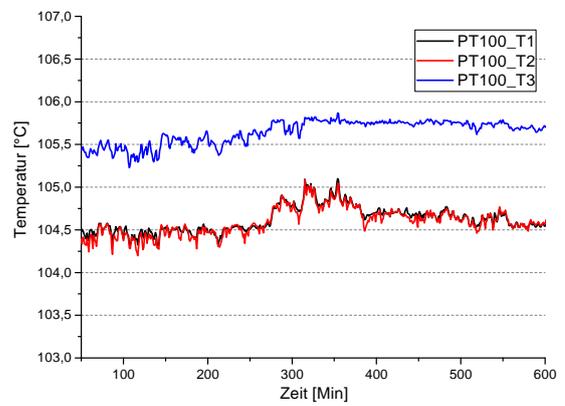
(a)  $T_{Ofen} = 40^{\circ}\text{C}$



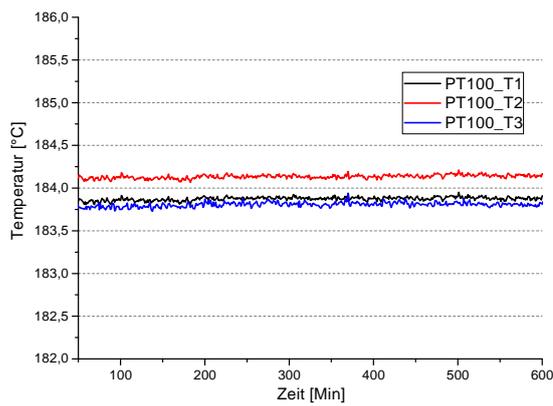
(b)  $T_{Ofen} = 60^{\circ}\text{C}$



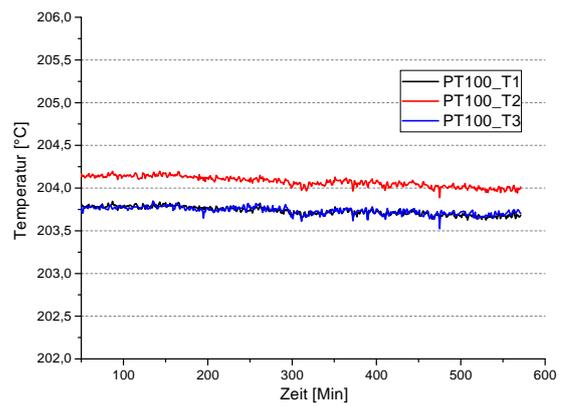
(c)  $T_{Ofen} = 90^{\circ}\text{C}$



(d)  $T_{Ofen} = 110^{\circ}\text{C}$



(e)  $T_{Ofen} = 187^{\circ}\text{C}$



(f)  $T_{Ofen} = 207^{\circ}\text{C}$

Abbildung B.1.: Gemessenen Temperatur des Ofens bei der eingestellten Temperatur gegen die Zeit aufgetragen.

Tabelle B.3.: Standardabweichung des GC-Ofens in Abhängigkeit der eingestellten Temperatur.

eingestellte Temperatur [°C]	mittlere Temperatur [°C]			reale Temperatur [°C]	Standard-Abweichung
	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3		
40	35.17	35.04	34.73	34.99	0.013 – 0.027
60	53.83	53.74	54.34	53.97	0.050 – 0.112
90	84.56	84.59	84.90	84.68	0.158 – 0.394
110	104.64	104.62	105.66	104.97	0.269 – 0.329
187	183.91	184.17	183.82	183.97	0.075 – 0.141
207	203.74	204.08	203.74	203.85	0.043 – 0.059

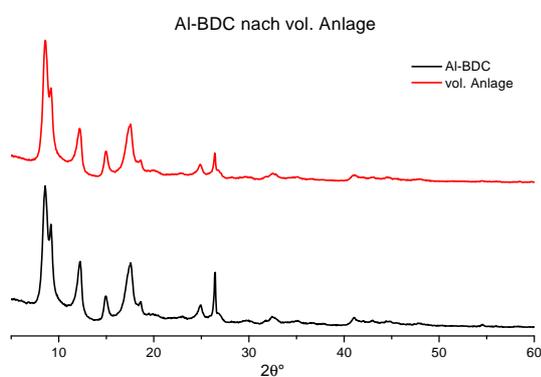
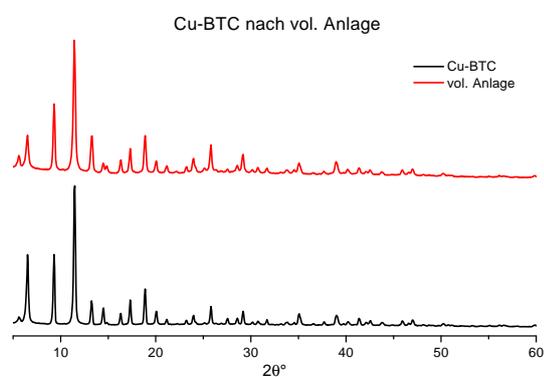
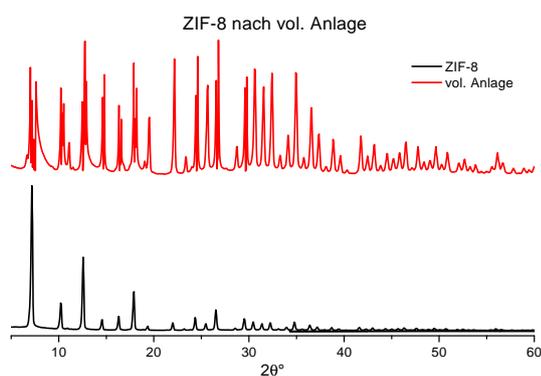
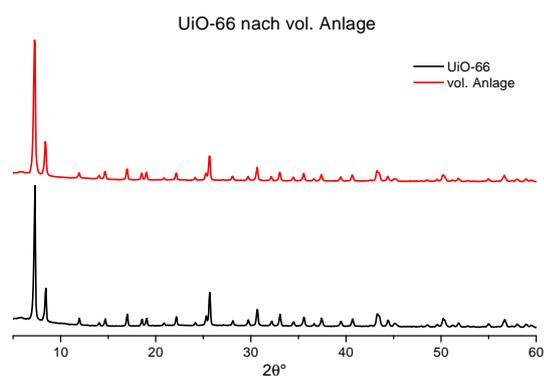
(a) XRD-Pattern von Al-BDC vor und nach der vol. Adsorption von SO<sub>2</sub>.(b) XRD-Pattern von Cu-BTC vor und nach der vol. Adsorption von SO<sub>2</sub>.(c) XRD-Pattern von ZIF-8 vor und nach der vol. Adsorption von SO<sub>2</sub>.(d) XRD-Pattern von UiO-66 vor und nach der vol. Adsorption von SO<sub>2</sub>.Abbildung B.2.: XRD-Pattern der vermessenen MOFs Al-BDC, Cu-BTC, ZIF-8 und UiO-66 vor (jeweils schwarz, unten) und nach (jeweils rot, oben) der volumetrischen Adsorption von SO<sub>2</sub>.

Tabelle B.4.: Zusammengefasste Messwerte der SO<sub>2</sub>-Adsorption an Cu-BTC gemessen auf der volumetrischen Anlage.

Nr.	$p_{GV}$ [mbar]	$p_{GV}$ [MPa]	$T_{GV}$ [K]	$p_{PR}$ [mbar]	$p_{PR}$ [MPa]	$T_{PR}$ [K]	$\rho_A$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_E$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\Omega$ [g/g]	$\Omega$ [mg/g]	$\Omega$ [mmol/g]
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	321.097	0.032110	307.310	23.895	0.002389	307.67	0.000809	0.00005985	0.08	81	1.3
3	313.889	0.031389	307.286	22.236	0.002224	307.67	0.000791	0.00005571	0.08	80	1.3
4	496.994	0.049699	307.370	31.692	0.003169	307.71	0.001255	0.00007938	0.13	130	2.0
5	502.876	0.050288	307.414	31.449	0.003145	307.71	0.001270	0.00007878	0.13	132	2.1
6	802.579	0.080258	307.365	41.638	0.004164	307.66	0.002036	0.00010435	0.22	218	3.4
7	795.889	0.079589	307.333	45.119	0.004512	307.68	0.002019	0.00011306	0.21	213	3.3
8	989.694	0.098969	307.405	51.462	0.005146	307.69	0.002518	0.00012902	0.27	269	4.2
9	1012.531	0.101253	307.399	53.792	0.005379	307.71	0.002577	0.00013479	0.27	275	4.3
10	1212.757	0.121276	307.474	65.941	0.006594	307.73	0.003095	0.00016526	0.33	329	5.1
11	1215.222	0.121522	307.315	65.890	0.006589	307.68	0.003103	0.00016515	0.33	330	5.2
12	1440.397	0.144040	307.403	86.689	0.008669	307.70	0.003690	0.00021734	0.39	387	6.0
13	1489.614	0.148961	307.441	92.794	0.009279	307.71	0.003819	0.00023265	0.40	398	6.2
14	2023.615	0.202362	307.320	155.414	0.015541	307.65	0.005235	0.00039009	0.53	526	8.2
15	2021.326	0.202133	307.231	153.709	0.015371	307.50	0.005231	0.00038601	0.53	527	8.2
16	2420.018	0.242002	307.203	220.988	0.022099	307.51	0.006304	0.00055550	0.61	610	9.5

Tabelle B.5.: Zusammengefasste Messwerte der SO<sub>2</sub>-Adsorption an Al-BDC gemessen auf der volumetrischen Anlage.

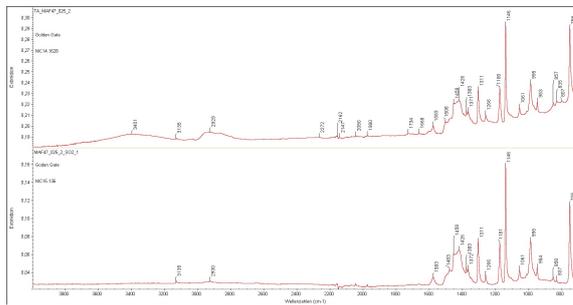
Nr.	$\rho_{GV}$ [mbar]	$\rho_{GV}$ [MPa]	$T_{GV}$ [K]	$\rho_{PR}$ [mbar]	$\rho_{PR}$ [MPa]	$T_{PR}$ [K]	$\rho_A$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_E$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\Omega$ [g/g]	$\Omega$ [mg/g]	$\Omega$ [mmol/g]
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	509.392	0.050939	307.26	25.048	0.002505	307.17	0.001287	0.000063	0.05	49	0.8
2	805.838	0.080584	307.31	41.210	0.004121	307.09	0.002045	0.000103	0.08	77	1.2
3	809.741	0.080974	307.25	43.146	0.004315	306.95	0.002055	0.000108	0.08	77	1.2
4	1031.015	0.103101	307.22	58.836	0.005884	307.10	0.002626	0.000148	0.10	98	1.5
5	1320.514	0.132051	307.32	86.857	0.008686	307.06	0.003378	0.000218	0.12	123	1.9
6	1332.519	0.133252	307.33	91.295	0.009129	307.15	0.003409	0.000229	0.12	123	1.9
7	1554.554	0.155455	307.37	116.895	0.011690	307.23	0.003991	0.000294	0.14	142	2.2
8	1843.879	0.184388	307.33	152.754	0.015275	307.26	0.004756	0.000384	0.17	166	2.6
9	2038.733	0.203873	307.20	184.451	0.018445	306.98	0.005278	0.000464	0.18	180	2.8
10	2375.579	0.237558	307.40	256.920	0.025692	307.06	0.006180	0.000647	0.20	201	3.1
11	2538.413	0.253841	307.06	289.260	0.028926	306.78	0.006630	0.000730	0.21	212	3.3
12	2551.125	0.255112	307.13	291.217	0.029122	306.73	0.006663	0.000735	0.21	213	3.3
13	2852.955	0.285296	307.39	379.051	0.037905	307.17	0.007482	0.000956	0.23	226	3.5
14	3164.179	0.316418	307.32	475.496	0.047550	307.02	0.008345	0.001202	0.24	239	3.7
15	3373.062	0.337306	307.31	539.012	0.053901	306.85	0.008929	0.001364	0.25	248	3.9
16	3434.554	0.343455	307.27	542.918	0.054292	306.71	0.009102	0.001375	0.25	255	4.0

Tabelle B.6.: Zusammengefasste Messwerte der  $\text{SO}_2$ -Adsorption an UiO-66 gemessen auf der volumetrischen Anlage.

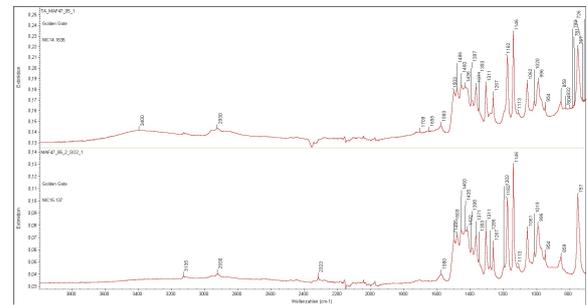
Nr.	$\rho_{GV}$ [mbar]	$\rho_{GV}$ [MPa]	$T_{GV}$ [K]	$\rho_{PR}$ [mbar]	$\rho_{PR}$ [MPa]	$T_{PR}$ [K]	$\rho_A$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_E$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\Omega$ [g/g]	$\Omega$ [mg/g]	$\Omega$ [mmol/g]
1	0	0	0	0.	0	0	0	0	0	0	0
2	507.882	0.050788	307.45	36.276	0.003628	307.34	0.001299	0.000091	0.06	61	1.0
3	497.492	0.049749	307.32	35.116	0.003512	307.35	0.001257	0.000088	0.06	59	0.9
4	752.783	0.075278	307.41	51.019	0.005102	307.31	0.001908	0.000128	0.09	91	1.4
5	754.176	0.075418	307.42	50.698	0.005070	307.44	0.001912	0.000127	0.09	91	1.4
6	1005.403	0.100540	307.49	76.385	0.007639	307.67	0.002558	0.000192	0.12	119	1.9
7	1036.508	0.103651	307.68	80.228	0.008023	307.71	0.002636	0.000201	0.12	123	1.9
8	1213.160	0.121316	307.36	94.983	0.009498	307.39	0.003098	0.000238	0.14	144	2.2
9	1208.990	0.120899	307.35	97.056	0.009706	307.38	0.003087	0.000244	0.14	143	2.2
10	1509.607	0.150961	307.44	132.165	0.013217	307.37	0.003871	0.000332	0.18	175	2.7
11	1511.798	0.151180	307.38	132.236	0.013224	307.38	0.003878	0.000332	0.18	176	2.7
12	1776.392	0.177639	307.41	167.310	0.016731	307.43	0.004576	0.000420	0.20	204	3.2
13	1748.244	0.174824	307.36	163.774	0.016377	307.37	0.004502	0.000412	0.20	201	3.1
14	2004.087	0.200409	307.71	203.352	0.020335	307.72	0.005175	0.000511	0.23	226	3.5
15	2012.995	0.201300	307.64	203.786	0.020379	307.66	0.005200	0.000512	0.23	228	3.6
16	2198.688	0.219869	307.43	229.865	0.022987	307.45	0.005702	0.000578	0.25	247	3.9
17	2208.944	0.220894	307.48	229.675	0.022968	307.43	0.005729	0.000578	0.25	249	3.9
18	2218.769	0.221877	307.37	231.333	0.023133	307.40	0.005757	0.000582	0.25	250	3.9
19	2534.592	0.253459	307.33	283.118	0.028312	307.30	0.006612	0.000713	0.28	282	4.4

Tabelle B.7.: Zusammengefasste Messwerte der SO<sub>2</sub>-Adsorption an ZIF-8 gemessen auf der volumetrischen Anlage.

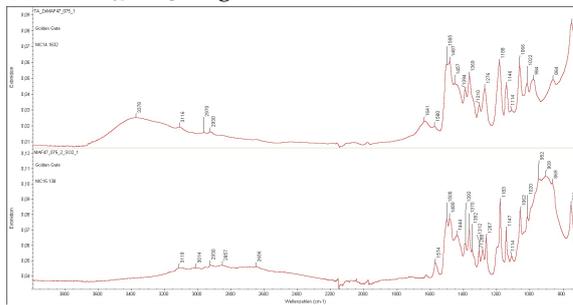
Nr.	$\rho_{GV}$ [mbar]	$\rho_{GV}$ [MPa]	$T_{GV}$ [K]	$\rho_{PR}$ [mbar]	$\rho_{PR}$ [MPa]	$T_{PR}$ [K]	$\rho_A$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_E$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\Omega$ [g/g]	$\Omega$ [mg/g]	$\Omega$ [mmol/g]
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	500.571	0.0500571	306.84	144.300	0.014430	306.87	0.001266	0.000363	0.02	19	0.3
2	501.819	0.0501819	306.90	145.664	0.014566	306.88	0.001269	0.000366	0.02	19	0.3
3	806.632	0.0806632	306.93	213.075	0.021307	306.87	0.002050	0.000537	0.04	37	0.6
4	805.779	0.0805779	306.87	212.481	0.021248	306.96	0.002048	0.000535	0.04	37	0.6
5	1011.893	0.1011893	307.15	249.281	0.024928	307.29	0.002577	0.000627	0.05	51	0.8
6	1202.162	0.1202162	307.22	325.095	0.032510	307.40	0.003070	0.000819	0.05	53	0.8
7	1523.043	0.1523043	306.91	346.635	0.034663	306.97	0.003914	0.000875	0.09	85	1.3
8	2031.988	0.2031988	307.01	416.886	0.041689	307.01	0.005264	0.001053	0.13	127	2.0
9	2034.722	0.2034722	307.04	418.240	0.041824	307.04	0.005270	0.001056	0.13	127	2.0
10	2764.361	0.2764361	307.04	507.332	0.050733	307.14	0.007248	0.001282	0.19	192	3.0
11	2797.857	0.2797857	307.11	514.366	0.051437	307.21	0.007338	0.001300	0.19	194	3.0



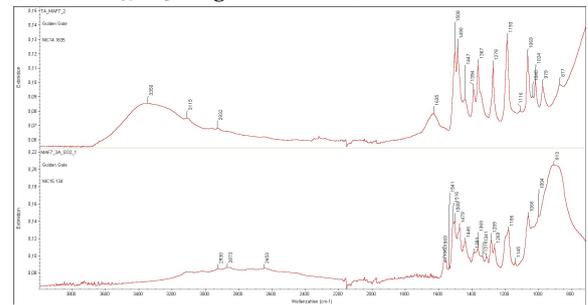
(a) MAF47-025 begast mit SO<sub>2</sub>.



(b) MAF47-05 begast mit SO<sub>2</sub>.



(c) MAF47-075 begast mit SO<sub>2</sub>.



(d) MAF-7 begast mit SO<sub>2</sub>.

Abbildung B.3.: IR-Spektren von MAF-Proben begast mit SO<sub>2</sub> auf der volumetrischen Anlage.  
Jeweils: unteres Spektrum: SO<sub>2</sub>@MAF, oberes Spektrum: MAF rein.

Tabelle B.8.: Liste von TICs und CWAs mit ihren Eigenschaften und der benötigte Reaktions- bzw. Filtrationsmechanismus zur Beseitigung (nach [79]).

Gruppe	Beispiel	Chemikalie/benötigter Filtrationsmechanismen
Nerven-/Hautkampfstoffe	GA, <sup>1</sup> GB, <sup>2</sup> GD, <sup>3</sup> VX <sup>4</sup> HD <sup>5</sup>	Physikalische Adsorption; nukleophiler Angriff
Säure/Base-bildende Gase	Chlor, Halogenwasserstoffe, Phosgen	Nukleophiler Angriff; Säure-Base-Reaktion
Base/Base-bildende Gase	Ammoniak, Amine, Hydrazine	Oxidation; Säure-Base-Reaktion
Oxidierete Gase	Schwefeldioxid, Stickstoffoxid, Stickstoffdioxid	Reduktion; weitere Oxidation
Reduzierte Gase	Arsine, Phosphin, Schwefelwasserstoff	Oxidation
Aldehyde	Formaldehyd, Acrolein	Oxidation; Polymerisation
Einfache Organyle	Cyclohexane, Alkylhalogenide	Adsorption; nukleophiler Angriff
Cyanide/Cyanate	Cyanwasserstoff, Methylisocyanat, Cyanogenchlorid	Nukleophiler Angriff; Polymerisation

<sup>1</sup> GA = Tabun (Dimethylphosphoramidocycansäureethylester),

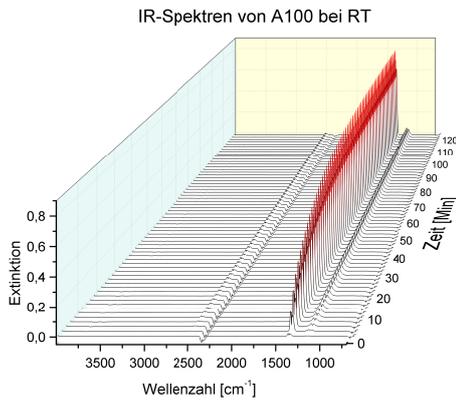
<sup>2</sup> GB = Sarin (Methylfluorophosphonsäureisopropylester),

<sup>3</sup> GD = Soman ((1,2,2-Trimethylpropyl)-methylfluorophosphonat),

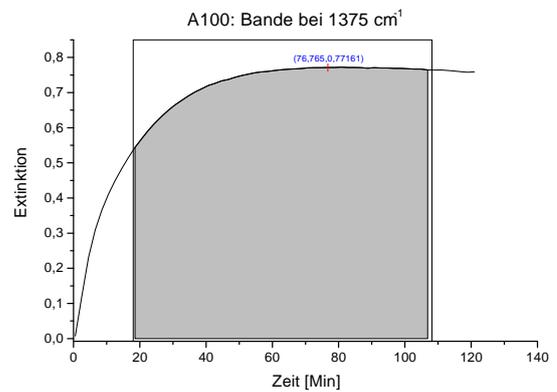
<sup>4</sup> VX = O-Ethyl-S-[2-diisopropylaminoethyl]-methylphosphonothiolat,

<sup>5</sup> HD = Senfgas (Bis-(2-chloroethyl)sulfid).

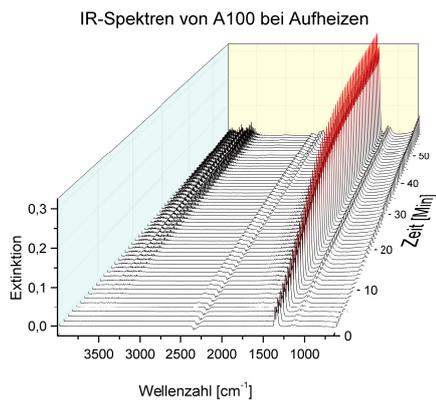
### B.3. EGA / TG-MS Abbildungen



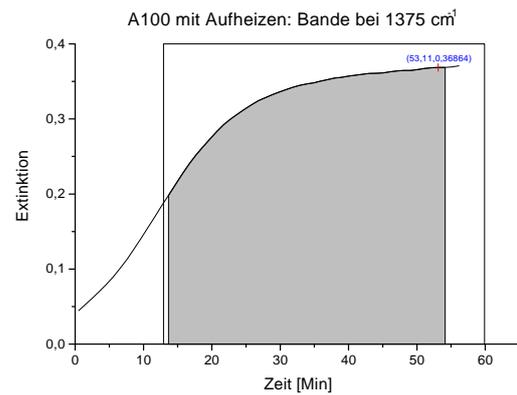
(a) IR-Spektren von Al-BDC bei RT.



(b) Bande bei 1375 cm<sup>-1</sup> bei RT von Al-BDC.

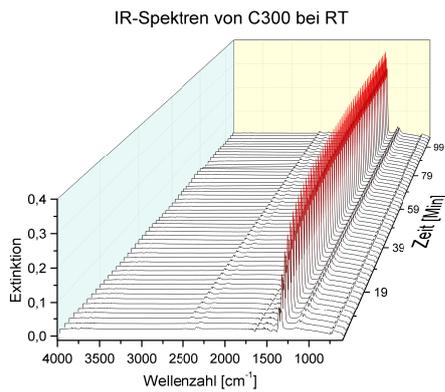


(c) IR-Spektren von Al-BDC während des Aufheizens.

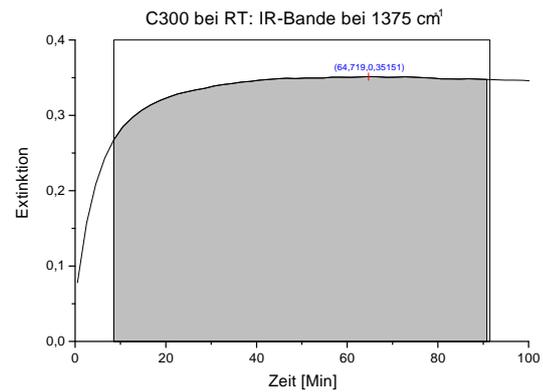


(d) Bande bei 1375 cm<sup>-1</sup> der Aufheizphase von Al-BDC.

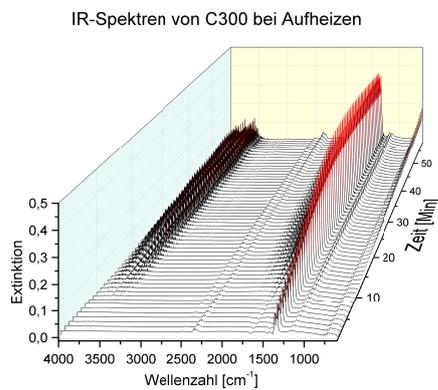
Abbildung B.4.: IR-Spektren von Al-BDC der EGA-Messung bei RT und während des Aufheizens, zusammen mit den zugehörigen Banden bei 1375 cm<sup>-1</sup>.



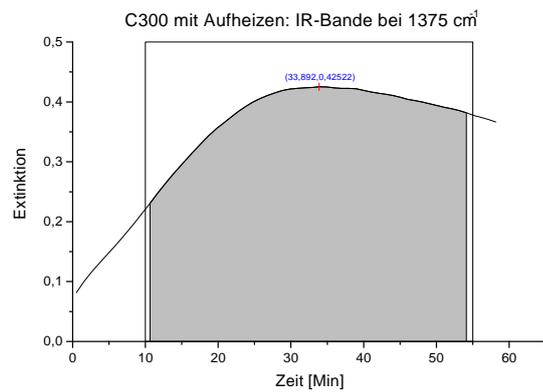
(a) IR-Spektren von Cu-BTC bei RT.



(b) Bande bei 1375 cm<sup>-1</sup> bei RT von Cu-BTC.

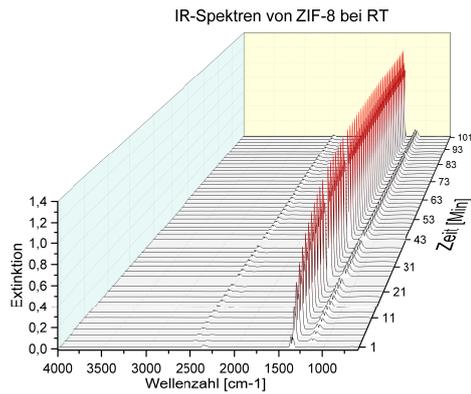


(c) IR-Spektren von Cu-BTC während des Aufheizens.

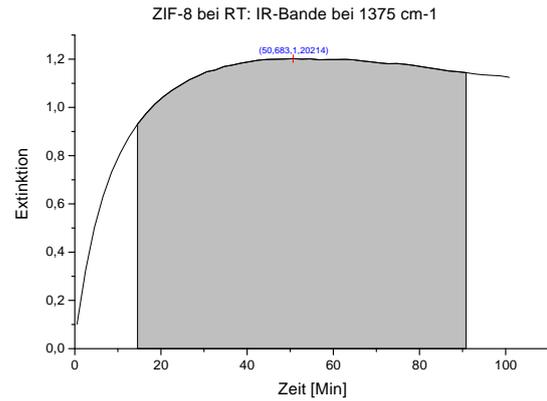


(d) Bande bei 1375 cm<sup>-1</sup> der Aufheizphase von Cu-BTC.

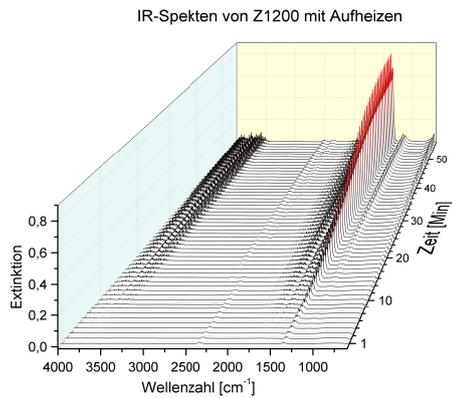
Abbildung B.5.: IR-Spektren von Cu-BTC der EGA-Messung bei RT und während des Aufheizens, zusammen mit den zugehörigen Banden bei 1375 cm<sup>-1</sup>.



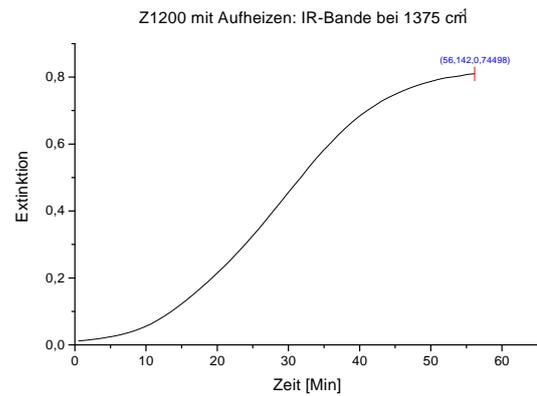
(a) IR-Spektren von ZIF-8 bei RT.



(b) Bande bei 1375 cm<sup>-1</sup> bei RT von ZIF-8.

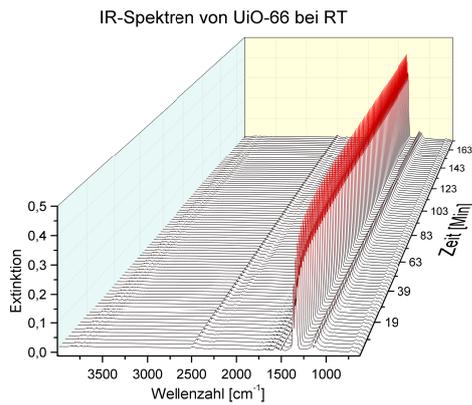


(c) IR-Spektren von ZIF-8 während des Aufheizens.

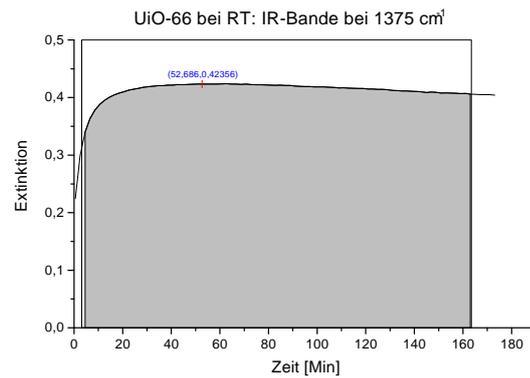


(d) Bande bei 1375 cm<sup>-1</sup> der Aufheizphase von ZIF-8.

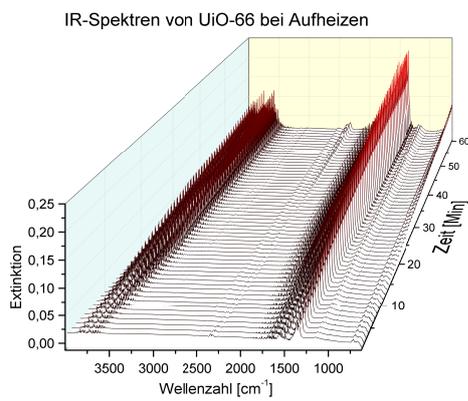
Abbildung B.6.: IR-Spektren von ZIF-8 der EGA-Messung bei RT und während des Aufheizens, zusammen mit den zugehörigen Banden bei 1375 cm<sup>-1</sup>.



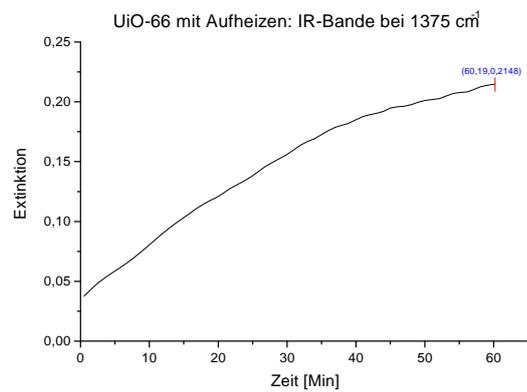
(a) IR-Spektren von UiO-66 bei RT.



(b) Bande bei 1375  $\text{cm}^{-1}$  bei RT von UiO-66.



(c) IR-Spektren von UiO-66 während des Aufheizens.



(d) Bande bei 1375  $\text{cm}^{-1}$  der Aufheizphase von UiO-66.

Abbildung B.7.: IR-Spektren von UiO-66 der EGA-Messung bei RT und während des Aufheizens, zusammen mit den zugehörigen Banden bei 1375  $\text{cm}^{-1}$ .



## C. Tabellenverzeichnis

3.1. Kostenkalkulation von 3-Methyl-1,2,4-triazol. . . . .	46
3.2. Prozentuale Zusammensetzung der MAFs . . . . .	47
4.1. Übersicht aus Kombination MOF und Reaktivgas. . . . .	58
5.1. Werte des maximalen Uptakes je MOF und Gas in der Übersicht. . . . .	89
5.2. Volumina der Adsorptionsanlage . . . . .	98
5.3. Maximaler Uptake an SO <sub>2</sub> der vol. Anlage. . . . .	109
7.1. Maxima der Kurven aus den Banden bei 1375 cm <sup>-1</sup> und desorbierte Masse SO <sub>2</sub> pro Gramm MOF. . . . .	123
7.2. Prozentuale Massenänderung bei der SO <sub>2</sub> -Desorption mittels TG-MS. . . . .	126
8.1. Ergebnisse der Adsorption und Desorption miteinander korreliert. . . . .	130
B.1. Abkürzungsverzeichnis . . . . .	143
B.2. Liste der verbauten Anlagenteile in der volumetrischen Anlage. . . . .	147
B.3. Standardabweichung des GC-Ofens in Abhängigkeit der eingestellten Tem- peratur. . . . .	149
B.4. Zusammengefasste Messwerte der SO <sub>2</sub> -Adsorption an Cu-BTC. . . . .	150
B.5. Zusammengefasste Messwerte der SO <sub>2</sub> -Adsorption an Al-BDC. . . . .	151
B.6. Zusammengefasste Messwerte der SO <sub>2</sub> -Adsorption an UiO-66. . . . .	152
B.7. Zusammengefasste Messwerte der SO <sub>2</sub> -Adsorption an ZIF-8. . . . .	153
B.8. Liste von TICs und CWAs mit ihren Eigenschaften. . . . .	155



## D. Abbildungsverzeichnis

1.	SO <sub>2</sub> -Uptake der vier untersuchten MOFs gemessen mit der volumetrischen Anlage. . . . .	iv
1.1.	Beispiele für Linker in MOFs. . . . .	5
1.2.	Beispiele für 0D-, 1D-, 2D- and 3D-MOFs nach Yaghi. . . . .	6
1.3.	Beispiele für 0D-, 1D-, 2D- and 3D-Netzwerke in MOFs nach FÉREY. . . . .	7
1.4.	Visualisierung der drei unterschiedlichen Hohlräume in Cu-BTC und deren Lage. . . . .	8
1.5.	Der verbrückende Winkel bei ZIFs und Zeolithen sowie die Sodalith-ähnliche Topologie von ZIF-8. . . . .	10
1.6.	Schematische Darstellung der kontinuierlichen ZIF-8. . . . .	13
1.7.	Geometrische Herleitung der Bragg-Gleichung. . . . .	15
1.8.	Schaukelrad-Geometrie und Veranschaulichung der katalytischen Aktivität. . . . .	17
1.9.	Allgemeine Strategien der post-synthetischen Modifizierung (PSM) von MOFs: kovalente PSM, dative PSM und PSD. . . . .	19
1.10.	Schema der Oberflächenvergrößerung durch mikroporige Matrices in Gasflaschen. . . . .	24
2.1.	Einsatz von MOFs in einer Gasmaske. . . . .	30
2.2.	Stabilitäten von diversen MOFs. . . . .	35
3.1.	REM-Aufnahmen von ZIF-8-Proben nach RT- bzw. Solvothermal-Synthese und kommerzielles ZIF-8. . . . .	40
3.2.	Partikelgrößenverteilung von ZIF-8-Proben nach RT- bzw. Solvothermal-Synthese und kommerzielles ZIF-8. . . . .	40
3.3.	Messung des Stickstoff-Uptakes von verschiedenartig hergestellten ZIF-8 Proben. . . . .	41
3.4.	Schema der Synthese von 3-Methyl-1,2,4-triazol (MTZ). . . . .	43
3.5.	Synthese der hergestellten MAFs und deren Auswirkung auf das Kristallgitter. . . . .	48

---

3.6. Vergleich der pXRD-Pattern und IR-Spektren der hergestellten MAFs mit ZIF-8 . . . . .	49
3.7. Schema einer Pillard-Layer-Struktur und Struktur von Zn[F <sub>4</sub> bdc <sub>2</sub> dabco]. . . . .	51
3.8. REM-Aufnahmen von Zn[F <sub>4</sub> bdc <sub>2</sub> dabco]. . . . .	52
4.1. Laboraufbau zur Stabilitätsprüfung . . . . .	56
4.2. IR-Spektrum von MOF-Proben begast mit NO <sub>2</sub> . . . . .	61
4.3. IR-Spektren von MOF-Proben begast mit Cl <sub>2</sub> . . . . .	63
4.4. XRD-Pattern von MOF-Proben begast mit NO <sub>2</sub> und Cl <sub>2</sub> . . . . .	64
4.5. IR-Spektrum von MOF-Proben begast mit SO <sub>2</sub> . . . . .	67
4.6. XRD-Pattern von MOF-Proben (hier: MAFs) begast mit SO <sub>2</sub> , Teil 2. . . . .	68
4.7. XRD-Pattern von MOF-Proben begast mit SO <sub>2</sub> , Teil 1. . . . .	69
5.1. Definition der verwendeten Begriffe bei Adsorptions- und Desorptionsprozessen. . . . .	72
5.2. Isothermentypen nach IUPAC . . . . .	76
5.3. Anlage der Magnetschwebewaage. . . . .	78
5.4. Kräfteverteilung bei den MSB-Messungen. . . . .	80
5.5. Das Prinzip mit dem Senkkörper grafisch erklärt. . . . .	86
5.6. Vergleich des Stickstoff-Uptakes auf der MSB der untersuchten MOFs. . . . .	88
5.7. Adsorptionskurven der Magnetschwebewaage. . . . .	91
5.8. Aufbau der Volumetrische Anlage . . . . .	93
5.9. Fließbild der volumetrischen Anlage . . . . .	95
5.10. Leermessungen mit Stickstoff bei verschiedenen Drücken und 35 °C. . . . .	102
5.11. Vergleich des Stickstoff-Uptakes der vol. Anlage mit Literaturwerten . . . . .	105
5.12. SO <sub>2</sub> -Uptake der vier untersuchten MOFs auf der volumetrischen Anlage. . . . .	108
6.1. XRD-Pattern und IR-Spektren nach Zyklisierung von Cu-BTC mit SO <sub>2</sub> . . . . .	112
6.2. Cu-BTC mit unterschiedlichen Beladungsgrad. . . . .	113
7.1. EGA-Zelle in IR-Spektrometer eingebaut. . . . .	116
7.2. Kalibrierkurve der EGA-Zelle mit Ausgleichsgeraden. . . . .	120
7.3. Darstellung der Banden bei 1375 cm <sup>-1</sup> bei RT und Aufheizung aller vier vermessenen MOF-Proben. . . . .	121
7.4. Desorption von SO <sub>2</sub> aus den untersuchten MOFs, gemessen mittels TG-MS. . . . .	125
8.1. SO <sub>2</sub> -Uptake der vier untersuchten MOFs gemessen mit der volumetrischen Anlage. . . . .	129

---

A.1. REM-Aufnahmen von Al-BDC, Cu-BTC, Fe-BTC und UiO-66. . . . .	135
A.2. Thermogravimetrische Analyse von Al-BDC, Cu-BTC, Fe-BTC und ZIF-8, XRD-Pattern von Zn[F <sub>4</sub> BDC <sub>2</sub> dabco]. . . . .	136
A.3. XRD-Pattern und IR-Spektren der MOFs Al-BDC, Cu-BTC, Fe-BTC und UiO-66. . . . .	139
A.4. REM-Aufnahmen von ZIF-8, MAF-47-025, MAF-47-05, MAF-47-075 und MAF- 7. . . . .	140
A.5. Partikelgrößenverteilung der eingesetzten bzw. hergestellten MOFs und MAFs.	141
B.1. Temperaturkalibrierung des Ofens. . . . .	148
B.2. XRD-Pattern der vermessenen MOFs vor und nach der vol. Adsorptions- messung mit SO <sub>2</sub> . . . . .	149
B.3. IR-Spektren von MAF-Proben begast mit SO <sub>2</sub> . . . . .	154
B.4. IR-Spektren von A100 der EGA-Messung. . . . .	156
B.5. IR-Spektren von Cu-BTC der EGA-Messung. . . . .	157
B.6. IR-Spektren von ZIF-8 der EGA-Messung. . . . .	158
B.7. IR-Spektren von UiO-66 der EGA-Messung. . . . .	159



## E. Literaturverzeichnis

- [1] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie: Eine kurze Einführung*, Vieweg + Teubner Verlag, 2013 (siehe S. 3).
- [2] W. C. Zeise, „Von der Wirkung zwischen Platinchlorid und Alkohol, und von den dabei entstehenden neuen Substanzen“, *Annalen der Physik* **1831**, 97, 497–541 (siehe S. 3).
- [3] E. von Frankland, „Notiz über eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle, Phosphor u. s. w. enthalten“, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1849**, 71, 213–216 (siehe S. 3).
- [4] V. Grignard, „Sur quelques nouvelles combinaisons organométalliques du magnésium et leur application à des synthèses d'alcools et d'hydrocarbures“, *CR Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C.* **1900**, 130, 1322–1324 (siehe S. 3).
- [5] „The Nobel Prize in Chemistry 1912“, Nobelprize.org, Nobel Media AB 2014, [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1912/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1912/), Web, abger. am 01.08.2017, 17:10 (siehe S. 3).
- [6] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, „Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren“, *Angewandte Chemie* **1955**, 67, 541–547 (siehe S. 3).
- [7] F. Fischer, H. Tropsch, „Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff“, *Brennstoff-Chem.* **1923**, 4, 276–285 (siehe S. 3).
- [8] F. Fischer, H. Tropsch, „Über die direkte Synthese von Erdöl-Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck. (Erste Mitteilung)“, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1926**, 59, 830–831 (siehe S. 3).
- [9] „The Nobel Prize in Chemistry 1963“, Nobelprize.org, Nobel Media AB 2014, [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1963/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1963/), Web, abger. am 01.08.2017, 17:30 (siehe S. 3).

- [10] G. Natta, „Von der stereospezifischen Polymerisation zur asymmetrischen autokatalytischen Synthese von Makromolekülen (Nobel-Vortrag am 12. Dezember 1963)“, *Angewandte Chemie* **1964**, *76*, 553–566 (siehe S. 3).
- [11] K. Heyns, H. Buchholz, „Über selektive katalytisch Oxidationen, XXXVII Platin-Katalyse als Hydridmechanismus: Die katalytische Oxidation stickstoff- und sauerstoffhaltiger Heterocyclen“, *Chemische Berichte* **1976**, *109*, 3707–3727 (siehe S. 3).
- [12] G. Jiang, R. Halder, Y. Fang, B. List, „Hoch enantioselektive Overman-Umlagerung durch asymmetrische Gegenanionen-vermittelte Palladium-Katalyse“, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 9926–9929 (siehe S. 3).
- [13] G. Ertl, P. Rau, „Chemisorption und katalytische Reaktion von Sauerstoff und Kohlenmonoxid an einer Palladium (110)-Oberfläche“, *Surface Science* **1969**, *15*, 443–465 (siehe S. 3).
- [14] L. Ackermann, R. Born, P. Alvarez-Bercedo, „Ruthenium(IV)-Alkyldiene als Katalysatorvorstufen für direkte Arylierungen von Alkenen mit Chlorarenen und eine Anwendung auf die sequenzielle Katalyse“, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 6482–6485 (siehe S. 3).
- [15] A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, M. Rudolph, E. Kurpejovic, „Gold-Katalyse: die Vorteile von N- und N,O-Liganden“, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 6707–6709 (siehe S. 3).
- [16] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, „Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks.“, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, *103*, 10186–10191 (siehe S. 3, 9, 10).
- [17] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, „Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage.“, *Science (New York N.Y.)* **2002**, *295*, 469–472 (siehe S. 3, 7, 18).
- [18] L. Smart, E. Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction, Third Edition*, Taylor & Francis, **2005** (siehe S. 4).
- [19] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, „Metal-Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?“, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, PMID: 22906112, 15016–15021 (siehe S. 4).

- [20] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, „Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks.“, *Science (New York N.Y.)* **2010**, 329, 424–428 (siehe S. 4).
- [21] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, „Reticular synthesis and the design of new materials.“, *Nature* **2003**, 423, 705–714 (siehe S. 5, 6).
- [22] J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, „Assembly of Metal-Organic Frameworks from Large Organic and Inorganic Secondary Building Units: New Examples and Simplifying Principles for Complex Structures“, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 8239–8247 (siehe S. 6).
- [23] F. Ragon, P. Horcajada, H. Chevreau, Y. K. Hwang, U.-H. Lee, S. R. Miller, T. Devic, J.-S. Chang, C. Serre, „In Situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction for the Synthesis Optimization and Scale-up of the Porous Zirconium Terephthalate UiO-66“, *Inorganic Chemistry* **2014**, 53, 2491–2500 (siehe S. 7).
- [24] G. Férey, „Hybrid porous solids: past, present, future.“, *Chemical Society reviews* **2008**, 37, 191–214 (siehe S. 7).
- [25] M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring, „Evaluation of synthetic methods for microporous metal–organic frameworks exemplified by the competitive formation of  $[\text{Cu}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  and  $[\text{Cu}_2(\text{btc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ “, *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 132, 121–127 (siehe S. 7, 37, 134).
- [26] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, „Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ “, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 73, 81–88 (siehe S. 7).
- [27] R. Pech, J. Pickardt, „atena-Triaqua- $[\mu]$ -[1,3,5-benzenetricarboxylato(2-)]-copper(II)“, *Acta Crystallogr. C.* **1988**, 44, 992–994 (siehe S. 8).
- [28] D. Wu, X. Guo, H. Sun, A. Navrotsky, „Interplay of Confinement and Surface Energetics in the Interaction of Water with a Metal-Organic Framework“, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120, 7562–7567 (siehe S. 8, 16).
- [29] M. Rieger, personal communication, August 2017 (siehe S. 8).
- [30] E. Riedel, *Anorganische Chemie: Auflage (German Edition)*, Walter De Gruyter Inc, **1999** (siehe S. 9, 50).

- [31] P. A. Mendes, A. E. Rodrigues, P. Horcajada, C. Serre, J. A. Silva, „Single and multicomponent adsorption of hexane isomers in the microporous ZIF-8“, *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *194*, 146–156 (siehe S. 9, 10).
- [32] V. Gnielinski, A. Mersmann, F. Thurner, *Verdampfung, Kristallisation, Trocknung*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1993** (siehe S. 10).
- [33] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie (German Edition)*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, **2007** (siehe S. 10).
- [34] L. J. Spencer, „Biographical notice of Sir Henry A. Miers (1858-1942)“, *Journal of the Mineralogical Society* **1944**, *185*, 17–28 (siehe S. 11).
- [35] J. Czochralski, „Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1918**, *92U*, 219 (siehe S. 11).
- [36] J. Evers, P. Klüfers, R. Staudigl, P. Stallhofer, „Czochralskis schöpferischer Fehlgriff: ein Meilenstein auf dem Weg in die Gigabit-Ära“, *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 5862–5877 (siehe S. 11).
- [37] D. Brewster, „VI. Description of Hopeite, a New Mineral, from Altenberg near Aix-la-Chapelle“, *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* **1826**, *10*, 107–111 (siehe S. 12).
- [38] P. Falcaro, A. J. Hill, K. M. Nairn, J. Jasieniak, J. I. Mardel, T. J. Bastow, S. C. Mayo, M. Gimona, D. Gomez, H. J. Whitfield, R. Riccò, A. Patelli, B. Marmiroli, H. Amenitsch, T. Colson, L. Villanova, D. Buso, „A new method to position and functionalize metal-organic framework crystals“, *Nature Communications* **2011**, *2*, 237 (siehe S. 12).
- [39] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, „Metal-organic frameworks-prospective industrial applications“, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626–636 (siehe S. 12, 24).
- [40] J. Y. Choi, J. Kima, S. H. Jhung, H.-K. Kim, J.-S. Chang, H. K. Chae, „Microwave Synthesis of a Porous Metal-Organic Framework, Zinc Terephthalate MOF-5“, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2006**, *27*, 1523–1524 (siehe S. 12).
- [41] W. Liang, D. M. D’Alessandro, „Microwave-assisted solvothermal synthesis of zirconium oxide based metal-organic frameworks.“, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 3706–3708 (siehe S. 12).

- [42] A. Polyzoidis, M. Schwarzer, S. Loebbecke, C. G. Piscopo, „Metal organic frameworks (MOFs): Time for a breakthrough in material supply: Advantages and perspectives of MOF synthesis in flow“, *Chimica Oggi/Chemistry Today* **2015**, *33*, 65–68 (siehe S. 12, 13).
- [43] T. Keicher, S. Löbbecke in *Organic Azides*, John Wiley & Sons, Ltd, **2010**, Kap. Chapter 1. Lab-Scale Synthesis of Azido Compounds: Safety Measures and Analysis, S. 1–27 (siehe S. 12, 44).
- [44] T. Türcke, A. Mendl, D. Boskovic, S. Löbbecke in Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie -ICT-, Pfinztal: Energetic materials for high performance, insensitive munitions and zero pollution : 41th International Annual Conference of ICT, Fraunhofer ICT, **June 29 - July 2, 2010**, S. 116.1–116.41 (siehe S. 12, 44).
- [45] M. Faustini, J. Kim, G.-Y. Jeong, J. Y. Kim, H. R. Moon, W.-S. Ahn, D.-P. Kim, „Microfluidic Approach toward Continuous and Ultrafast Synthesis of Metal-Organic Framework Crystals and Hetero Structures in Confined Microdroplets“, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 14619–14626 (siehe S. 13).
- [46] T. Friščić, D. G. Reid, I. Halasz, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, M. J. Duer, „Ion- and Liquid-Assisted Grinding: Improved Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks Reveals Salt Inclusion and Anion Templating“, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 724–727 (siehe S. 13).
- [47] M. Klimakow, P. Klobes, A. F. Thünemann, K. Rademann, F. Emmerling, „Mechanochemical Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas“, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 5216–5221 (siehe S. 13).
- [48] A. Kathuria, M. G. Abiad, R. Auras, „Deterioration of metal-organic framework crystal structure during fabrication of poly(l-lactic acid) mixed-matrix membranes“, *Polymer International* **2013**, *62*, 1144–1151 (siehe S. 17).
- [49] A. Nagaraj, D. Amarajothi, „Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> as a viable heterogeneous solid catalyst for Friedel-Crafts alkylation of indoles with nitroalkenes“, *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, *494*, 282–289 (siehe S. 17).
- [50] G. Sartori, R. Maggi, „Use of Solid Catalysts in Friedel-Crafts Acylation Reactions“, *Chemical Reviews* **2006**, *106*, PMID: 16522017, 1077–1104 (siehe S. 17).
- [51] S. R. Venna, J. B. Jasinski, M. A. Carreon, „Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation“, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, PMID: 20014839, 76–78 (siehe S. 18).

- [52] S. Qiu, M. Xue, G. Zhu, „Metal-organic framework membranes: from synthesis to separation application.“, *Chemical Society reviews* **2014**, *43*, 6116–6140 (siehe S. 18).
- [53] E. Barea, C. Montoro, J. A. R. Navarro, „Toxic gas removal - metal-organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours.“, *Chemical Society reviews* **2014**, *43*, 5419–5430 (siehe S. 18).
- [54] T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey, N. Stock, „Synthesis and modification of a functionalized 3D open-framework structure with MIL-53 topology.“, *Inorganic chemistry* **2009**, *48*, 3057–64 (siehe S. 18).
- [55] Z. Wang, S. M. Cohen, „Postsynthetic modification of metal-organic frameworks.“, *Chemical Society reviews* **2009**, *38*, 1315–1329 (siehe S. 18).
- [56] S. J. Garibay, S. M. Cohen, „Isorecticular synthesis and modification of frameworks with the UiO-66 topology.“, *Chemical communications (Cambridge England)* **2010**, *46*, 7700–7702 (siehe S. 18).
- [57] S. M. Cohen, „Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks.“, *Chemical reviews* **2012**, *112*, 970–1000 (siehe S. 18, 19).
- [58] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, „Hydrogen storage in metal-organic frameworks.“, *Chemical reviews* **2012**, *112*, 782–835 (siehe S. 18).
- [59] P. J. Kocienski, *Protecting Groups (Thieme Foundations of Organic Chemistry Series)*, Thieme Publishing Group, **1994** (siehe S. 18).
- [60] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, „Metal-Organic Frameworks in Biomedicine“, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 1232–1268 (siehe S. 19).
- [61] S. Keskin, S. Kizilel, „Biomedical Applications of Metal Organic Frameworks“, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, 1799–1812 (siehe S. 19).
- [62] S. Li, Y. Wang, C. Qi, X. Zhao, J. Zhang, S. Zhang, S. Pang, „3D Energetic Metal-Organic Frameworks: Synthesis and Properties of High Energy Materials“, *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 14281–14285 (siehe S. 19).
- [63] O. S. Bushuyev, G. R. Peterson, P. Brown, A. Maiti, R. H. Gee, B. L. Weeks, L. J. Hope-Weeks, „Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Safer, Structurally Reinforced Energetics“, *Chemistry - A European Journal* **2012**, n/a–n/a (siehe S. 19).
- [64] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, „Hydrogen storage in metal-organic frameworks.“, *Chemical Society reviews* **2009**, *38*, 1294–314 (siehe S. 21).

- [65] D. M. D'Alessandro, B. Smit, J. R. Long, „Carbon dioxide capture: prospects for new materials.“, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2010**, *49*, 6058–60582 (siehe S. 21).
- [66] Y. He, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, „Methane storage in metal-organic frameworks.“, *Chemical Society reviews* **2014**, *43*, 5657–5678 (siehe S. 21).
- [67] L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, „Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal-Organic Framework [Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>] (BTC=Benzen-1,3,5-tricarboxylate)“, *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 7353–7363 (siehe S. 22).
- [68] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, „Metal-organic framework materials as catalysts“, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450–1459 (siehe S. 22).
- [69] C. G. Piscopo, M. Schwarzer, M. Herrmann, A. Affini, P. Pelagatti, G. Maestri, R. Maggi, S. Loebbecke, „Batch versus Flow Acetalization of Benzaldehyde with HKUST-1: Diffusion Pathways and Performance Comparison“, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1293–1297 (siehe S. 22).
- [70] A. Corma, H. Garcia, F. X. L. i Xamena, „Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis“, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, PMID: 20359232, 4606–4655 (siehe S. 22).
- [71] U. P. N. Tran, K. K. A. Le, N. T. S. Phan, „Expanding Applications of Metal-Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction“, *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 120–127 (siehe S. 22).
- [72] J. a. Mason, M. Veenstra, J. R. Long, „Metal Organic Frameworks for Natural Gas Storage in Vehicles“, *Chemie Ingenieur Technik* **2013**, *85*, 1726–1733 (siehe S. 24).
- [73] Ecotoxicological Data compiled by the US Environmental Protection Agency (EPA), *selected and distributed by Technical Database Services (TDS) New York* **2009** (siehe S. 28, 32).
- [74] D. Schmauß-Schreiner, „Experimental studies on the adsorption of SO<sub>2</sub> on volcanic ashes“, *Diss.*, **2007**, S. 112 (siehe S. 29).
- [75] A. C. Lua, T. Yang, „Theoretical and experimental SO<sub>2</sub> adsorption onto pistachio-nut-shell activated carbon for a fixed-bed column“, *Chemical Engineering Journal* **2009**, *155*, 175–183 (siehe S. 29).

- [76] S. Sumathi, S. Bhatia, K. Lee, A. Mohamed, „Adsorption isotherm models and properties of SO<sub>2</sub> and NO removal by palm shell activated carbon supported with cerium (Ce/PSAC)“, *Chemical Engineering Journal* **2010**, 162, 194–200 (siehe S. 29).
- [77] D. Britt, D. J. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, „Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases.“, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2008**, 105, 11623–7 (siehe S. 29).
- [78] K. Tan, P. Canepa, Q. Gong, J. Liu, D. H. Johnson, A. Dyevoich, P. K. Thallapally, T. Thonhauser, J. Li, Y. J. Chabal, „Mechanism of Preferential Adsorption of SO<sub>2</sub> into Two Microporous Paddle Wheel Frameworks M(bdc)(ted)<sub>0.5</sub>“, *Chemistry of Materials* **2013**, 25, 4653–4662 (siehe S. 29).
- [79] J. B. DeCoste, G. W. Peterson, „Metal-organic frameworks for air purification of toxic chemicals“, *Chemical reviews* **2014**, 114, 5695–5727 (siehe S. 30–32, 155).
- [80] M. Bennett, „TICs, TIMs, and Terrorists“, *Today's Chemist at Work* **2003**, 2001–2003 (siehe S. 31).
- [81] H. Deng, H. Yi, X. Tang, Q. Yu, P. Ning, L. Yang, „Adsorption equilibrium for sulfur dioxide, nitric oxide, carbon dioxide, nitrogen on 13X and 5A zeolites“, *Chemical Engineering Journal* **2012**, 188, 77–85 (siehe S. 31).
- [82] T. Grant Glover, G. W. Peterson, B. J. Schindler, D. Britt, O. Yaghi, „MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption“, *Chemical Engineering Science* **2011**, 66, 163–170 (siehe S. 31).
- [83] H. Jasuja, G. W. Peterson, J. B. Decoste, M. a. Browe, K. S. Walton, „Evaluation of MOFs for Air Purification and Air Quality Control Applications: Ammonia Removal from Air“, *Chemical Engineering Science* **2014** (siehe S. 31).
- [84] P. Miao, M. Naderi, D. Burnett, M. Acharya, J. Khoo, „Gas Capture and Vapour Separation by Microporous Materials“, *DVS Application Note 51* (siehe S. 31).
- [85] F. Hincal, P. Erkekoglu, „Toxic Industrial Chemicals ( TICs ) - Chemical Warfare Without Chemical Weapons“, *J. Pharm. Sci.* **2006**, 31, 220–229 (siehe S. 31).
- [86] G. W. Peterson, J. B. DeCoste, F. Fatollahi-Fard, D. K. Britt, „Engineering UiO-66-NH<sub>2</sub> for Toxic Gas Removal“, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, 53, 701–707 (siehe S. 31).
- [87] V. Stavila, A. A. Talin, M. D. Allendorf, „MOF-based electronic and opto-electronic devices.“, *Chemical Society reviews* **2014**, 43, 5994–6010 (siehe S. 33).

- [88] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. D. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, „Metal-organic framework materials as chemical sensors.“, *Chemical reviews* **2012**, *112*, 1105–1125 (siehe S. 33).
- [89] F. M. Hinterholzinger, B. Rühle, S. Wuttke, K. Karaghiosoff, T. Bein, „Highly sensitive and selective fluoride detection in water through fluorophore release from a metal-organic framework.“, *Scientific reports* **2013**, *3*, 2562 (siehe S. 33).
- [90] A. Schütze, M. Leidinger, B. Schmitt, T. Sauerwald, M. Rieger, C. Alépée in Proceedings IEEE Sensors 2015, Busan, South Korea, ISBN: 978-1-4799-8202-8, Busan, South Korea, **2015**, S. 735–738 (siehe S. 33).
- [91] M. Leidinger, M. Rieger, D. Weishaupt, T. Sauerwald, M. Nägele, J. Hürttlen, A. Schütze, „Trace gas VOC Detection Using Metal-organic Frameworks as Pre-concentrators and Semiconductor Gas Sensors“, *Procedia Engineering* **2015**, *120*, 1042–1045 (siehe S. 33).
- [92] I. Wilhelm, M. Rieger, J. Hürttlen, M. Wittek, C. Alépée, M. Leidinger, T. Sauerwald, „Novel Low-Cost Selective Pre-Concentrators Based on Metal Organic Frameworks“, *Procedia Engineering* **2016**, *168*, Proceedings of the 30th anniversary Eurosensors Conference – Eurosensors 2016, 4-7. September 2016, Budapest, Hungary, 151–154 (siehe S. 33).
- [93] T. Wu, L. Shen, M. Luebbers, C. Hu, Q. Chen, Z. Ni, R. I. Masel, „Enhancing the stability of metal-organic frameworks in humid air by incorporating water repellent functional groups.“, *Chemical communications (Cambridge England)* **2010**, *46*, 6120–6122 (siehe S. 34).
- [94] H. Jasuja, N. C. Burtch, Y.-g. Huang, Y. Cai, K. S. Walton, „Kinetic water stability of an isostructural family of zinc-based pillared metal-organic frameworks.“, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2013**, *29*, 633–642 (siehe S. 34).
- [95] K. A. Cychosz, A. J. Matzger, „Water stability of microporous coordination polymers and the adsorption of pharmaceuticals from water.“, *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, *26*, 17198–17202 (siehe S. 34).
- [96] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, „Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration“, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15834–15842 (siehe S. 34, 35).

- [97] Y. Hu, S. Xiang, W. Zhang, Z. Zhang, L. Wang, J. Bai, B. Chen, „A new MOF-505 analog exhibiting high acetylene storage.“, *Chemical communications (Cambridge England)* **2009**, 7551–7553 (siehe S. 35).
- [98] S. Xiang, W. Zhou, J. M. Gallegos, Y. Liu, B. Chen, „Exceptionally high acetylene uptake in a microporous metal-organic framework with open metal sites.“, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 12415–124159 (siehe S. 35).
- [99] C. Zhang, R. P. Lively, K. Zhang, J. R. Johnson, O. Karvan, W. J. Koros, „Unexpected Molecular Sieving Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-8“, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 2130–2134 (siehe S. 37, 38, 134).
- [100] C. Ainsworth, R. G. Jones, „1,2,4-Triazole Analogs of Histamine“, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *4915*, 4915–4918 (siehe S. 37, 42–44, 136).
- [101] C. Ainsworth, R. G. Jones, „1,2,4-Triazole-3-alanin“, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1538–1540 (siehe S. 37, 42–44, 136).
- [102] J.-P. Zhang, A.-X. Zhu, R.-B. Lin, X.-L. Qi, X.-M. Chen, „Pore surface tailored SOD-type metal-organic zeolites.“, *Advanced materials (Deerfield Beach Fla.)* **2011**, *23*, 1268–1271 (siehe S. 37, 42, 47, 48, 51, 137).
- [103] J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, „Controlling Zeolitic Imidazolate Framework Nano- and Microcrystal Formation: Insight into Crystal Growth by Time-Resolved In Situ Static Light Scattering“, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 2130–2141 (siehe S. 38, 39, 135).
- [104] I. Senkowska, S. Kaskel, „Ultrahigh porosity in mesoporous MOFs: promises and limitations.“, *Chemical communications (Cambridge England)* **2014**, *50*, 7089–7098 (siehe S. 39).
- [105] T. Düren, F. Millange, G. Férey, K. S. Walton, R. Q. Snurr, „Calculating Geometric Surface Areas as a Characterization Tool for Metal-Organic Frameworks“, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 15350–15356 (siehe S. 39).
- [106] F. Dreisbach, R. Seif A.H., H. Lösch, „Messmethoden für Gasphasen-Adsorptionsgleichgewichte“, *Chemie Ingenieur Technik* **2002**, *74*, 1353–1366 (siehe S. 39).
- [107] A.-X. Zhu, R.-B. Lin, X.-L. Qi, Y. Liu, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, „Zeolitic metal azolate frameworks (MAFs) from ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub> and monoalkyl-substituted imidazoles and 1,2,4-triazoles: Efficient syntheses and properties“, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *157*, 42–49 (siehe S. 42).

- [108] M. Schelhaas, H. Waldmann, „Schutzgruppenstrategien in der organischen Synthese“, *Angewandte Chemie* **1996**, *108*, 2192–2219 (siehe S. 50).
- [109] K. Jarowicki, P. Kocienski, „Protecting groups“, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 4005–4037 (siehe S. 50).
- [110] D. N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, „Rigid and Flexible: A Highly Porous Metal-Organic Framework with Unusual Guest- Dependent Dynamic Behavior“, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 5033–5036 (siehe S. 51).
- [111] H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, „Synthesis, X-ray crystal structures, and gas sorption properties of pillared square grid nets based on paddle-wheel motifs: implications for hydrogen storage in porous materials.“, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3521–3529 (siehe S. 51, 52, 136, 139).
- [112] P. Wollmann, M. Leistner, W. Grähler, O. Throl, F. Dreisbach, S. Kaskel, „Infrarorb: Optical detection of the heat of adsorption for high throughput adsorption screening of porous solids“, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *149*, 86–94 (siehe S. 58, 71).
- [113] P. Wollmann, M. Leistner, U. Stoeck, R. Grünker, K. Gedrich, N. Klein, O. Throl, W. Grähler, I. Senkovska, F. Dreisbach, S. Kaskel, „High-throughput screening: speeding up porous materials discovery.“, *Chemical communications (Cambridge England)* **2011**, *47*, 5151–5153 (siehe S. 58, 71).
- [114] J. U. Keller, R. Staudt, *Gas Adsorption Equilibria - Experimental Methods and Adsorption Isotherms*, Springer, **2004** (siehe S. 72, 79, 92).
- [115] I. Langmuir, „The Evaporation, Condensation and Reflection of Molecules and the Mechanism of Adsorption“, *Phys. Rev.* **1916**, *8*, 149–176 (siehe S. 73).
- [116] I. Langmuir, „The Adsorption of Gase on Plane Surface of Glas, Mica and Platinum.“, *Journal of the American Chemical Society* **1918**, *40*, 1361–1403 (siehe S. 73).
- [117] I. Langmuir, „Surface Chemistry.“, *Chemical Reviews* **1933**, *13*, 147–191 (siehe S. 73).
- [118] J. Möllmer, „Adsorption der reinen Gase Methan, Kohlendioxid und Stickstoff sowie deren Gemische an mikroporösen Koordinationspolymeren“, Dissertation, Universität Leipzig, **2012** (siehe S. 73, 104).
- [119] W. Kast, „Adsorption aus der Gasphase – Grundlagen und Verfahren“, *Chemie Ingenieur Technik* **1981**, *53*, 160–172 (siehe S. 73).
- [120] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, „Adsorption of Gases in Multimolecular Layers“, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309–319 (siehe S. 74).

- [121] K. S. W. Sing, D. H. Everett, H. R. A. W., L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, „Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)“, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57, 603–619 (siehe S. 75, 76).
- [122] R. Staudt, G. Sailer, M. Tomalla, J. U. Keller, „A Note on Gravimetric Measurements of Gas-Adsorption Equilibria“, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1993**, 97, 98–105 (siehe S. 79, 83, 89).
- [123] F. Dreisbach, R. Staudt, J. eller, „High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and their Binary and Ternary Mixtures on Activated Carbon“, *Adsorption* **1999**, 5, 215–227 (siehe S. 79, 104).
- [124] F. Dreisbach, H. W. Lösch, „Magnetic Suspension Balance For Simultaneous Measurement of a Sample and the Density of the Measuring Fluid“, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, 62, 515–521 (siehe S. 79, 89).
- [125] F. Dreisbach, H. Lösch, P. Harting, „Highest Pressure Adsorption Equilibria Data: Measurement with Magnetic Suspension Balance and Analysis with a New Adsorbent / Adsorbate-Volume“, *Adsorption* **2002**, 8, 95–109 (siehe S. 83).
- [126] C. Lösch-Will, „Entwicklung und Aufbau neuer Dichtemessapparaturen auf der Basis von Magnetschwebewaagen“, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, **2006**, S. 130 (siehe S. 86).
- [127] R. Span, E. W. Lemmon, J. R. T., W. Wagner, „A reference quality equation of state for nitrogen.“, *Proceedings des 13th Int. Symposium on Thermophysical Properties NIST Boulder Colorado USA 1997*, (Hrsg.: W. M. Haynes) (siehe S. 97).
- [128] R. Span, E. W. Lemmon, R. T. Jacobsen, W. Wagner, „A Reference Quality Equation of State for Nitrogen“, *International Journal of Thermophysics* **1998**, 19, 1121–1132 (siehe S. 97).
- [129] S. Beutekamp, „Adsorptionsgleichgewichte der reinen Gase Methan, Kohlendioxid, Stickstoff und deren binärer Gemische an verschiedenartigen porösen Stoffen“, Dissertation, Universität Leipzig, **2002** (siehe S. 104, 105).
- [130] J. Rother, „Systematische Untersuchung von festen und flüssigen Sorbentien für die Reinigung wasserstoffhaltiger und biogener Gase“, Diss., Ruhr-Universität Bochum, **2012** (siehe S. 104, 105).
- [131] R. E. Bazán, „Adsorptionsuntersuchungen von Methanaltigen Gasgemischen an Aktivkohle Norit R1“, phd-thesis, Universität Leipzig, **2010**, S. 167 (siehe S. 104).

- 
- [132] C. N. A. C. Corporation, Datenblatt NORIT<sup>®</sup> R1 EXTRA, Techn. Ber., NORIT<sup>®</sup> R1 EXTRA Standardtestverfahren (NSTM), 2007 (siehe S. 105).
- [133] R. Staudt, *persönliche Mitteilung* 2013-2014 (siehe S. 106).
- [134] P. Linstrom, W. E. Mallard, „NIST Standard Reference Database Number 69, 20899“, *NIST Chemistry WebBook National Institute of Standards and Technology Gaithersburg MD* 2005 (siehe S. 106).
- [135] E. C. Ihmels, E. W. Lemmon, J. Gmehling, „An equation of state and compressed liquid and supercritical densities for sulfur dioxide“, *Fluid Phase Equilibria* 2003, 207, 111–130 (siehe S. 106).
- [136] E. W. Lemmon, M. McLinden, D. Friend, „*Thermophysical Properties of Fluid Systems*“ in „*NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database, Number 69*“, (Hrsg.: P. Linstrom, W. G. Mallard), National Institute of Standards und Technology, Gaithersburg MD, 20899 (siehe S. 106, 107).
- [137] *Produktdatenblatt zu Schwefeldioxid 3.8*, Linde Gas, abgerufen am 26.01.2016, 20:30 (siehe S. 109).
- [138] *DIN 51 006: Thermische Analyse (TA) - Thermogravimetrie (TG) - Grundlagen*, Deutsche Industrienorm, 2005-07 (siehe S. 124).



## F. Publikationen

- [139] A. Polyzoidis, T. Altenburg, M. Schwarzer, S. Löbbecke, S. Kaskel, „Continuous microreactor synthesis of ZIF-8 with high space–time–yield and tunable particle size“, *Chemical Engineering Journal* **2016**, 283, 971–977 (siehe S. 12, 13).
- [140] M. Herrmann, P. B. Kempa, H. Fietzek, T. Altenburg, A. Polyzoidis, C. G. Piscopo, S. Löbbecke, „Characterization of Metal-Organic Frameworks Using X-ray Diffraction“, *Chemie Ingenieur Technik* **2016**, 88, 967–970 (siehe S. 14).
- [141] M. Rieger, T. Altenburg, M. Heil, F. Schnürer, H. Krause, „Metal Organic Framework as Selective Preconcentrator Material for Gas Phase Sensing“, *International MOF Symposium 2013 Proceedings to the conference Dresden* **2013** (siehe S. 33).
- [142] M. Rieger, M. Heil, T. Altenburg, J. Hürttlen, F. Schnürer, G. Bunte, H. Krause, „Metal Organic Framework as Selective Preconcentrator Material for Gas Phase Sensing“, *Future Security Representation of the State North Rhine-Westphalia Proceedings to the conference Berlin* **2013** (siehe S. 33).
- [143] T. Altenburg, A. Polyzoidis, M. Rieger, M. Schwarzer, M. Herrmann, S. Löbbecke, „Comparison of Different Synthesis Methods for ZIF-8“, *Deutsche Zeolith Tagung Proceedings to the 25th conference Hamburg* **2013** (siehe S. 38).
- [144] T. Altenburg, A. Penger, T. M. Klapötke, „Primary Nitramines Related to Nitroglycerine: 1-Nitramino-2,3-dinitroxypropane and 1,2,3-Trinitraminopropane“, *Central Eur. J. Energ. Mat.* **2009**, 6(3-4), 255–275.
- [145] T. Altenburg, A. Penger, J. Stierstorfer, T. Klapötke, „Two Outstanding Explosives Based On 1,2-Dinitroguanidine: Ammonium- dinitroguanidine and 1,7-Diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptane (Cover-paper)“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 463–471.
- [146] T. Altenburg, A. Penger, S. Scheutzow, T. M. Klapötke, „Metal Salts of *N,N'*-Dinitroguanidine as Colorants and IR Flares“, *New Trends in Research of Energetic Materials Proceedings to the 13th conference Pardubice* **2010**.

- [147] T. Altenburg, A. Penger, J. Stierstorfer, T. Klapötke, „Nitrogen-Rich Salts of *N,N'*-Dinitroguanidine as a new high energetic compound“, *New Trends in Research of Energetic Materials Proceedings to the 13th conference Pardubice* **2010**.
- [148] T. Altenburg, M. Rieger, A. Polyzoidis, M. Schwarzer, S. Löbbecke, „Upscaled Synthesis and Analytics of Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8“, *DECHEMA Process-Net Proceedings to the Temporärer Arbeitskreis MOF (TAK-MOF) Frankfurt* **2012**.
- [149] A. Penger, T. Altenburg, S. Scheutzow, L. Vejs, T. M. Klapötke, „Solid Nitroglycerine Analoga With Improved Energetic Properties“, *New Trends in Research of Energetic Materials Proceedings to the 12th conference Pardubice* **2009**.
- [150] A. Polyzoidis, T. Altenburg, C. Piscopo, M. Schwarzer, S. Löbbecke, „On the continuous production of ZIF-8 in microreactors and the deliberate control on its microscopic and macroscopic morphology“, *MOF2014 Proceedings to the 4th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds* **2014**.
- [151] A. Polyzoidis, T. Altenburg, M. Schwarzer, S. Löbbecke, „Synthesis of MOFs at technical scale applying batch and continuous processes“, *Deutsche Zeolith Tagung Proceedings to the 27th conference Oldenburg* **2015**.

# Danksagung

Mein größter Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff für die Betreuung meiner Arbeit, dass er mich dabei stets von Herzen unterstützt und immer ein offenes Ohr hat. Herrn Prof. Thomas M. Klapötke danke ich sehr herzlich für die Übernahme und Erstellung des Zweitgutachtens meiner Dissertation.

Ebenso herzlich danke ich Dr. Stefan Löbbcke vom Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT, dass er es mir ermöglicht hat, in seiner Gruppe zu arbeiten, die Gasspeicherung in MOFs zu untersuchen und hier meine Dissertation anzufertigen. Herrn Dr. Reiner Staudt danke ich für die immerwährende Unterstützung beim Aufbau und Inbetriebnahme der volumetrischen Anlage, sowie Alexander Kott für seine unermüdliche Ausdauer mit „seiner“ Anlage.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitarbeitern des ICT, die analytische Untersuchungen wie pXRD, IR, REM, PSD, TG-MS und EGA für mich durchgeführt haben. Ohne deren Unterstützung und Messzeiten wären viele Abbildungen, Spektren und Pattern nicht entstanden.

Der gesamten Arbeitsgruppe Mikroreaktionstechnik, sowie der Abteilung EM danke ich für die herzliche Aufnahme und die großartige Unterstützung bei diversen Fragestellungen. Im Einzelnen, in loser Reihenfolge und ohne Anspruch auf Vollständigkeit sind dies: Max, Günter, Maud, Angelos, Tobias, Wenka, Giancarlo, Michael, Dule, Alex M., Slobo, Michael H., Eric, Gunnar, die Ritter der Kaffeerrunde und Ellie für organisatorische Dinge. Max danke ich für die gemeinsame Zeit im Büro 80.334.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern, dass sie mich immer unterstützt haben, meinen Großeltern, meiner Schwester und ihrer Familie, sowie Maria und Ernst. Des Weiteren danke ich ebenfalls in loser Reihenfolge Martin, Ralf, Markus, Chris, Marc, Xaver, Alex sowie allen, die ich vergessen habe, für ihre moralische Unterstützung und ihren Rückhalt.

Von ganzem Herzen danke ich Phillip und Fiona, ich freue mich jeden Tag aufs neue, dass Ihr Teil meines Lebens seid. Danke!