

Untersuchungen der Desorption von Wasserstoff in metall-organischen Gerüsten**

Barbara Panella,* Katja Hönes, Ulrich Müller, Natalia Trukhan, Markus Schubert, Hermann Pütter und Michael Hirscher

Der Einsatz von Wasserstoff als Energieträger in Kraftfahrzeugen erfordert die Entwicklung von leichten Materialien, die große Mengen an H_2 reversibel speichern und wieder abgeben. Ein möglicher Mechanismus für die Wasserstoffspeicherung ist die Physisorption durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen H_2 -Molekülen und porösen Materialien. Der größte Vorteil der Physisorption ist neben der vollständigen Reversibilität des Prozesses die schnelle Kinetik der Adsorption und Desorption. Allerdings können hohe Speicherdichten wegen der schwachen Wechselwirkung erst bei tiefen Temperaturen, um 80 K, erreicht werden. Zusätzlich stellt die Entwicklung von neuen porösen Materialien mit starken Adsorptionszentren, die bereits bei niedrigen Drücken große Mengen an Wasserstoff aufnehmen, eine große Herausforderung dar. Metall-organische Gerüste (MOFs) haben eine genau definierte Struktur bestehend aus einem Netzwerk mit geordneten „Bausteinen“, Metalloxid-Gruppen und organischen Liganden. Damit kann ihre Porenstruktur mithilfe chemischer Methoden gezielt eingestellt werden.^[1] Metall-organische Gerüste sind wegen dieser Eigenschaften und ihrer extrem großen spezifischen Oberfläche ideale Materialien, um die Wirt-Gast-Wechselwirkung mit H_2 zu untersuchen. Viele experimentelle und theoretische Untersuchungen konzentrieren sich daher auf die Identifizierung der Adsorptionszentren für Wasserstoff in metall-organischen Gerüsten. Bezüglich der Identifizierung von Adsorptionszentren und der Stärke ihrer Wechselwirkung mit H_2 bestehen unterschiedliche Ansichten. Einerseits werden Metallzentren^[2,3] und insbesondere ungesättigte Koordinationszentren^[4,5] als bevorzugte Adsorptionsplätze vorgeschlagen. Andererseits kann gezeigt werden, dass die Porengröße einen Einfluss auf die Adsorption von Wasserstoff in porösen Materialien wie Berlinerblau-Analogen^[6] oder Aluminium-

phosphaten^[7] hat. Weiterhin weisen MOFs mit kleinen Poren eine relativ starke Affinität zu H_2 auf.^[8,9] Diese Unterschiede in der Interpretation können von den unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen der jeweiligen Messungen herühren. Einige Untersuchungen zeigen z. B. eine bevorzugte Besetzung der Metallzentren bei niedriger Konzentration und einen Wechsel zur Porenfüllung durch H_2 bei höheren Konzentrationen.^[10–12] Jedoch sind weitere Untersuchungen nötig, um den Adsorptionsmechanismus in MOFs zu klären.

Durch Messung der Desorption von adsorbiertem Wasserstoff ins Vakuum kann es gelingen, die unterschiedlichen Adsorptionszentren, die je nach Stärke der Wechselwirkung unterschiedliche Desorptionstemperaturen für H_2 aufweisen, abzuklären. Da wegen der schwachen Wechselwirkung das poröse Material auf sehr niedrige Temperaturen abgekühlt werden muss, existieren bisher keine systematischen Studien dieser Art. Mit einer neu entwickelten Apparatur für thermische Desorptionsspektroskopie (TDS), die Temperaturen bis 20 K erreicht, konnten die Adsorptionszentren für Wasserstoff in mehreren metall-organischen Gerüsten (Cu-BTC, MIL-53, MOF-5 und IRMOF-8) und die Menge an desorbiertem Wasserstoff quantitativ bestimmt werden.

Cu-BTC oder HKUST-1 besteht aus dimeren Cu(II)-Einheiten in Form eines Schaufelrads („paddle wheel“), in denen jedes Cu-Ion durch vier Sauerstoffatome des Liganden Benzol-1,3,5-tricarboxylat und ein H_2O -Molekül koordiniert wird.^[13] Das resultierende Netzwerk ist eine kubische Struktur mit zwei unterschiedlichen Poren:^[14] größeren Poren mit einer quadratischen Öffnung von ca. $9 \times 9 \text{ \AA}^2$ und kleineren Seitentaschen, die von den größeren Poren zugänglich sind und einen Durchmesser von ungefähr 5 \AA haben.^[15]


MIL-53 ist ein aluminiumorganisches Gerüst, das aus *trans*-Ketten besteht, in denen sich $AlO_4(OH)_2$ -Oktaeder eine Ecke teilen, die wiederum durch Terephthalatliganden (BDC) miteinander verbunden sind. Das Gerüst von MIL-53 weist eindimensionale Kanäle auf, die nach Entfernen des Lösungsmittels und der BDC-Moleküle $8.5 \times 8.5 \text{ \AA}^2$ groß sind.^[16]

Das metall-organische Gerüst MOF-5 hat wegen seiner hohen spezifischen Oberfläche und einfachen Struktureinheiten großes Interesse für die Wasserstoffspeicherung erweckt. MOF-5 hat eine kubische Struktur mit Zn_4O -Gruppen an jeder Ecke des Würfels, die jeweils durch den organischen Liganden BDC verbunden sind. In MOF-5 ist der organische Ligand abwechselnd in das Innere oder das Äußere der Struktur gerichtet. Die unterschiedliche Ausrichtung des organischen Liganden hat zur Folge, dass zwei Arten von Poren mit unterschiedlichem Durchmesser entstehen (15 \AA bzw. 12 \AA).^[17]

[*] Dr. B. Panella, K. Hönes, Dr. M. Hirscher
Max-Planck-Institut für Metallforschung
Heisenbergstraße 3, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1952
E-Mail: bpanella@mf.mpg.de

Dr. U. Müller, Dr. N. Trukhan, Dr. M. Schubert, Dr. H. Pütter
BASF Aktiengesellschaft, Chemicals Research & Engineering
67056 Ludwigshafen (Deutschland)

[**] Die Autoren danken der Europäischen Kommission – GD Forschung (Vertrag SES6-2006-518271/NESSHY) für die finanzielle Unterstützung. Weiterhin danken wir Annette Fuchs für die Stickstoff-Adsorptionsisothermen und Bernd Ludescher für die technische Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

IRMOF-8 gehört, wie MOF-5, zu einer Serie isostrukturierter metall-organischer Gerüste, die die gleiche kubische Netzwerkstruktur haben. In IRMOF-8 werden die Zn_4O -Gruppen durch Naphthalin-2,6-dicarboxylat-Ionen koordiniert.^[1] Je nach Synthesemethode^[18] kann in IRMOF-8 wegen der Länge des Liganden eine Catenierung des Gerüsts stattfinden (d. h. dass ein Gerüst in das andere hineinwächst). Dies führt zur Bildung kleinerer Poren als für ein einfach kubisches Gerüst zu erwarten wäre.^[19]

Die Wasserstoffadsorptionsisothermen bei 77 K (Abbildung 1) zeigen die Aufnahmeeigenschaften der metall-organischen Gerüste in unterschiedlichen Druckbereichen. Es

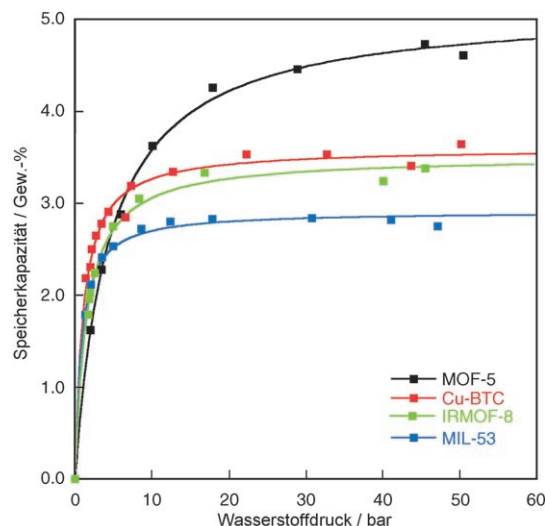


Abbildung 1. Wasserstoffadsorptionsisothermen von MOFs bei 77 K.

konnte nachgewiesen werden, dass die maximale Speicherkapazität von MOFs (bei hohen Drücken und 77 K) linear mit der spezifischen Oberfläche korreliert.^[20,21] Dies ist auch der Fall für MOF-5, Cu-BTC, IRMOF-8 und MIL-53 (Tabelle 1).

Tabelle 1: Spezifische Langmuir- und BET-Oberflächen, Porengröße, Menge des desorbierten Wasserstoffs (bestimmt durch TDS-Messung) und volumetrisch bestimmte maximale Wasserstoffaufnahme bei 77 K für die vier angegebenen MOFs.

MOF	Langmuir/ BET [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Poren- größe [Å]	desorb. H_2 [Gew.-%]	max. H_2 - Aufnahme (77 K) [Gew.-%]
MOF-5	3840/2296	15, 12 ^[17]	2.5 ± 0.2	5.1 ± 0.3
Cu-BTC	1958/1154	9, 5 ^[15]	3.3 ± 0.2	3.6 ± 0.2
MIL-53	1779/933	8.5 ^[16]	2.7 ± 0.2	2.9 ± 0.1
IRMOF-8	1922/1215	n.b. ^[a]	2.5 ± 0.5	3.5 ± 0.2

[a] Nicht bestimmt.

Ein ähnlicher Zusammenhang wurde für die Speicherung von Wasserstoff in Zeolithen^[22] und Kohlenstoffmaterialien^[23] gefunden. Ein Vergleich von verschiedenen Klassen poröser Materialien wie MOFs, Zeolithen,^[22] Berlinerblau-Analogen^[24] und porösen Kohlenstoffmaterialien^[23] belegt, dass diese Korrelation auch für Materialien mit unterschiedlicher

Zusammensetzung und Struktur gilt (Abbildung 2). Die Streuung der Daten in diesem Diagramm kann darauf zurückgeführt werden, dass das BET-Modell die spezifische

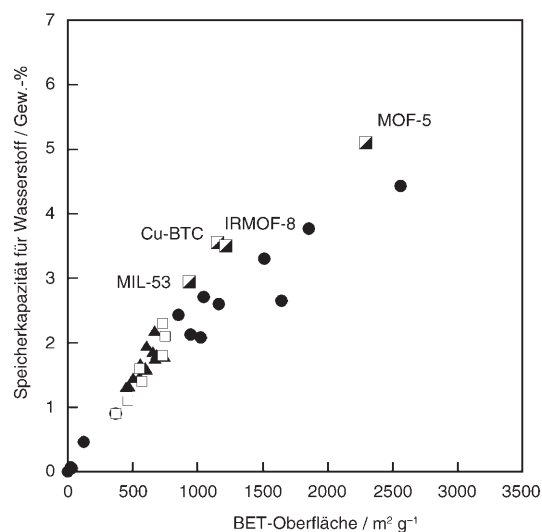


Abbildung 2. Maximale Speicherfähigkeit von MOFs (halbgefüllte Quadrate), Zeolithen (Dreiecke),^[22] Berlinerblau-Analogen (leere Quadrate)^[24] und Kohlenstoffmaterialien (Kreise)^[23] bei 77 K als Funktion ihrer BET-Oberflächen.

Oberfläche von mikroporösen Materialien nicht geeignet beschreibt, auch wenn es am häufigsten in der Literatur angewendet wird. Trotzdem lässt sich der allgemeine Trend gut erkennen, dass die maximale Wasserstoffaufnahme von der spezifischen Oberfläche abhängt. Das heißt, dass bei maximaler Wasserstoffbedeckung die Wasserstoffaufnahme nicht von der Zusammensetzung des Materials abhängt, sondern nur von seiner Porosität. Bei niedrigeren Drücken hängt dagegen die Wasserstoffaufnahme hauptsächlich von der Stärke der Wechselwirkung zwischen H_2 und dem Gerüst ab.^[11] Bevorzugte Adsorptionszentren, die die Wasserstoffaufnahme bei niedrigen Drücken bestimmen, wurden z. B. durch inelastische Neutronenbeugung beobachtet.^[25] Vor allem bei sehr geringer Wasserstoffbedeckung (4 H_2 -Moleküle pro Formeleinheit) konnten die Autoren unterschiedliche Adsorptionsplätze erkennen. Allerdings, erwartet man bei hoher H_2 -Dichte, wenn z. B. die bevorzugten Adsorptionsplätze besetzt sind und weitere Moleküle in das metall-organische Gerüst adsorbiert werden, einen anderen Einfluss der Gerüststruktur auf die Wechselwirkung mit Wasserstoff.

Um weiteren Aufschluss über die Eigenschaften der Adsorptionszentren zu erhalten, wurden thermische Desorptionsspektren nach Abkühlen der Probe auf 20 K in Wasserstoffatmosphäre (25–80 mbar) gemessen. Unter diesen Bedingungen ist die Oberflächenbedeckung durch Wasserstoff ähnlich wie die Bedeckung bei 77 K und hohen Drücken (Tabelle 1). Das bedeutet, dass die TDS-Spektren die Adsorptionsplätze, die bei technisch relevanten Konzentrationen besetzt sind, widerspiegeln.

Abbildung 3 zeigt die H_2 -Desorptionsspektren von Cu-BTC, MOF-5, IRMOF-8 und MIL-53 im Temperaturbereich

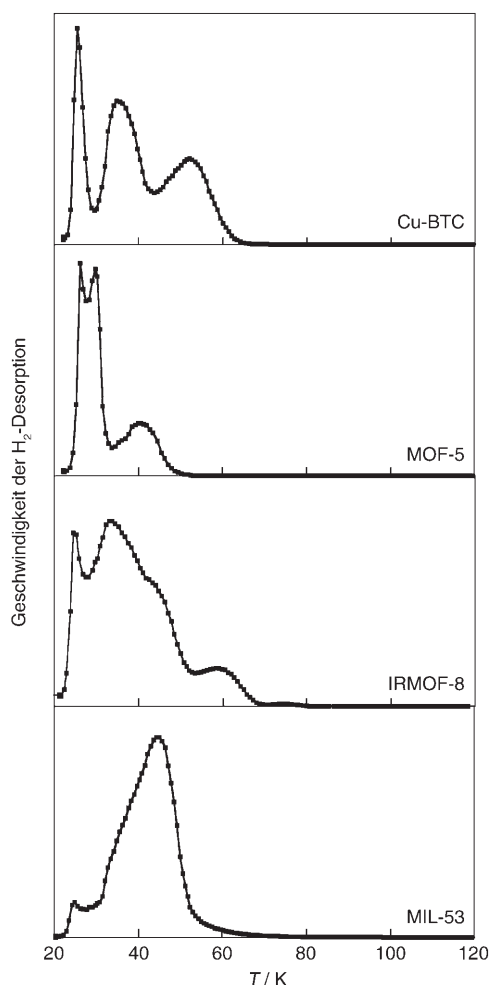


Abbildung 3. Spektren der thermischen H_2 -Desorption (in dimensionslosen Größen) für Cu-BTC, MOF-5, IRMOF-8 und MIL-53, gemessen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 0.1 K s^{-1} .

zwischen 20 K und 120 K, die mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 0.1 K s^{-1} gemessen wurden. Nach sorgfältiger Kalibrierung der Apparatur ist es möglich, die Gesamtmenge an desorbiertem Wasserstoff aus der Fläche unter den Desorptionskurven zu berechnen (Tabelle 1).^[26] Alle Desorptionspektren zeigen bei ungefähr 25 K ein Maximum der H_2 -Desorption, das unabhängig vom adsorbierenden Material auftritt. Bei dieser Temperatur befindet sich das System sehr nahe an der kritischen Temperatur von Wasserstoff, und das Desorptionsmaximum wird deshalb flüssigem Wasserstoff oder schwach adsorbiertem Wasserstoff in Multischichten zugeordnet (d.h. Wasserstoff, der an einer anderen H_2 -Monoschicht mit einer ähnlichen Enthalpie wie die Verflüssigungsenthalpie adsorbiert ist). Im Unterschied zu den anderen Maxima im Desorptionsspektrum hängt die Intensität dieses Peaks von der Abkühlgeschwindigkeit und -zeit ab. Da dieses Maximum unabhängig vom untersuchten Material und zudem bei sehr tiefen Temperaturen auftritt, ist es sehr unwahrscheinlich, dass es durch Wasserstoff hervorgerufen wird, der direkt am metall-organischen Gerüst adsorbiert ist. Für die Bestimmung der Adsorptionszentren in MOFs wurde dieser Peak daher nicht berücksichtigt, und die in Tabelle 1

angegebenen Wasserstoffmengen wurde nach Subtraktion der unter 27 K desorbierten H_2 -Menge erhalten.

Für alle untersuchten metall-organischen Gerüsten findet die Desorption von Wasserstoff hauptsächlich zwischen 27 K und 80 K statt. Bei höheren Temperaturen ist die Menge an desorbiertem Wasserstoff vernachlässigbar ($<0.02\text{ Gew.-%}$). Die niedrigen Temperaturen, bei der die Desorption stattfindet, weisen darauf hin, dass Wasserstoff in MOFs reversibel gespeichert wird, was charakteristisch für die Physisorption ist. Diese Beobachtung stimmt mit den gravimetrischen Messungen von Rowsell et al. überein, die nachwiesen, dass in MOF-5 der gesamte Wasserstoff bei 77 K im Vakuum reversibel von der Oberfläche entfernt werden kann.^[27] Dieses Ergebnis zeigt auch, dass thermische Desorptionsspektren, die bei höheren Temperaturen als 80 K^[4] gemessen wurden, keine quantitative Information über die Adsorptionsplätze für H_2 in porösen Materialien liefern können, da die Menge an desorbiertem Wasserstoff unter diesen Bedingungen gering ist.

Die Desorptionsspektren der vier MOFs unterscheiden sich deutlich voneinander. Die Wasserstoffdesorptionskurve von Cu-BTC zeigt zwei charakteristische Maxima, was darauf hinweist, dass mindestens zwei Adsorptionsplätze für Wasserstoff mit unterschiedlicher Enthalpie vorhanden sind. Großkanonische Monte-Carlo-Simulationen für die Adsorption von Argon in Cu-BTC zusammen mit experimentellen Adsorptionsisothermen deuten darauf hin, dass die zwei Arten von Poren in Cu-BTC unterschiedliche Adsorptionsplätze für Argon sind.^[15,28] Die Autoren^[15] wiesen nach, dass die kleinen Nebenhöhlen bevorzugte Adsorptionsplätze für Argon sind, während die Hauptkanäle eine weniger negative Adsorptionsenthalpie haben. Ähnliche Schlüsse kann man für die Adsorption von Wasserstoff in Cu-BTC ziehen: Wasserstoffmoleküle sind wie Argonatome klein genug, um in die Nebentaschen durch die 3.5 Å großen, dreieckigen Öffnungen einzudringen. Gemäß den Studien über die Ar-Adsorption kann man annehmen, dass das H_2 -Desorptionsmaximum bei höheren Temperaturen, das höheren Adsorptionsenthalpien entspricht, dem in den kleinen tetraedrischen Taschen adsorbierten Wasserstoff zuzuordnen ist. Demnach entspricht das Desorptionsmaximum bei 35 K dem Wasserstoff, der auf der Oberfläche der größeren Poren schwach adsorbiert ist. Zu ähnlichen Schlussfolgerungen kam man bei Neutronenbeugungsstudien der D_2 -Adsorption auf Cu-BTC.^[12] Die Autoren fanden heraus, dass bei niedriger Deuteriumbedeckung D_2 bevorzugt an Metallzentren adsorbierte. Bei höheren Bedeckungen werden dagegen erst die kleineren Poren gefüllt und dann die größeren Poren besetzt. Dieses Ergebnis stimmt mit unseren thermischen Desorptionsmessungen bei hohen Wasserstoffkonzentrationen überein.

Das H_2 -Desorptionsspektrum von MIL-53 zeigt nur ein einzelnes breites Desorptionsmaximum bei 45 K. Dies weist darauf hin, dass nur eine Art der Adsorptionsplatz in MIL-53 existiert. MIL-53 weist einheitliche eindimensionale Kanäle auf, in denen Wasserstoff adsorbiert werden kann. Es hat außerdem eine sehr flexible Struktur, sodass die Kanäle bis zu einem gewissen Maße komprimiert werden können, was zu einer breiten Verteilung von Poren mit ähnlichem Durchmesser führt. Obwohl MIL-53 sowohl organische als auch

anorganische Struktureinheiten aufweist, auf denen Wasserstoff potentiell mit unterschiedlicher Wechselwirkung adsorbiert werden könnte, wurden keine Hinweise mehrfacher Adsorptionszentren im TDS-Spektrum beobachtet. Das einzelne Maximum in der Desorptionskurve kann daher den eindimensionalen Kanälen von MIL-53, deren Durchmesser die Stärke der Wechselwirkung mit H_2 bestimmt, zugeordnet werden. Die leicht unsymmetrische und verbreiterte Form des Maximums kann sowohl von der flexiblen Struktur der Kanäle als auch von der Form der Poren in MIL-53 bestimmt sein. Die Kanäle haben einen rhombischen Querschnitt, wodurch die Überlappung des Van-der-Waals-Potentials der Porenwände an den Ecken – wo der Wasserstoff möglicherweise stärker adsorbiert werden kann – stärker als an den Seiten ist.

Das thermische Desorptionsspektrum von Wasserstoff in MOF-5 spiegelt die niedrige Adsorptionswärme von H_2 in diesem Gerüst wider. MOF-5 desorbiert bereits bei unter 50 K, also bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als die anderen MOFs, die gesamte Menge an Wasserstoff ins Vakuum. Die Menge an adsorbiertem Wasserstoff in MOF-5 bei 20 K (2.5 Gew.-%) ist geringer als die maximale Speicherfähigkeit bei 77 K und hohen Drücken (5.1 Gew.-%). Dieser kleine Wert kann auf die niedrige Adsorptionswärme von H_2 in MOF-5 zurückgeführt werden.^[20] Die Wechselwirkung mit Wasserstoff ist so schwach, dass ein großer Teil des Wasserstoffs sogar bei Temperaturen von fast 20 K nicht auf der Oberfläche des MOF haftet und ins Vakuum desorbiert, bevor das TDS-Experiment gestartet wird. Im Vergleich zu den anderen metall-organischen Gerüsten sind bei MOF-5 höhere Drücke nötig, um das maximale Adsorptionspotential bei 77 K zu erreichen (Abbildung 1), und niedrigere Temperaturen wären nötig, um die Desorption der schwach gebundenen H_2 -Moleküle ins Vakuum zu vermeiden. Obwohl ein Teil des Wasserstoffs vor dem Heizen desorbiert wird, können im TDS-Spektrum zwei Desorptionsmaxima beobachtet werden. Diese können den beiden Arten von Poren, die in MOF-5 vorhanden sind, zugeordnet werden. Die größeren Poren haben einen Durchmesser von 15 Å und sind fünfmal größer als der kinetische Durchmesser von H_2 (2.9 Å). Das Adsorptionspotential wird daher nur gering von der Porenstruktur verstärkt, stattdessen ist Wasserstoff hauptsächlich an der Porenwand adsorbiert. Wegen dieser schwachen Wechselwirkung wird der Wasserstoff bei Temperaturen nahe der Verflüssigungstemperatur von H_2 desorbiert. Die kleineren Poren (12 Å) können dagegen das Adsorptionspotential des Gerüsts verstärken, und der Wasserstoff wird bei höheren Temperaturen (40 K) desorbiert. Insgesamt stimmen die niedrigen Desorptionstemperaturen mit der geringen Adsorptionsenthalpie von MOF-5, die aus den Adsorptionsisothermen bestimmt wurde, gut überein.^[20,29]

Ein ähnliches Desorptionsspektrum wie für MOF-5 wäre für IRMOF-8 zu erwarten, wenn dieses Gerüst eine identische kubische Struktur wie MOF-5 hätte. Jedoch zeigt IRMOF-8 ein sehr komplexes Desorptionsspektrum (Abbildung 2) mit einem Maximum bei 35 K, einer Schulter bei 40 K, einem weiteren Maximum bei 60 K und einem kleinen Maximum, das nur 0.02 Gew.-% entspricht, bei 74 K. In diesem Gerüst können mindestens vier Adsorptionsplätze,

die unterschiedlichen Desorptionstemperaturen entsprechen, identifiziert werden. Die große Zahl an Adsorptionszentren, die für Wasserstoff zugänglich sind, kann auf die verschachtelte Struktur von IRMOF-8 zurückgeführt werden. In der Synthese von IRMOF-8 kann nämlich die Verflechtung des Gerüsts mit einem minimalen Abstand zwischen den beiden catenierten Netzwerken stattfinden. Der Einfluss der Verflechtung auf die Porenstruktur von MOFs wurde von Rowsell und Yaghi untersucht.^[30] Sie zeigten, dass ein verflochtenes MOF, das die gleiche Struktur wie IRMOF-8 aufweist (aber einen anderen Liganden enthält), zwei größere Poren mit leicht unterschiedlichem Durchmesser und sechs kleinere Poren bildet. Die Größen dieser Poren werden von den vier Zn_4O_4 -Einheiten bestimmt (L bezeichnet den Liganden).^[30] Außerdem ist es auch möglich, dass sowohl ein cateniertes als auch ein einfaches Gerüst in der Probe vorhanden ist. Dies würde zu einem geringeren Anteil an kleineren Poren im Vergleich zu einer vollständig verflochtenen Struktur führen. Die unterschiedlichen Adsorptionsplätze für Wasserstoff können daher mit den unterschiedlich großen Poren in der catenierten Struktur in Zusammenhang gebracht werden. Die höheren Desorptionstemperaturen von IRMOF-8 stimmen gut mit der höheren Adsorptionswärme von IRMOF-8 im Vergleich zu MOF-5 überein.^[29] Da beide MOFs die gleichen Zn_4O_4 -„Cluster“ aufweisen, ist es außerdem nicht möglich, die höhere Desorptionstemperatur von IRMOF-8 den Metallzentren zuzuordnen – man kann sie aber auf die kleineren Poren der catenierten Struktur zurückführen.

Durch die Zuordnung der H_2 -Adsorptionsplätze zu unterschiedlichen Poren in der Struktur konnten alle Desorptionsspektren konsistent erklärt werden. Dagegen wurde kein Hinweis für die Adsorption auf spezifischen Struktureinheiten gefunden. Dieses Ergebnis ist auf die starke Überlappung des Van-der-Waals-Potentials zwischen den Wänden der kleinen Hohlräumen zurückzuführen, wodurch die Adsorption des schwach polarisierbaren H_2 -Moleküls beeinflusst wird.

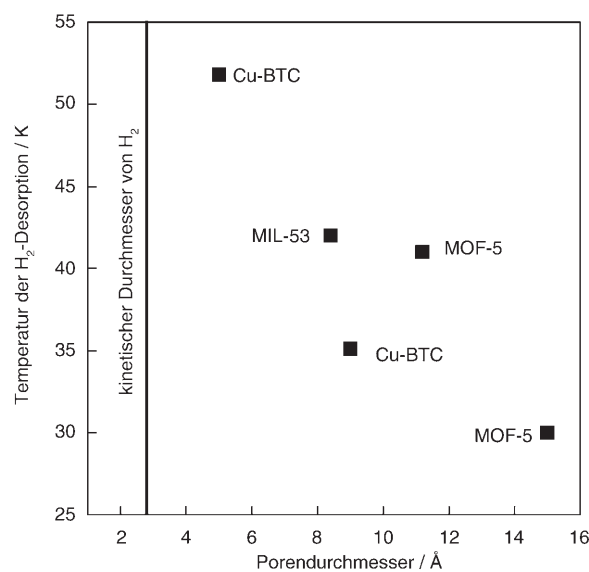


Abbildung 4. Desorptionstemperaturen von Wasserstoff in MOFs gegen den Durchmesser der Poren.

Unter der Annahme, dass die Stärke der Wechselwirkung von der Porengröße bestimmt wird, kann man die Desorptionstemperaturen mit dem Durchmesser der Poren in den MOFs korrelieren (Abbildung 4). IRMOF-8 ist nicht berücksichtigt, da die Porengröße für die catenierete Struktur nicht bekannt ist. Da mit abnehmender Porengröße die Desorptionstemperatur steigt, kann man annehmen, dass MOFs mit kleinen Hohlräumen eine höhere Adsorptionswärme haben.

Die Adsorptionsplätze für Wasserstoff in metall-organischen Gerüsten wurden durch thermische Desorptionsspektroskopie bei tiefen Temperaturen untersucht. Die H₂-Desorptionsspektren dieser Materialien belegen, dass Wasserstoff, der in Hohlräumen mit unterschiedlicher Größe adsorbiert ist, bei unterschiedlichen Temperaturen desorbiert. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Adsorption von H₂ bei hohen Wasserstoffkonzentrationen hauptsächlich von der Porengröße bestimmt wird und dass die Art der Metallzentren einen geringeren Einfluss hat. Neue Materialien für die Wasserstoffspeicherung, die auf dem Prinzip der Physisorption beruhen, sollten daher hauptsächlich eine Kombination von hoher spezifischer Oberfläche und kleinen Poren haben.

Eingegangen am 3. September 2007,
veränderte Fassung am 5. Oktober 2007
Online veröffentlicht am 31. Januar 2008

Stichwörter: Adsorption · Metall-organische Gerüste ·
Mikroporöse Materialien · Physisorption ·
Wasserstoffspeicherung

- [1] M. Eddaoudi, J. Kim, N. L. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469–472.
- [2] T. Mueller, G. Ceder, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 17974–17983.
- [3] E. C. Spencer, J. A. K. Howard, G. J. McIntyre, J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Chem. Commun.* **2006**, 278–280.
- [4] P. M. Forster, J. Eckert, B. D. Heiken, J. B. Parise, J. W. Yoon, S. H. Jhung, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16846–16850.
- [5] C. Prestipino, L. Regli, J. G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina, P. L. Scolari, K. O. Kongshaug, S. Bordiga, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1337–1346.
- [6] K. W. Chapman, P. J. Chupas, E. R. Maxey, J. W. Richardson, *Chem. Commun.* **2006**, 4013–4015.
- [7] S. H. Jhung, H.-K. Kim, J. W. Yoon, J.-S. Chang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 9371–9374.
- [8] H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3521–3529.
- [9] M. Dinca, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9376–9377.
- [10] Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, V. K. Peterson, C. J. Kepert, *J. Alloys Compd.* **2007**, 446–447, 385–388.
- [11] H. Frost, T. Düren, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 9565–9570.
- [12] V. K. Peterson, Y. Liu, C. M. Brown, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15578–15579.
- [13] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Willis, *Science* **1999**, 283, 1148–1150.
- [14] P. Krakiew, M. Kramer, M. Sabo, R. Kunschke, H. Fröde, S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.* **2006**, 8, 293–296.
- [15] A. Vishnyakov, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, M. Bülow, Q. M. Wang, *Nano Lett.* **2003**, 3, 713–718.
- [16] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1373–1382.
- [17] J. L. C. Rowsell, E. C. Spencer, J. Eckert, J. A. K. Howard, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, 309, 1350–1354.
- [18] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626–636.
- [19] N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *CrystEngComm* **2002**, 4, 401–404.
- [20] B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter, U. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 520–524.
- [21] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3494–3495.
- [22] H. W. Langmi, D. Book, S. R. Johnson, M. M. Al-Mamouri, J. D. Speight, P. P. Edwards, I. R. Harris, P. A. Anderson, *J. Alloys Compd.* **2005**, 404–406, 637–642.
- [23] B. Panella, M. Hirscher, S. Roth, *Carbon* **2005**, 43, 2209–2214.
- [24] S. S. Kaye, J. R. Long, *Catal. Today* **2007**, 120, 311–316.
- [25] J. L. C. Rowsell, J. Eckert, O. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14904–14910.
- [26] B. Panella, M. Hirscher, B. Ludescher, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 103, 230–234.
- [27] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5666–5667.
- [28] V. Krungleviciute, K. Lask, L. Heroux, A. D. Migone, J.-Y. Lee, J. Li, A. Skoulidas, *Langmuir* **2007**, 23, 3106–3109.
- [29] A. Dailly, J. J. Vajo, C. C. Ahn, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 1099–1101.
- [30] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1304–1351.