

## Mikroporöse Materialien

# Strategien für die Wasserstoffspeicherung in metall-organischen Kompositgerüsten

Jesse L. C. Rowsell und Omar M. Yaghi\*

**Stichwörter:**

Adsorption · Metall-organische Gerüste · Mikroporöse Materialien · Organisch-anorganische Hybridmaterialien · Wasserstoff

**M**etall-organische Gerüste finden verstärkt Interesse als mögliche Materialien zur Wasserstoffspeicherung. Hintergrund dieser Forschungen sind die zahlreichen herausragenden Merkmale dieser Substanzen – wie hohe Porosität, reproduzierbare und einfache Synthesen, leichte Skalierbarkeit und die Möglichkeit zur gezielten chemischen Modifizierung zur Einstellung gewünschter Eigenschaften. Dieser Kurzaufsatz diskutiert Strategien zur Verbesserung der Wasserstoffaufnahme durch metall-organische Gerüste. Die Ansätze umfassen die Optimierung der Porengröße und Adsorptionsenergien durch Modifizierung von Linkern, durch Imprägnierung und Catenierung sowie durch den Einbau von koordinativ ungesättigten Metallzentren und Leichtmetallen.

## 1. Einleitung

Die US-amerikanische Wasserstoff-Initiative<sup>[1]</sup> hat weltweite Forschungsaktivitäten im industriellen und universitären Bereich angestoßen,<sup>[2]</sup> und erste Erfolge sind bereits zu verzeichnen. Insbesondere wurde offenkundig, zu welchem Ausmaß die gegenwärtigen Technologien der Weiterentwicklung bedürfen, um den Einsatz von Wasserstoff als Energieträger zu realisieren.<sup>[3]</sup> Als mit die wichtigste Anforderung für eine Nutzbarmachung von Wasserstoff wird die sichere und effiziente Speicherung dieses flüchtigen Brennstoffes genannt, und ein Durchbruch in diesem Bereich würde entscheidende Impulse zur Bewältigung der übrigen Herausforderungen geben. Mehrere Übersichtsartikel zum Einsatz von Wasserstoff als Brennstoff und zur Wasserstoffspeicherung in diversen Medien sind erschienen, von denen viele im Folgenden zitiert sind. In diesem Kurzaufsatz beschränken wir uns auf eine kurze Diskussion der Anforderungen an Speicher-materialien für Wasserstoff und fassen den gegenwärtigen Stand der Technik bei bereits eingeführten Methoden zu-

sammen. Ansonsten konzentrieren wir uns auf die Anwendung metall-organischer Gerüste (MOFs) als neuartige Wasserstoffspeichermaterialien.

## 2. Anforderungen an Wasserstoffspeichermaterialien

Vordergründiges Ziel der Forschungen zur Wasserstoffspeicherung ist ein bordeigener Einsatz in Transportmitteln. Die Gründe liegen auf der Hand: Erstens ist der Transportsektor der größte Rohölverbraucher und damit auch mit der größte Verursacher von Luftschadstoffen wie Kohlenstoff- oder Stickstoffoxiden. Zweitens sind die technischen und wirtschaftlichen Anforderungen an eine bordeigene Wasserstoffspeicherung weitaus höher einzuschätzen als die Anforderungen an eine stationäre Speicherung. Den derzeitigen Zielvorgaben des US-Ministeriums für Energie (DOE) liegt das Konzept zugrunde, dass Fahrzeuge auf dem heutigen Stand der Technik einmal durch effizientere Brennstoffzellen angetrieben werden. So ausgerüstete Fahrzeuge sollten eine ähnliche Reichweite haben (480 km oder 300 Meilen), bei Umgebungsbedingungen funktionieren und schnell und sicher aufzutanken sein. Da Wasserstoff fast die dreifache gravimetrische Energiedichte wie Benzin hat und Brennstoffzellen den Erwartungen zufolge mindestens doppelt so effizient wie Verbrennungsmotoren arbeiten, müssten nur 5–10 kg Wasserstoff gespeichert werden (für Personenwagen

[\*] J. L. C. Rowsell, Prof. Dr. O. M. Yaghi  
Materials Design and Discovery Group  
Department of Chemistry  
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)  
Fax: (+1) 734-615-9751  
E-mail: oyaghi@umich.edu

würden ca. 4 kg oder weniger ausreichen<sup>[4]</sup>). Die Vorgaben für 2010 an die Energiedichte eines Wasserstoffspeichersystems (einschließlich Behälter und notwendiger Komponenten) betragen  $7.2 \text{ MJ kg}^{-1}$  und  $5.4 \text{ MJ L}^{-1}$  oder umgerechnet  $6.0 \text{ Gew.-%}$  und  $45 \text{ kg(H}_2\text{) m}^{-3}$ .<sup>[3]</sup> Die Ziele für 2015 sind noch anspruchsvoller mit  $9.0 \text{ Gew.-%}$  und  $81 \text{ kg(H}_2\text{) m}^{-3}$ , was den Erwartungen der Automobilindustrie nahekommmt.<sup>[5]</sup> Zu bedenken ist ferner, dass die Massendichte von elementarem Wasserstoff im flüssigen Zustand bei 20 K (1 atm) nur  $70.8 \text{ kg m}^{-3}$  beträgt und 5 kg Wasserstoff bei Umgebungsbedingungen ein Volumen von  $56 \text{ m}^3$  einnehmen.

### 3. Gegenwärtige Speichertechniken

Die am weitesten entwickelten Verfahren zur Wasserstoffspeicherung, die von mehreren Automobilherstellern derzeit in Demonstrationsfahrzeugen genutzt werden, verwenden komprimiertes Wasserstoffgas und kryogen gespeicherten flüssigen Wasserstoff. Eine Systemanalyse zeigt, dass diese aus technischer Sicht die Vorgaben der DOE 2010 erfüllen, weiter in die Zukunft reichenden Vorgaben aber wahrscheinlich nicht genügen werden.<sup>[6]</sup> In jedem Fall trägt der Sicherheitsbehälter mit mindestens 90% zur Gesamtmasse des Systems bei, und es gibt noch Raum für Verbesserungen hinsichtlich des maximal standzuhaltenden Druckes (ein möglicher Betrieb bei 825 bar wurde jetzt demonstriert<sup>[7]</sup>) und der Minimierung des Abdampfverlustes bei kryogenen Systemen.<sup>[8]</sup> Ein erheblicher Nachteil der kryogenen Speicherung ist die zur Kondensation notwendige hohe Energieaufnahme, die ungefähr 40–50% des unteren Heizwertes des Brennstoffs entspricht.

Naheliegenderweise wurde versucht, auf chemischem Wege zu einem Durchbruch in der Speichereffizienz zu gelangen.<sup>[9]</sup> Um insbesondere den Vorgang der Metallversprödung nach interstitieller Wasserstoffadsorption zu verstehen, wurden feste Metallhydride viele Jahre untersucht.<sup>[10]</sup> Molekularer Wasserstoff kann nach Adsorption an eine Oberfläche in Atome dissoziieren, die eine feste Lösung einer Hydridphase im Metall, in der Legierung oder in der intermetallischen Phase bilden. Die Wasserstoffaufnahme setzt sich bei nahezu konstantem Druck fort, bis die reine Hydridphase gebildet ist, die volumetrische Dichten von  $150 \text{ kg(H}_2\text{) m}^{-3}$  ( $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ ) einnimmt.<sup>[4]</sup> Dieser Vorgang ist in

günstigen Fällen reversibel und kann bei gewünschten Drücken (1–10 bar) im Kreislauf geführt werden. Bei Materialien mit praktikablen Wasserstoffkapazitäten erfordert die Desorption jedoch gewöhnlich höhere Temperaturen als vorgesehen. Die Beschleunigung der Aufnahme und Freisetzung von Wasserstoff bei gleichbleibend möglicher Kreislaufführung ist derzeit ein Hauptthema der Materialforschung. Zu den Nachteilen solcher Materialien gehören ihr hoher Preis, ihre Anfälligkeit gegen Verunreinigungen und ihre geringe reversible gravimetrische Kapazität (typischerweise weniger als 3 Gew.-%).

Um einige dieser Probleme zu umgehen, wurden chemische Hydride wie  $\text{NaAlH}_4$  untersucht (auch bezeichnet als komplexe oder kovalente Hydride), die nach Dotierung mit einem Katalysator in der Lage sind, reversibel Wasserstoff im Kreislauf zu führen.<sup>[11]</sup> Mit einer reversiblen Wasserstoffaufnahme von 4.5 Gew.-% wurde  $\text{NaAlH}_4$  von der DOE als vielversprechend eingestuft.<sup>[3]</sup> Andere Alane und Borhydride von Elementen der Gruppen 1, 2 und 13 haben hohe gravimetrische Kapazitäten ( $> 7 \text{ Gew.-%}$ ), inwiefern diese Materialien reversibel arbeiten, muss aber noch erforscht werden. Eine andere Möglichkeit zur Freisetzung von Wasserstoff ist die Hydrolyse von Alkalimetallen und ihren Hydriden, dieses Verfahren erfordert jedoch ein externes Recycling der Zersetzungsprodukte.<sup>[3,12]</sup> Für die meisten dieser chemischen Methoden steht der Nachweis ihrer physikalischen und wirtschaftlichen Realisierbarkeit noch aus.

Am schnellsten lässt sich ein Speicher mit Wasserstoff be- und entladen, wenn dessen molekulare Identität beibehalten wird. Um die mechanischen Anforderungen an die Druckbehälter möglichst gering zu halten, wurden hochporöse Materialien auf ihre Fähigkeit untersucht, molekularen Wasserstoff zu physisorbieren. Auf diese Weise kann es gelingen, größere Mengen Brennstoff in einem relativ kleinen Volumen einzuschließen. Untersucht wurden vor allem Kohlenstoffmaterialien wegen ihrer geringen Dichte, hohen Oberfläche, chemischen Stabilität und Toleranz gegen einen breiten Bereich von Verfahrensbedingungen. Allerdings kam es zu Kontroversen bezüglich der maximalen Aufnahmekapazität. Seit der erstmaligen Beobachtung der Wasserstoffadsorption in Kohlenstoff-Nanoröhren<sup>[13]</sup> wurden drastisch abweichende Aufnahmekapazitäten veröffentlicht, die von vernachlässigbaren bis zu fantastisch hohe Werten reichten. Besser übereinstimmende Ergebnisse wurden kürzlich durch Arbeits-



Omar M. Yaghi wurde 1965 in Amman, Jordanien, geboren. Er erwarb seinen BS in Chemie an der State University of New York-Albany (1985) und promovierte an der University of Illinois-Urbana (1990) bei Prof. Walter Klemperer. Nach einem Postdoc-Aufenthalt in Harvard bei Prof. Richard Holm (1990–1992) schloss er sich der chemischen Fakultät der Arizona State University an. 1999 wurde er auf eine Chemieprofessur an die University of Michigan berufen, wo er zurzeit den Robert W. Parry Collegiate Chair innehat. Seine Forschungen betreffen die retikuläre Synthese diskreter Polyeder und großer Gerüststrukturen aus organisch-anorganischen Baueinheiten.



Jesse Rowsell wurde in Black River-Matthewson, Ontario, geboren. Er studierte Chemie an der University of Waterloo in Kanada, wo er seinen BSc mit Forschungsprojekten zu reversiblen Lithiumionenbatterien, zur Aluminiumhydrolyse und zu atmosphärischen Aerosolen erwarb. Mit Stipendien der NSERC und der Link Foundation führt er an der University of Michigan seine Untersuchungen zur Struktur und den physikalischen Eigenschaften von Festkörpern fort. Für seine Leistungen in der Forschung und Lehre wurde er mehrfach ausgezeichnet.

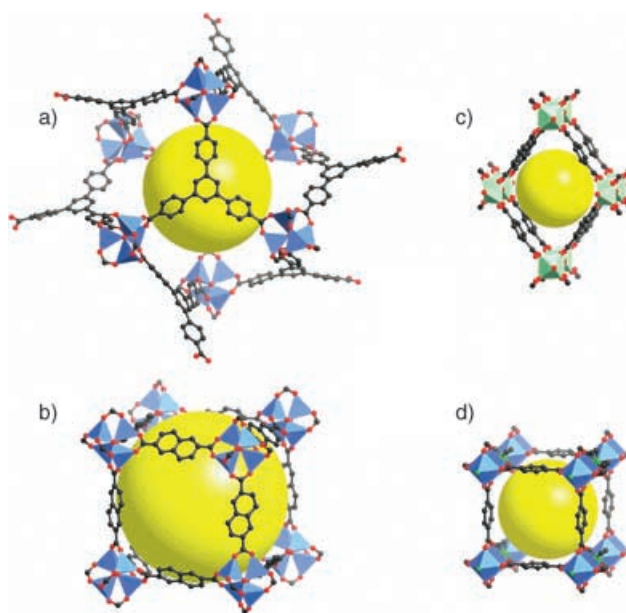
gruppen erzielt, die viele Varianten der Probenpräparation, -morphologie und -aktivierung in einer einzigen Studie untersuchten. Leider zeigten sich hierbei nur Adsorptionskapazitäten von etwa 5 % bei 77 K und unter 1 % bei Raumtemperatur unter hohem Druck.<sup>[14]</sup> Um das Adsorptionsverhalten zu erklären, wurde die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Kohlenstoffmaterialien unterschiedlicher Geometrien und Skalierungen modelliert, und man gelangte zu der Schlussfolgerung, dass diese Materialklasse generell nur wenige Gew.-% Wasserstoff speichern kann.<sup>[15]</sup> Allerdings berichtete eine neuere Studie über eine Morphologie mit verbesserter Wasserstoffaufnahme.<sup>[16]</sup>

Aus den Forschungen zur Wasserstoffaufnahme durch Kohlenstoffmaterialien kristallisierten sich einige entscheidende Aspekte heraus: Es wichtig, dass 1) Proben und Messungen durch unabhängige Forschergruppen reproduziert werden, 2) Standardproben zur Instrumentenkalibrierung eingeführt werden (insbesondere für gravimetrische Methoden, bei denen die Kontaminierung des Adsorbats ein erhebliches Problem ist) und 3) theoretische Studien durchgeführt werden, um Details des Aufnahmemechanismus aufzuklären. Diese drei Punkte sollten bei zukünftigen Untersuchungen neuartiger Adsorbentien berücksichtigt werden. Ein weiteres Fazit dieser Forschungen ist, dass ein Durchbruch bei Wasserstoffspeichermaterialien noch auf sich warten lässt.

#### 4. Kristalline metall-organische Gerüste als neue Materialien zur Wasserstoffspeicherung

Metall-organische Gerüste (MOFs) sind kristalline Feststoffe, in denen Metallionen oder Cluster über molekulare Brücken verbunden sind.<sup>[17]</sup> Solchermaßen können sie prinzipiell die Eigenschaften ihrer Synthesebausteine adaptieren, z. B. geometrische Starrheit, chemische Funktionalisierung oder Chiralität. MOFs können einfach und in hohen Ausbeuten synthetisiert und skaliert werden; durch geschickten Einsatz der Synthesebausteine lässt sich die Produktbildung zu einem gewissen Grad gezielt steuern, um aus einem großen Reservoir von potenziell zugänglichen MOFs ein Material mit gewünschten Eigenschaften zu selektieren.

Bei Anwendung molekularer statt einatomiger Brücken erhält man als ein einfaches Resultat größere Abstände zwischen den Metallzentren, wodurch relativ große Hohlräume erzeugt werden können (Abbildung 1). Die Analyse der geometrischen Anforderungen an ein Zielgerüst sowie das Design und die Synthese des Gerüsts wurden als „retikuläre Synthese“ bezeichnet. Ein solcher gezielter Entwurf setzt sowohl die Kenntnis der lokalen Koordinationsmuster des Metalls und der organischen Einheiten als auch Vorkenntnisse darüber voraus, welche neuen Topologien diese Bausteine annehmen werden.<sup>[18]</sup> Grundlage für ein systematisches Vorgehen beim Aufbau von MOFs sind die in hohen Auflösungen verfügbaren Röntgenkristallstrukturen dieser Materialien. Im Allgemeinen werden MOFs durch solvothermale Eintopfsynthesen unter milden Bedingungen hergestellt. Die Reinheit der kristallinen Fraktion, die oft 100 % der Probe entspricht, wird gewöhnlich durch Röntgenpulverdiffrakto-



**Abbildung 1.** Beispiele von metall-organischen Gerüsten (MOFs), die auf ihre Wasserstoffadsorption untersucht wurden: a) MOF-177,  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2$  (btb = Benzol-1,3,5-tribenzolat), b) IRMOF-8,  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{ndc})_3$  (ndc = Naphthalin-2,6-dicarboxylat), c) MIL-53,  $\text{M}(\text{OH})(\text{bdc})$  ( $\text{M} = \text{Al}^{3+}$  oder  $\text{Cr}^{3+}$ ), d)  $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$  (dabco = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan). Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Poren in den evakuierten kristallinen Gerüsten sind durch gelbe Kugeln dargestellt, die die Van-der-Waals-Radien der Gerüstatome betreffen (C schwarz, N grün, O rot, Zn blaue Polyeder, M grüne Oktaeder).

metrie festgestellt. Eine reproduzierbare Synthese bei hoher Reinheit ist für die Aufstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen entscheidend – ein Aspekt, der in Studien von Wasserstoffspeichermaterialien immer wieder zutage tritt.

Nach einer Solvothermalsynthese sind die Hohlräume innerhalb der frisch bereiteten MOFs mit Solvensmolekülen gefüllt. In vielen Fällen gelingt es, die Gastmoleküle unter Beibehaltung der Stabilität zu entfernen und so ein Material mit permanenter Porosität zu erhalten. Der Nachweis gelingt am zweckmäßigsten durch Messung der Gasadsorptionsisothermen, typischerweise mit Distickstoff an dessen normalem Siedepunkt. Mit Hohlräumen von weniger als 2 nm Größe und Isothermen vom Typ I sind alle bis heute bekannten MOFs per IUPAC-Definition mikroporös.<sup>[19]</sup> Zum Vergleich der Porosität werden aus den Gasadsorptionsisothermen gewöhnlich zwei Werte berechnet: die Oberflächengröße und das Porenvolumen. Isothermen vom Typ I lassen sich häufig durch das Langmuir-Modell beschreiben, das die Bildung einer homogenen Monolage des Adsorbats an den Wänden des Adsorbens annimmt. Eine Erweiterung dieses Modells zur Beschreibung mehrlageriger Adsorptionen führte zur Anwendung der Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Gleichung, mit der sich angeben lässt, wann die vollständige Bedeckung mit einer Monolage erreicht ist. In beiden Fällen wird die effektive Oberfläche als Produkt aus der experimentell bestimmten Monolagenaufnahme und einem allgemein akzeptierten Wert der pro Adsorbatmolekül eingenom-

menen Fläche berechnet. Diese Modelle ermöglichen einfache Vergleiche von mikroporösen Materialien, die getroffenen Voraussetzungen sind aber nicht immer gültig, vor allem, da Porenfüllung die vorherrschende Art der Aufnahme ist. Falls eine mehrlagige Adsorption möglich ist (falls die Pore z. B. dreimal breiter als der Adsorbatdurchmesser ist) oder die Molekülfläche als zu groß angenommen wird (falls die  $N_2$ -Moleküle durch starke Quadrupol-Wechselwirkungen mit Oberflächenzentren ausgerichtet sind), so kann es sein, dass man die „wahre“ Oberfläche überschätzt. Sämtliche Gleichungen und Parameter, die zur Berechnung von Oberflächen herangezogen werden, sind vernünftigerweise zu veröffentlichen, um Vergleiche zu ermöglichen. Als ein ergänzender und vielleicht besserer Parameter zur Beschreibung der Materialporosität dient das Mikroporenvolumen, das meistens über das Dubinin-Radushkevich-Verfahren berechnet wird.<sup>[20]</sup>

Eine außergewöhnliche Eigenschaft der MOFs, die zu ihrer Untersuchung als Wasserstoffspeicher führte, sind die großen effektiven Oberflächen. Viele MOFs mit Oberflächen von mehr als  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  sind mittlerweile in der Literatur beschrieben – ein Wert, der denjenigen typischer Zeolithe übertrifft. Die für MOF-177 (Abbildung 1 a) bei 77 K gemessene  $N_2$ -Isotherme zeigt die höchste  $N_2$ -Aufnahme an, die je bei einem Material gemessen wurde. Aus der Messung folgt eine Monoschicht-Äquivalenzoberfläche von  $4500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,<sup>[21]</sup> und das Mikroporenvolumen berechnet sich zu  $0.69 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ . Laut Einkristallröntgendiffraktometrie enthält das Gerüst Hohlräume von 10.9 bis 11.8 Å Durchmesser, die in jeder Richtung durch Kanäle verbunden sind. Eine erste Untersuchung der Wasserstoffaufnahme durch MOF-177 bei 77 K ergab, dass bei 1 atm keine Sättigung eintritt und weniger Wasserstoff adsorbiert wird als durch andere Materialien mit kleineren Oberflächen.<sup>[22]</sup> Überkritischer Wasserstoff adsorbiert bei 77 K erwartungsgemäß schwächer als Distickstoff, sodass eine Füllung der Poren bei praktikablen Drücken nicht möglich ist. Daher müssen sowohl die Porengeometrie als auch die Oberflächenstruktur optimiert werden, um die Aufnahmekapazität dieses und ähnlicher Materialien für Wasserstoff zu verbessern. In diesen Studien trat deutlich zutage, dass MOFs in weit vielfältigeren Erscheinungsformen auftreten als die nanostrukturierten Kohlenstoffe, die eine positive Korrelation zwischen Wasserstoffaufnahme und Oberflächengröße zeigen.<sup>[14c, 15a]</sup> Die chemischen Einheiten, aus denen die MOFs zusammengesetzt werden, sind mit sehr hoher Auflösung beschreibbar (durch Kristallographie), sodass gute Aussichten bestehen, die strukturellen Faktoren aufzuklären, die über die Adsorption von Wasserstoff den Ausschlag geben.

## 5. Strategien zur Wasserstoffadsorption in MOFs

In der ersten Veröffentlichung über die Wasserstoffaufnahme durch MOFs war gezeigt worden, dass durch Änderung des Linkers in isoretikulären Gerüsten die Aufnahmekapazität bis auf 2.0 Gew.-% in IRMOF-8 (Abbildung 1 b) bei 293 K und 10 bar gesteigert werden kann.<sup>[23]</sup> Eine Sättigung ist unter diesen Bedingungen nicht erreicht, und die

Adsorption kann durch Erhöhung des Drucks gesteigert werden. Aus experimentellen Gründen arbeitete man seither in den meisten Studien bei 77 K und Drücken bis zu 1 atm. In Untersuchungen an einer größeren Gruppe von  $Zn_4\text{O}$ -MOFs unter diesen Bedingungen wurde ebenfalls festgestellt, dass keine Sättigung vorlag.<sup>[22]</sup> Rechnungen ergaben, dass der Anteil des durch Wasserstoff besetzten Volumens relativ gering ist, d. h. nur ein kleiner Teil der Oberfläche von den Gastmolekülen eingenommen wird. Diese und andere Studien<sup>[24, 15a]</sup> verwiesen auf die Notwendigkeit von Forschungen zur Porengrößenoptimierung, um den Anteil an ungenutztem leerem Raum zu reduzieren, die volumetrische Kapazität zu erhöhen und die anziehenden Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen zu verstärken.

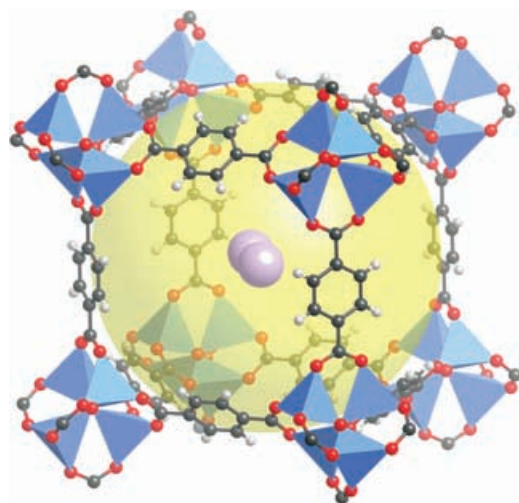
### 5.1. Hohe Porosität bei passender Porengröße

Die ideale Porengröße für eine maximale Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung ist gleich dem Durchmesser der Pore. In diesem Fall sind die Van-der-Waals-Kräfte auf das Adsorbat maximiert, und es herrschen ungeachtet der Geometrie optimale Wechselwirkungen mit allen umgebenden Adsorbenswänden. Bei Adsorbentien mit dicken oder dichten Wänden führt diese Situation jedoch zu geringen Aufnahmekapazitäten, wie es z. B. bei nanostrukturierten Kohlenstoffen mit schlitz- und zylinderförmigen Poren nachgewiesen wurde.<sup>[15a]</sup> Vorteilhafter ist stattdessen eine einfache, gerüstähnliche Struktur.

Nach allgemeinen Erwägungen sollten die Wände eines Adsorbens aus leichten chemischen Elementen bestehen sowie möglichst dünn (eine Atomschicht, ähnlich Graphit) und hochgradig segmentiert sein. Eine einfache theoretische Betrachtung, die die Vorteile segmentierter Graphenschichten verdeutlicht, wurde kürzlich veröffentlicht.<sup>[21]</sup> Der Einschnittvorgang, der Gruppen von aromatischen Ringen voneinander isoliert, vergrößert die Oberfläche, indem mehr Kanten offengelegt werden. Die Aufgabe besteht darin, diese isolierten Einheiten zu separieren (wie es bei der retikulären Synthese von MOFs bereits realisiert wurde). Zu den organischen Einheiten, die isolierte Graphensegmente verkörpern, zählen Phenylen, Terphenylen und Benzol-1,3,5-triphenylen. Diese Einheiten können zu Gerüsten vernetzt („retikuliert“) werden, indem man sie durch Funktionalisierung ihrer Endgruppen mit koordinierenden Gruppen voneinander separiert und mit Metallionen oder Clustern verknüpft (Abbildung 1). Dieses Vorgehen ist eine gute Alternative zur oben beschriebenen, zuerst angewandten Methode zur Erzeugung von Porosität in diesen Feststoffen.

Viele der bislang beschriebenen MOFs weisen Abstände zwischen ihren Wandflächen oder Verknüpfungspunkten auf, die für eine effektive Adsorption von Wasserstoff zu groß sind. Beispielsweise beschreiben die Phenylenflächen in MOF-5 (Abbildung 2) eine nahezu kugelförmige Pore mit einem Durchmesser von 15 Å, was den kinetischen Durchmesser von  $H_2$  (2.89 Å) weit übersteigt.<sup>[25]</sup> Auch bei vollständiger Bedeckung mit einer Monolage verbliebe ein ungenutztes Leervolumen im Zentrum dieser Poren, wodurch sich die volumetrische Packungsdichte vermindert.





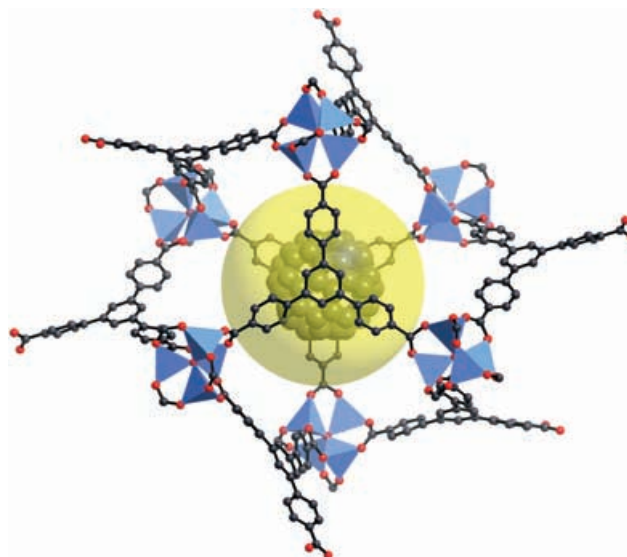
**Abbildung 2.** Die zentrale Pore (gelbe Kugel) in MOF-5 ist mit 15.2 Å Durchmesser sehr viel größer als das Wasserstoffmolekül (lila) mit einem kinetischen Durchmesser von 2.89 Å (hier gezeigt mit einem Van-der-Waals-Atomradius von 1.2 Å). C schwarz, H weiß, O rot, Zn blaue Tetraeder.

Um die Vorgaben an eine technische Wasserstoffspeicherung zu erfüllen, ist es letztlich erforderlich, dass die Dichte des adsorbierten Wasserstoffs die des flüssigen Zustandes übertrifft. Eine Möglichkeit hierzu besteht im Aufbau kleinerer Poren, z.B. durch kürzere Linker oder durch Erforschung neuer Topologien. Um etwa ein zu MOF-5 analoges Gerüst mit kleineren Poren zu stabilisieren, benötigt man ein starres, lineares Dicarboxylat wie Acetylendicarboxylat. Der Aufbau einer solchen Struktur ist sicher ein lohnendes Ziel künftiger Synthesen, allerdings sollte man auch andere als einfache kubische Topologien in Betracht ziehen. Durch einfache Verzerrung des primitiven kubischen Gitters – z.B. durch Scherung entlang der Flächen- oder Körperdiagonalen – werden die Poren elliptisch, und ihre kürzeste Ausdehnung wird verkleinert. Eine Unzahl von Strukturen mit relativ kleinen Poren und vielfältigen Topologien wurde beschrieben, deren Wasserstoffadsorption zu untersuchen wäre. MOFs mit verengten Poren können einerseits zwar kleinere gravimetrische Kapazitäten aufweisen, andererseits sollten die volumetrischen Kapazitäten aber steigen.<sup>[24]</sup> Weiterhin könnten MOFs mit sehr kurzen Linkern, die aufgrund ihrer Stickstoffadsorption als nicht porös erscheinen, sehr kleine Öffnungen haben, die für N<sub>2</sub> undurchlässig, aber für H<sub>2</sub> durchlässig sind.<sup>[26]</sup> Aus Sicht der Materialentwicklung ist immer zu bedenken, dass die gravimetrische Wasserstoffaufnahmekapazität mit steigender Dichte des Gerüsts abnimmt und daher ein Kompromiss gefunden werden muss.

### 5.2. Imprägnierung

Ein anderer Ansatz zur Optimierung der Porengröße und volumetrischen Wasserstoffdichte besteht darin, eine weitere Adsorbatoberfläche innerhalb großporiger MOFs einzuführen. Dies kann entweder durch Imprägnierung mit einer nichtflüchtigen Gastspezies oder durch Catenierung mit

einem identischen Gerüst erfolgen. So wurde gezeigt, dass große Moleküle wie C<sub>60</sub> und Reichardt-Farbstoff aus der gelösten Phase heraus in MOF-177 eingeschlossen werden.<sup>[21]</sup> Solche Gastmoleküle reduzieren nicht nur den freien Durchmesser der Poren, sondern können darüber hinaus zusätzliche adsorptive Zentren bereitstellen (Abbildung 3). Die Imprä-



**Abbildung 3.** Die zentrale Pore (gelbe Kugel) in MOF-177 ist mit 11.8 Å Durchmesser groß genug, um C<sub>60</sub>-Moleküle einzuschließen, die weitere Oberflächenzentren zur Physisorption von H<sub>2</sub> zur Verfügung stellen.

gnierung mit einer reaktiven Spezies würde zudem die stärker attraktiven Zentren liefern, die letztlich nötig sind, um die Wasserstoffaufnahme bei Raumtemperatur zu verbessern. Erwartungsgemäß gibt es einen bestimmten Dotierungsgrad, bei dessen Erreichen die zusätzliche Masse der Gastspezies nicht durch weitere Wasserstoffaufnahme kompensiert wird. Auch sollte die Gastspezies die auf dem Gerüst vorhandenen adsorptiven Stellen nicht blockieren und stattdessen die Pore bei minimalen Gerüstkontakten überspannen, dabei aber trotzdem gut verankert sein oder einen sehr niedrigen Dampfdruck haben, um zu verhindern, dass sie zusammen mit dem Wasserstoff desorbiert. Aus diesen Überlegungen folgt, dass sich leichtgewichtige, reaktive, zugleich aber große und dünne Moleküle und Komplexe als Gastmaterialien anbieten. Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen imprägnierter MOFs sind bislang weitgehend unerforscht.

### 5.3. Catenierung

Die Gerüstcatenierung wird seit langem als eine Methode in der MOF-Forschung untersucht. Ein Verwachsen zweier oder mehrerer Gerüsteinheiten ist bei vielen hochsymmetrischen Topologien möglich und wird besonders häufig bei Materialien mit langen Linkern beobachtet. Die Catenierung kann in Form einer Durchdringung auftreten (bei der die Gerüste maximal gegeneinander versetzt sind) oder in Form einer Verflechtung (bei der die Versetzung minimal ist und

viele enge Kontakte bestehen).<sup>[27]</sup> Das unmittelbare Resultat einer Catenierung ist die Verkleinerung des freien Porendurchmessers (Abbildung 4a–c), wodurch sich eine brauchbare Strategie zur Verbesserung der Wasserstoffaufnahme ableitet. Tatsächlich zeigte in einer Serie von  $\text{Zn}_4\text{O}$ -Carboxylaten das verflochtene Material IRMOF-11 die größte Wasserstoffaufnahmekapazität bei 77 K.<sup>[22]</sup> Kürzlich wurde außerdem berichtet, dass vierfach catenierete IRMOF-Materialien ca. 1 Gew.-% Wasserstoff bei Raumtemperatur und 48 bar adsorbieren.<sup>[28]</sup>

Um die exponierten Oberflächen catenierter Gerüste zu vergrößern, bietet sich eine Durchdringung anstatt einer Verflechtung an. Eine Verflechtung bewirkt eine Verstärkung der Gerüste und geht mit einer höheren Starrheit und Stabilität in Abwesenheit von Gastmolekülen einher. Im Endeffekt handelt es sich um eine Verdickung der Wände; dabei wird die Zahl der dem Porenvolumen exponierten Gerüstatoome und damit der Adsorptionsstellen vermindert. Eine Durchdringung hingegen verringert die Porengröße, ohne die adsorptiven Zentren zu blockieren, und führt außerdem in den meisten Fällen zu stärker verschachtelten Höhlungen. Bei überkritischem Wasserstoff hat dies erwartungsgemäß keine merklichen Auswirkungen auf die Diffusionsgeschwindigkeit durch den Feststoff, solange die Öffnungen nicht auf die Größe des kinetischen Durchmessers von  $\text{H}_2$  verengt sind.

Durchdringungsgerüste haben zwar offenkundige Vorteile gegenüber verflochtenen Gerüsten, jedoch lässt sich diese Form der Catenierung im evakuierten Zustand wahrscheinlich nicht aufrechterhalten. Tatsächlich sind die meisten bekannten catenierten Gerüste vom verflochtenen Typ, während die Durchdringungsgerüste freie Solvensmoleküle in den Hohlräumen zwischen den einzelnen Gerüsten enthalten. Beispiele für letzteren Fall sind MOF-9<sup>[29]</sup> und IRMOF-15.<sup>[30]</sup>

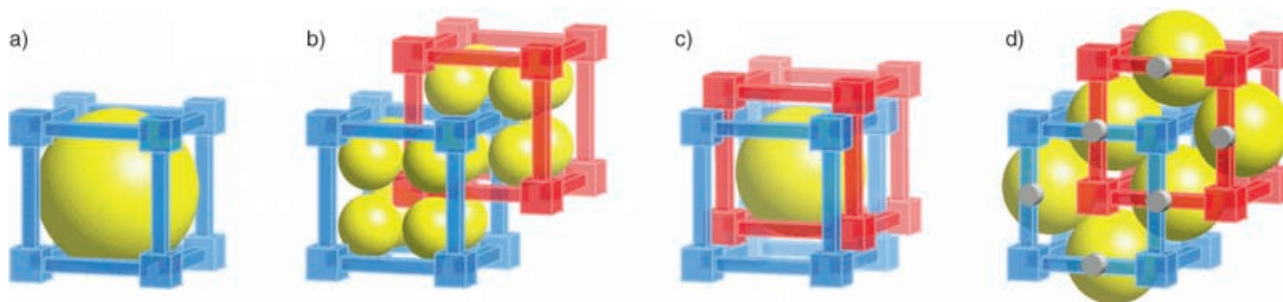
Es ist unvermeidbar, dass bei einem Evakuierungsprozess anziehende Wechselwirkungen zwischen catenierten Gerüsten auftreten und zu ihrer Verflechtung führen. Das Ausmaß der Verflechtung, d. h. der Anteil an Gerüstatoomen in engem Kontakt zueinander, könnte durch den Einbau bestimmter chemischer Gruppen, die lokal miteinander wechselwirken, minimiert werden. Durch den Einbau von wasserstoffbrü-

ckenbildenden Donor-Acceptor-Gruppen in den Mittelpunkten der Linker ließe sich z. B. erreichen, dass es lediglich an den Linkermittelpunkten zu lokalisierten, genau festgelegten Wechselwirkungen zwischen den Gerüsten kommt und ein weiter Abstand zwischen den sekundären Baugruppen (secondary building units, SBUs) aufrechterhalten bleibt (Abbildung 4d). Ein solches Vorgehen wäre vor allem in solchen Fällen optimal, in denen sich die primären Adsorptionszentren auf den SBUs befinden und eine völlige Verflechtung ihre Blockierung zur Folge hätte.

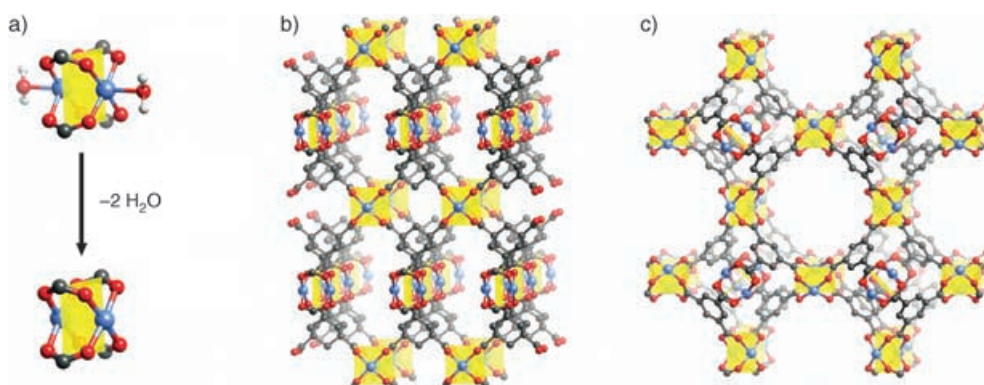
#### 5.4. Koordinativ ungesättigte Metallzentren

Interessante Perspektiven ergeben sich daraus, dass in einigen MOFs die sekundären Baugruppen koordinativ ungesättigt vorliegen. Beispiele umfassen Metallcluster mit zusätzlichen terminalen Liganden, bei denen es sich oft um Solvensmoleküle handelt, die durch Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen an das Metall koordiniert sind und bei Erwärmung als neutrale Gastspezies freigesetzt werden. Im günstigsten Fall wird der terminale Ligand ohne Beschädigung des Gerüsts entfernt und ein hin zum Leerraum gerichtetes Metallzentrum freigelegt. In der Praxis wurden typischerweise axiale Liganden eingesetzt, die an Metalle mit Jahn-Teller-Verzerrung, vor allem  $\text{Cu}^{2+}$ , koordiniert wurden.<sup>[31]</sup> Die Bindung des axialen Liganden ist durch Ligandenfeldeffekte ausreichend schwach, um dessen Freisetzung zu ermöglichen. Darüber hinaus ist die resultierende Geometrie (quadratisch-planar im Beispiel des dimeren  $\text{Cu}^{2+}$ -„Schaufelradkomplexes“ in Abbildung 5a) stabil und konsistent mit den Symmetrieanforderungen von Topologien, wie sie etwa MOF-11 und HKUST-1 einnehmen (Abbildung 5b, c). MOFs, die aus weniger starren Metallclustern bestehen oder aus Metallionen aufgebaut sind, denen die elektronischen Voraussetzungen fehlen, um ein koordinativ ungesättigtes Metallzentrum aufrechtzuerhalten, brechen häufig nach Verlust der terminalen Liganden zusammen, können sich dabei aber in eine neue Form mit permanenter Porosität umlagern.<sup>[32]</sup>

Eine weitere Strategie zum Aufbau von MOFs mit koordinativ ungesättigten Metallzentren besteht darin, die



**Abbildung 4.** a) Schema der Wiederholungseinheit eines kristallinen MOF mit sekundären Baugruppen (secondary building units, SBUs, Würfel) und Linkern (Stäbe). Die gelbe Kugel repräsentiert die innerhalb des Gerüsts festgelegte Pore. Zwei identische Gerüste können entweder durch Durchdringung (b) oder Verflechtung (c) cateniert werden, wobei die Ausdehnung der Pore in starkem bzw. geringem Ausmaß verringert wird. Eine Verflechtung kann die Starrheit des Materials durch wechselseitige Verstärkung erhöhen, allerdings geht dies mit dickeren Wänden und einer Blockierung möglicher Adsorptionszentren einher. d) Eine andere Art der Catenierung besteht darin, die engen Kontakte zwischen den Gerüsten auf die Mittelpunkte der Linker zu beschränken (graue Scheiben). Die Porendimensionen werden beträchtlich verkleinert, während ein großer Anteil der Gerüstatoome, einschließlich der SBUs, nach wie vor offenliegt.



**Abbildung 5.** a) Der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Carboxylat-„Schaufelradcluster“ wird als quadratische SBU in einigen vernetzten MOFs eingesetzt. Axiale Liganden wie Wasser (hier gezeigt) können ohne Umlagerung des Clusters und ohne Zusammenbruch der Gerüste z. B. aus MOF-11 (b) und HKUST-1 (c) entfernt werden; es entstehen Materialien mit permanenter Porosität und einer periodischen Anordnung offener Metallzentren. C schwarz, H weiß, O rot, Cu blau.

Metallzentren in den Linker einzubetten. In einem Beispiel wurde der äquatoriale Chelatligand *N,N'*-Phenylbis(salicylideneimin)dicarboxylat mit einem Metallion komplexiert und zum Aufbau eines Gerüsts verwendet, das zu MOF-69<sup>[33]</sup> isoretikulär ist.<sup>[34]</sup> Nach Aufbau des Gerüsts sollte es möglich sein, die axial am Metall koordinierten Solvensmoleküle zu entfernen, da das Metall keine Hauptkomponente des Gerüsts ist.

Zum Aufbau von porösen Materialien mit koordinativ ungesättigten Metallzentren wurden bislang lediglich zweiwertige Kationen herangezogen, die vermutlich zu elektronenarm sind, um Metallhydride oder Wasserstoff- $\sigma$ -Komplexe zu bilden. Die Bildung eines koordinativ ungesättigten Zentrums durch Verlust eines terminalen Liganden könnte jedoch zu einer stärkeren Physisorption führen und geht mit einer Abnahme der Gerüstichte einher. Hinweise auf die festere Bindung von  $\text{H}_2$  an koordinativ ungesättigte  $\text{Ni}^{2+}$ -Zentren wurden kürzlich für ein Phosphat mit offener Gerüststruktur vorgelegt.<sup>[35]</sup> Es ist vorstellbar, andere koordinativ ungesättigte Metalle heranzuziehen, die in der Lage sind, reversibel Wasserstoff zu chemisorbieren. Solche Materialien bieten vielversprechende Perspektiven für zukünftige Forschungen.

### 5.5. MOFs mit Leichtmetallen

Bei der Entwicklung von MOFs ist eine Verringerung der Gerüstichte anzustreben, um die gravimetrische Wasserkapazität zu steigern. Der Fokus richtet sich dementsprechend auf MOFs aus Leichtmetallkationen wie  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ . Während die einwertigen Kationen wahrscheinlich zu hydrolyseempfindlichen Gerüsten führen, sollte das hohe Polarisationsvermögen von  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  relativ feste Koordinationsbindungen ermöglichen. Bekannte Merkmale von  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  sind ihre Oxophilie und ihre bevorzugte oktaedrische Koordination; um die Bildung dichter Oxid/Hydroxid-Phasen zu vermeiden, müssen vermutlich neuartige Solvenssysteme angewandt werden.

Das bislang einzige aluminiumorganische Gerüst wurde hydrothermal durch Einsatz von Fluorid als Mineralisator

hergestellt. Das Aluminiumhydroxidterephthalat MIL-53 (Abbildung 1c) hat eine Aufnahmekapazität von 3.8 Gew.-% bei 77 K und 16 bar, zeigt aber eine ungewöhnlich starke Hysterese bei der Desorption.<sup>[36]</sup>

Sehr selten sind ferner magnesiumorganische Gerüste, wobei es generell nur wenige Studien zu MOFs von Erdalkalimetallen gibt<sup>[37]</sup> und keines der untersuchten Materialien eine permanente Porosität zeigte.

### 5.6. Funktionalisierte Linker, Adsorptionszentren an SBUs und die Energetik der Physisorption

Das Vorhaben, MOFs mit verengten Poren herzustellen, resultiert aus der Notwendigkeit, hohe Adsorptionswärmen für die Wasserstoffadsorption in den Wirtmaterialien zu erzielen. Idealerweise sollten Wasserstoffspeichermaterialien möglichst große gravimetrische wie auch volumetrische Kapazitäten bei Umgebungstemperatur aufweisen und außerdem eine schnelle Gas-Aufnahme und -Freisetzung ermöglichen. Da die der Physisorption zugrunde liegenden Van-der-Waals-Kräfte schwach sind, wird die Wasserkapazität auch bei Materialien mit großer Oberfläche bei Raumtemperatur klein. Um hohe Kapazitäten bei Umgebungstemperatur aufrechtzuerhalten, wurde eine Wechselwirkungsenergie von ca.  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  für poröse Materialien empfohlen. Umfangreiche theoretische wie auch experimentelle Arbeiten beschäftigten sich mit der Abschätzung der Wechselwirkungsenergie von Wasserstoff mit nanostrukturierten Kohlenstoffen. Dieser Wert beträgt ca.  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , wie aus Berechnungen der Gasphasenwechselwirkung von  $\text{H}_2$  mit substituierten und expandierten Arenen<sup>[38]</sup> sowie aus temperaturabhängigen Untersuchungen der Adsorption an Kohlenstoffe<sup>[14a,d]</sup> gefolgert wurde. Experimente zur Wasserstoffdesorption von Aktivkohlen bei erhöhten Temperaturen lassen darauf schließen, dass diese Energie vor allem von chemisorbiertem Wasserstoff an Stufenkanten geliefert wird.<sup>[39]</sup> Wichtig erscheint, dass das chemische Substitutionsmuster oder die Nanostruktur von Kohlenstoffen einen relativ geringen Einfluss auf die Wechselwirkungsenergie der Physisorption hat.



Um möglichst starre Gerüste zu erhalten, werden bevorzugt organische Linker mit aromatischem Grundgerüst (wie Phenylen, Naphthalin, Bipyridin und Biphenylen) zum Aufbau von MOFs eingesetzt. Solche Moleküleinheiten imitieren die Nanostruktur von Aktivkohlen und Nanoröhren, die hauptsächlich aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. Man nimmt deshalb an, dass die Adsorptionsenergetik beider Materialklassen ähnlich ist; insbesondere sollte dies für MOFs mit geringem Metallanteil gelten, etwa solchen mit kleinen sekundären Baugruppen. Ab-initio-Rechnungen lassen erkennen, dass die Wechselwirkungsenergie von Wasserstoff mit Benzolderivaten in Gegenwart elektronenliefernder Substituenten geringfügig angehoben ist.<sup>[38]</sup> Entsprechende Untersuchungen an MOFs stehen noch aus.

Eine Serie von  $Zn_4O$ -MOFs konnte unter Beibehaltung der Topologie chemisch modifiziert werden,<sup>[30]</sup> wobei erste Untersuchungen zu erkennen geben, dass die Länge und Breite der Linker einen Einfluss auf die Wasserstoffaufnahme bei 77 K<sup>[22]</sup> und bei Raumtemperatur<sup>[23]</sup> zu haben scheinen. Da Form und Abmessung des Linkers entscheidend die Porengröße beeinflussen, ist zurzeit unklar, ob ein Zugewinn an Aufnahmekapazität vornehmlich über die Oberflächenenergetik der Linker oder über die Geometrieänderungen der Pore zu erzielen ist. Weitere Modifizierungen der Linkerenergetik, etwa durch den Einbau von Heteroatomen in das aromatische Grundgerüst, bleiben zu untersuchen.

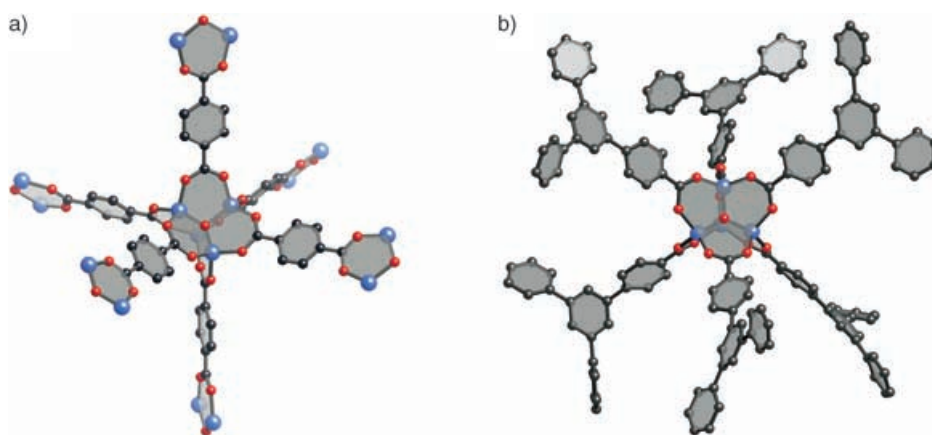
Hinsichtlich der Adsorptionsenergetik verfügen MOFs über den zusätzlichen Vorteil einer heterogenen Oberflächenstruktur mit lokalen Dipolen, die zu verstärkten anziehenden Wechselwirkungen mit Wasserstoff führen können. Hauptsächlich beteiligt sind SBUs, die ionische und dative Bindungen eingehen. Wie Abbildung 6 zeigt, können aus  $Zn_4O(CO_2)_6$ -SBUs aufgebaute MOFs (z.B. MOF-5 und MOF-177) als ein Verbund aus sechsgliedrigen Ringen angesehen werden. Es ist zu beachten, dass jeder Benzolring an zwei sechsgliedrige Zn-O-Zn-O-C-O-Ringe angefügt ist, die nach unserer Ansicht die Polarisierbarkeit der  $\pi$ -Elektronen des Linkers verändern und zu einer höheren Bindungsenergie für  $H_2$  verglichen mit sechsgliedrigen Ringen in Graphit und Kohlenstoff-Nanoröhren führen. Hinweise auf die stärkere

Bindung von  $H_2$  in MOFs erbrachten Messungen der inelastischen Neutronenstreuung.<sup>[23]</sup> Demnach ist die Zusammensetzung solcher metallhaltiger Ringsysteme innerhalb der SBUs entscheidend für die Wasserstoffbindung. Besonders bei großen Clustern ist es wichtig, die Details der Wasserstoffwechselwirkung mit den SBUs zu verstehen, da diese beginnen, einem System aus Metalloxid-Nanopartikeln in einer porösen organischen Matrix zu ähneln. Durch Verwendung anderer Metalle lassen sich neue SBUs und eventuell neue Gerüsttopologien erzeugen, woraus sich nahezu unbegrenzte Perspektiven für die Erforschung von MOFs ergeben.

## 6. Charakterisierung der Wasserstoffaufnahme in MOFs

Metall-organische Gerüste wurden erst vor relativ kurzer Zeit als mögliche Wasserstoffspeichermaterialien vorgeschlagen, dennoch wurde ihr Aufnahmevermögen bereits in mehreren Studien untersucht. Typischerweise misst man die Wasserstoffaufnahme durch Adsorptionsisothermen bei 77 K bis zu 1 atm (dem Arbeitsbereich typischer kommerzieller Adsorptionsmessgeräte); aber auch bei Raumtemperatur und hohem Druck aufgenommene Daten wurden veröffentlicht. Die verfügbaren Messwerte sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Bedingungen höheren Drucks sind für praktische Anwendungen von größerer Relevanz, da die Druckgrenzen kommerzieller Wasserstofftanks zusehends höher werden. Wie bei allen gravimetrischen Verfahren muss auf höchste Genauigkeit der Messungen geachtet werden. Da  $H_2$  das niedrigste Molekulargewicht aufweist und nur schwach physisorbiert, ist es zwingend erforderlich, hochreines Gas zu verwenden und das Adsorptionsmessgerät in geeigneter Weise auf Dichtigkeit zu prüfen. Im Idealfall sollten die Ergebnisse mit einer ergänzenden Methode, etwa volumetrischer Adsorption, bestätigt werden.<sup>[22]</sup> Um anschließend die Adsorptionswärme der aussichtsreichsten Verbindung zu quantifizieren, sind umfangreiche Messungen notwendig.

Zur spektroskopischen Untersuchung von Wasserstoff-Gerüst-Wechselwirkungen wurde die inelastische Neutronenstreuung herangezogen, die eine empfindliche Methode zum



**Abbildung 6.** Innerhalb der organischen und anorganischen Grundgerüste von  $Zn_4O$ -MOFs, wie MOF-5 (a) und MOF-177 (b), liegen sechsgliedrige Ringe vor. C schwarz, O rot, Zn blau.



**Tabelle 1:** Überblick über Messungen der Wasserstoffadsorption in MOFs.

Material <sup>[a]</sup>	freier/fixer Durchmesser [Å] <sup>[b,c]</sup>	verfügbarer Volumenanteil <sup>[b,d]</sup>	effektive Oberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] <sup>[e]</sup>	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ] <sup>[f]</sup>	H <sub>2</sub> -Aufnahme [Gew.-%]	Bedingungen	Lit.
Zn <sub>4</sub> O(bdc) <sub>3</sub> , IRMOF-1	7.8/15.2	0.59	3362	1.19	1.32 1.0 1.65	77 K, 1 atm RT, 20 bar RT, 48 atm	[22] [23] [24]
Zn <sub>4</sub> O(R <sup>6</sup> -bdc) <sub>3</sub> , IRMOF-6	5.9/15.2	0.50	2630	0.93	1.0	RT, 10 atm	[23, 30]
Zn <sub>4</sub> O(ndc) <sub>3</sub> , IRMOF-8	8.4/18.0	0.66	1466	0.52	1.50 2.0	77 K, 1 atm RT, 10 atm	[22] [23]
Zn <sub>4</sub> O(hpdc) <sub>3</sub> , IRMOF-11	6/12.4	0.40	1911	0.68	1.62	77 K, 1 atm	[22]
Zn <sub>4</sub> O(tmbdc) <sub>3</sub> , IRMOF-18	5.4/13.8	0.42	1501	0.53	0.89	77 K, 1 atm	[22]
Zn <sub>4</sub> O(btb) <sub>2</sub> , MOF-177	9.6/11.8	0.63	4526	1.61	1.25	77 K, 1 atm	[22]
Al(OH)(bdc), MIL-53(Al)	6.4/6.4	0.29	1590, 1020 <sup>[f]</sup>	–	3.8	77 K, 16 bar	[36, 45]
Cr(OH)(bdc), MIL-53(Cr)	6.6/6.6	0.29	1500, 1026 <sup>[f]</sup>	–	3.1	77 K, 16 bar	[36, 46]
Mn(HCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	3/4.7	0.10	297 <sup>[g]</sup>	–	0.9	77 K, 1 atm	[26]
Cu <sub>2</sub> (hfpbb) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> hfpbb)	3/4.7	0.03	–	–	1.0	RT, 48 atm	[24]
Ni(cyclam)(bpydc)	6.1/7.6	0.18	817	0.37	1.1	77 K, 1 atm	[47]
Zn <sub>2</sub> (bdc) <sub>2</sub> (dabco)	7.8/9.5	0.45	1450 <sup>[f]</sup>	–	2.0	77 K, 1 atm	[48]
Ni <sub>2</sub> (bpy) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (M)	2.4/4.0	0.05	–	0.181 <sup>[j]</sup>	0.8	77 K, 1 atm	[49]
Ni <sub>2</sub> (bpy) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (E)	2.1/4.2	0.05	–	0.149 <sup>[j]</sup>	0.7	77 K, 1 atm	[49]
Ni <sub>3</sub> (btc) <sub>2</sub> (3-pic) <sub>6</sub> (pd) <sub>3</sub>	8.5/10.7	0.30	–	0.63	2.1	77 K, 14 bar	[49]
Zn <sub>4</sub> O(L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub>	3.8/7.8	0.21	502 <sup>[h]</sup>	0.20	1.12	RT, 48 bar	[28]
Zn <sub>4</sub> O(L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub>	3.8/5.4	0.17	396 <sup>[h]</sup>	0.13	0.98	RT, 48 bar	[28]
Cu <sub>2</sub> (pzdc) <sub>2</sub> (pyz), CPL-1	3.4/5.0	0.04	–	–	0.2	89 K, 1 atm	[40]
Cu <sub>2</sub> (bptc), MOF-505	6.7/10.1	0.37	1646	0.63	2.48	77 K, 1 atm	[50]

[a] bdc = Benzol-1,4-dicarboxylat, R<sup>6</sup>-bdc = 1,2-Dihydrocyclobutabenzo-3,6-dicarboxylat, ndc = Naphthalin-2,6-dicarboxylat, hpdc = 4,5,9,10-Tetrahydropyren-2,7-dicarboxylat, tmbdc = 2,3,5,6-Tetramethylbenzo-1,4-dicarboxylat, btb = Benzol-1,3,5-tribenzoat, hfpbb = 4,4'-(Hexafluorisopropyliden)bis(benzoat), cyclam = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan, bpydc = 2,2'-Bipyridyl-5,5'-dicarboxylat, dabco = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, bpy = 4,4'-Bipyridin, btc = Benzol-1,3,5-tricarboxylat, 3-pic = 3-Picolin, pd = Propan-1,2-diol, L<sup>1</sup> = 6,6'-Dichlor-2,2'-diethoxy-1,1'-binaphthyl-4,4'-dibenzoat, L<sup>2</sup> = 6,6'-Dichlor-2,2'-dibenzoyloxy-1,1'-binaphthyl-4,4'-dibenzoat, bptc = Biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylat. [b] Die Rechnungen wurden mit dem Softwarepaket Cerius<sup>2</sup> ausgeführt. Soweit verfügbar wurden kristallographische Daten der evakuierten Gerüste genutzt. [c] Freier und fixer Durchmesser geben die maximale Abmessung der Kugeln an, die die Öffnungen passieren können bzw. sich in die größten Poren des Gerüsts einpassen. [d] Berechnet mithilfe eines Sondenradius von 1.45 Å, entsprechend dem kinetischen Durchmesser von H<sub>2</sub>. [e] Wenn nicht anders angegeben berechnet nach dem Langmuir-Modell aus N<sub>2</sub>-Adsorptionsdaten, aufgenommen bei 77 K. [f] BET-Oberfläche gemäß N<sub>2</sub>-Adsorption bei 77 K. [g] BET-Oberfläche gemäß CO<sub>2</sub>-Adsorption bei 195 K. [h] BET-Oberfläche gemäß CO<sub>2</sub>-Adsorption bei 273 K. [i] Wenn nicht anders angegeben, berechnet nach dem Dubinin-Radushkevich-Verfahren aus N<sub>2</sub>-Adsorptionsdaten bei 77 K. [j] Als Adsorbat wurde Methanol verwendet.

Nachweis von Adsorptionsstellen für molekularen Wasserstoff ist. Vielversprechende Befunde wurden in Untersuchungen von MOF-5 mit wechselnden Wasserstoffbeladungen erhalten.<sup>[23]</sup> Den Spektren zufolge existieren auf dem Gerüst zumindest zwei unterschiedliche Adsorptionszentren, die den anorganischen und organischen Komponenten zugeordnet wurden. Gegenüber nanostrukturierten Kohlenstoffen oder amorphen Adsorbentien haben MOFs den zusätzlichen Vorteil eines hohen Grades an Fernordnung, was bedeutet, dass solche Adsorptionszentren, sofern sie tatsächlich lokalisiert sind, eine periodische Anordnung zeigen. Bei sehr tiefen Temperaturen könnte es daher möglich sein, die adsorbierten Wasserstoffmoleküle durch ein Diffraktionsexperiment nachzuweisen. Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung beschreibt die Modellierung der durch Synchrotron-Pulverdiffraktometrie gemessenen Elektronendichte von adsorbiertem H<sub>2</sub> in den kleinen Kanälen von CPL-1.<sup>[40]</sup> Für solche Versuche sind Neutronen wiederum eine ideale Streusonde, da Röntgenstrahlen gegenüber der geringen Elektronendichte von Wasserstoff unempfindlich sind.

Wichtige Erkenntnisse lassen sich aus der rechnergestützten Modellierung der Wechselwirkung von Wasserstoff mit metall-organischen Gerüsten ableiten. Die Einfachheit und

hohe Symmetrie einiger der Strukturen macht diese zu idealen Anwärtern für theoretische Untersuchungen, die das gleiche Niveau erreichen könnten, wie es bei Studien von Zeolithen erzielt wurde.<sup>[41]</sup> Großkanonische Monte-Carlo-Simulationen von Argon und Methan in MOFs sind mit den Ergebnissen aus Isothermenmessungen in Einklang.<sup>[42]</sup> In jüngsten Arbeiten wurde außerdem mithilfe der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung die Physisorption von Wasserstoff an MOF-5 untersucht.<sup>[38,43,44]</sup> Die Monte-Carlo-Studie ergab, dass die Bindung von H<sub>2</sub> an die Zn<sub>4</sub>O-(CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-Cluster etwa 1.5 kJ mol<sup>-1</sup> energiereicher ist als die Bindung an die Phenylengruppen; allerdings wurde bei 300 K ein weiterer Bereich an Wechselwirkungsenergien bestimmt, was auf eine breite Verteilung an belegten Zentren hinweist.<sup>[44]</sup> Weitere rechnergestützte Studien zur Dynamik von Wasserstoff in MOFs werden unverzichtbar sein, um die Richtung zukünftiger Optimierungsversuche vorzugeben.

## 7. Schlussbemerkungen

Die hier aufgezeigten Überlegungen sind vielschichtig, und es ist davon auszugehen, dass noch erhebliche Forschun-

gen notwendig sind. Ein geeignetes Wasserstoffspeichermaterial mit hoher gravimetrischer und volumetrischer Wasserstoffkapazität unter praxisgerechten Bedingungen muss drei Voraussetzungen erfüllen: 1) große Oberfläche, 2) Poren passender Größe zur Aufnahme von Wasserstoff und 3) hohe Adsorptionswärme bei der Wasserstoffadsorption. Strategien zur Erzeugung solcher Materialien umfassen die Imprägnierung, die Catenierung und den Einbau koordinativ ungesättigter Metallzentren, viele weitere Ansätze kommen aber hinzu. Bis heute sind nahezu 5000 2D- und 3D-MOF-Strukturen in der Literatur beschrieben, von denen aber nur ein Bruchteil auf ihre Porosität und noch weit weniger auf ihre Wasserstoffspeicherkapazität geprüft wurde. Diese Tatsache in Verbindung mit den Vorteilen der MOFs, wie einfache Synthese und der Funktionalisierung der organischen Linker und anorganischen SBUs, bieten günstige Voraussetzungen, die Zielvorgaben des DOE an eine bordeigene Wasserstoffspeicherung umzusetzen.

Eingegangen am 2. Dezember 2004,  
veränderte Fassung am 1. Mai 2005  
Übersetzt von Dr. Klaus Rabe, Kiel

- [1] a) „National Hydrogen Energy Roadmap“, United States Department of Energy, Ergebnisse des National Hydrogen Energy Roadmap Workshops, Washington DC, 2.–3. April 2002 ([http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/national\\_h2\\_roadmap.pdf](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/national_h2_roadmap.pdf)); b) „Hydrogen Posture Plan“, United States Department of Energy, Februar 2004 ([http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/hydrogen\\_posture\\_plan.pdf](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/hydrogen_posture_plan.pdf)).
- [2] a) „The Hydrogen Initiative“, American Physical Society Panel on Public Affairs, März 2004; b) P. M. Grant, *Nature* **2003**, 424, 129; c) R. Coontz, B. Hanson, *Science* **2004**, 305, 957, siehe auch andere Beiträge in dieser Ausgabe.
- [3] a) „Hydrogen Storage Materials Workshop Proceedings“, United States Department of Energy, 14.–15. August 2002 ([http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/h2\\_stor\\_mat\\_work\\_proceedings.pdf](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/h2_stor_mat_work_proceedings.pdf)); b) „Basic Research Needs for the Hydrogen Economy“, United States Department of Energy, Bericht zum Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage, and Use, 13.–15. Mai 2003 (<http://www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf>); c) E. Tzimas, C. Filiou, S. D. Peteves, J.-B. Veyret, „Hydrogen Storage: State-of-the-Art and Future Perspective“, Europäische Kommission, DG JRC Institut für Energie, Petten 2003 ([http://www.jrc.nl/publ/2003\\_publ.html](http://www.jrc.nl/publ/2003_publ.html)).
- [4] L. Schlapbach, *MRS Bull.* **2002**, 27, 675.
- [5] B. Wicke, Präsentation zum *Hydrogen Storage Materials Workshop*, United States Department of Energy, Argonne, 14.–15. August 2002.
- [6] W. P. Teagan, M. Rona, Präsentation zum *Hydrogen Storage Materials Workshop*, United States Department of Energy, Argonne, 14.–15. August 2002.
- [7] a) R. S. Irani, *MRS Bull.* **2002**, 27, 680; b) S. Franzky, *Fuel Cells Bull.* **2002**, 9, 9.
- [8] J. Wolf, *MRS Bull.* **2002**, 27, 685.
- [9] W. Grochala, P. P. Edwards, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1283.
- [10] a) G. Sandrock, *J. Alloys Compd.* **1999**, 293–295, 877; b) R. C. Bowman, Jr., B. Fultz, *MRS Bull.* **2002**, 27, 688.
- [11] a) B. Bogdanović, M. Schwickardi, *J. Alloys Compd.* **1997**, 253–254, 1; b) F. Schüth, B. Bogdanović, M. Felderhoff, *Chem. Commun.* **2004**, 2249.
- [12] Kommerzielle Anwendungen der Wasserstoff-Freisetzung durch Hydrolyse wurden durch die Firmen Millenium Cell und Powerball entwickelt; Details finden sich in Lit. [3].
- [13] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Nature* **1997**, 386, 377.
- [14] a) P. Bénard, R. Chahine, *Langmuir* **2001**, 17, 1950; b) G. G. Tibbetts, G. P. Meisner, C. H. Olk, *Carbon* **2001**, 39, 2291; c) M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Appl. Phys. A* **2001**, 72, 619; d) H. G. Schimmel, G. J. Kearley, M. G. Nijkamp, C. T. Visser, K. P. de Jong, F. M. Mulder, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4764; e) M. Becher, M. Haluska, M. Hirscher, A. Quintel, V. Skakalova, U. Dettlaff-Weglikovska, X. Chen, M. Hulman, Y. Choi, S. Roth, V. Meregallo, M. Parrinello, R. Ströbel, L. Jörissen, M. M. Kappes, J. Fink, A. Züttel, I. Stepanek, P. Bernier, *C. R. Phys.* **2003**, 4, 1055.
- [15] a) M. Rzepka, P. Lamp, M. A. de la Casa-Lillo, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10894; b) M. S. Dresselhaus, K. A. Williams, P. C. Eklund, *MRS Bull.* **1999**, 24, 45; c) A. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, T. Kiyobayashi, C. Emmenegger, L. Schlapbach, *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, 27, 203.
- [16] G. Gundiah, A. Govindaraj, N. Rajalakshmi, K. S. Dhathathreyan, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 209.
- [17] Übersichtsartikel hierzu: a) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 3; b) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334; c) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781.
- [18] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, 423, 705.
- [19] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
- [20] Weiterführende Literatur zur Bestimmung von Oberflächengrößen und Porositäten mikroporöser Materialien: F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, **1999**.
- [21] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, 427, 523.
- [22] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5666.
- [23] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, 300, 1127.
- [24] L. Pan, M. B. Sander, X. Huang, J. Li, M. Smith, E. Bittner, B. Bockrath, J. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1308.
- [25] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- [26] D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 32.
- [27] a) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1460; b) B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, 291, 1021.
- [28] B. Kesanli, Y. Cui, M. R. Smith, E. W. Bittner, B. C. Bockrath, W. Lin, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 74; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 72.
- [29] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4843.
- [30] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469.
- [31] a) B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11559; b) K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 81.
- [32] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8571.

- [33] N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 294; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 284.
- [34] R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S.-I. Noro, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2684.
- [35] P. M. Forster, J. Eckert, J.-S. Chang, S.-E. Park, G. Férey, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1309.
- [36] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan, *Chem. Commun.* **2003**, 2976.
- [37] A. P. Côté, G. K. H. Shimizu, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5361.
- [38] O. Hübner, A. Glöss, M. Fichtner, W. Kloppe, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3019.
- [39] X. Sha, B. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13095.
- [40] Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, K. Kato, M. Sakata, T. C. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 920.
- [41] a) C.-R. Anderson, D. F. Coker, J. Eckert, A. L. R. Bug, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7599; b) J. A. McKinnon, D. F. Coker, J. Eckert, A. L. R. Bug, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10137.
- [42] a) A. Vishnyakov, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, M. Bülow, Q. M. Wang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 713; b) A. I. Skoulidas, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1356; c) T. Düren, L. Sarkisov, O. M. Yaghi, R. Q. Snurr, *Langmuir* **2004**, *20*, 2683.
- [43] a) T. Heine, L. Zhechkov, G. Seifert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 980; b) S. Hamel, M. Côté, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12618.
- [44] T. Sagara, J. Klassen, E. Ganz, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12543.
- [45] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, G. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373.
- [46] F. Millange, C. Serre, G. Férey, *Chem. Commun.* **2002**, 822.
- [47] E. Y. Lee, M. P. Suh, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2858; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2798.
- [48] D. N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5033.
- [49] X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *Science* **2004**, *306*, 1012.
- [50] B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4745.