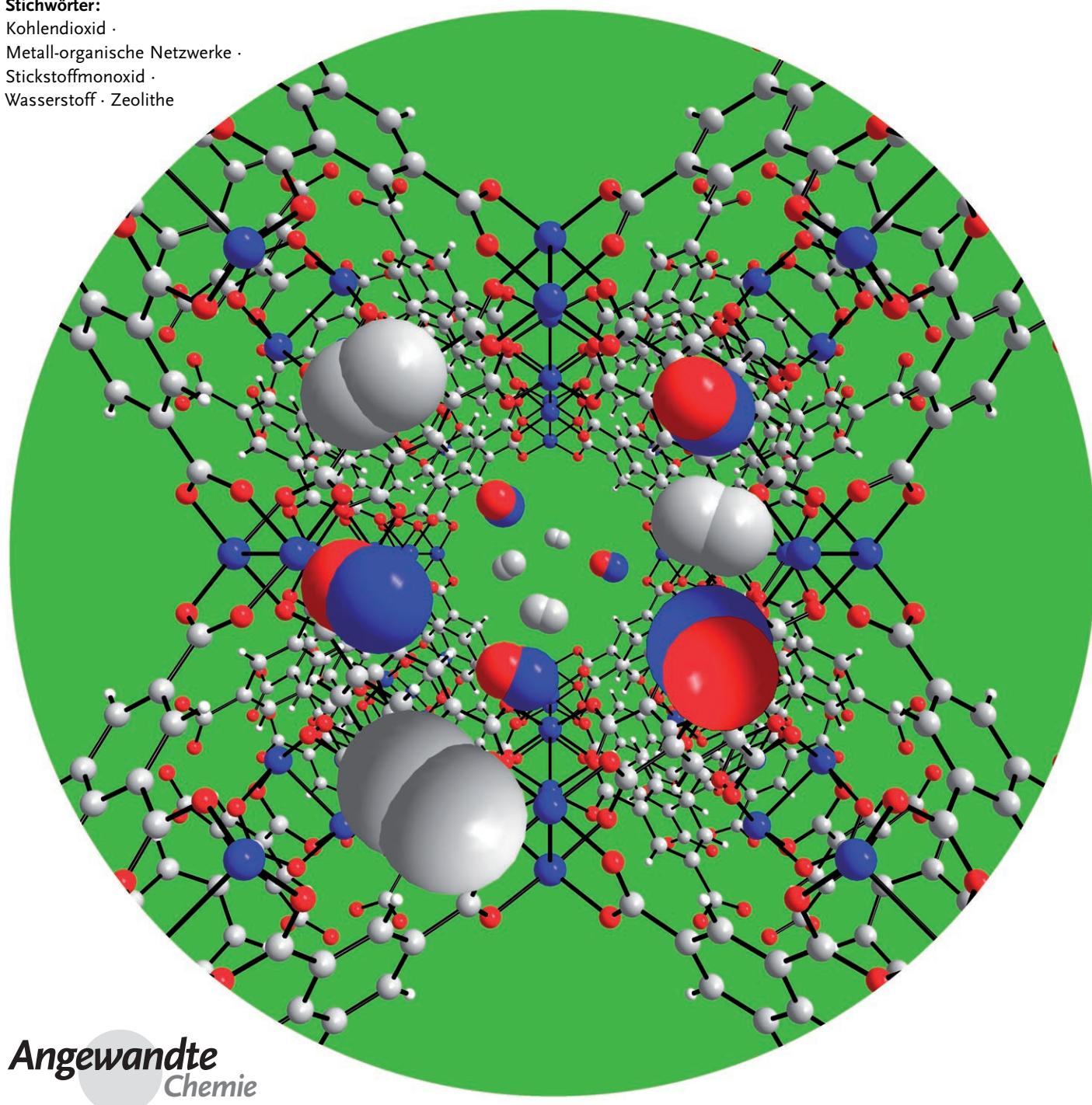


Gasspeicherung in nanoporösen Materialien

Russell E. Morris* und Paul S. Wheatley

Stichwörter:

Kohlendioxid ·
Metall-organische Netzwerke ·
Stickstoffmonoxid ·
Wasserstoff · Zeolithe



Die Speicherung von Gasen in Festkörpern gewinnt zunehmend an Bedeutung. Anwendungen und Perspektiven dieser Technologie reichen von der Energiewirtschaft und dem Umweltschutz bis hin zur Biologie und Medizin. Hoch poröse Festkörper wie Zeolithen, Kohlenstoffmaterialien, Polymere und metall-organische Netzwerke sind mit breit variierbaren chemischen Zusammensetzungen und Strukturen zugänglich. In diesen Architekturen können zahlreiche Gase adsorbiert und gespeichert werden – allen voran Wasserstoff, aber auch Methan, Stickstoffmonoxid und Kohlendioxid. Allerdings ist die Entwicklung von Materialien mit hinreichender Adsorptionskapazität und Lebensdauer, kontrollierbarem Gasfluss und effizienter Wiederbeladung nicht trivial. Das unterschiedliche chemische Verhalten der einzelnen Gase macht es erforderlich, die Eigenschaften des porösen Materials sorgfältig auf die gewünschte Anwendung abzustimmen.

1. Einleitung

Die Speicherung von Gasen in Festkörpern ist eine wichtige Technologie mit einer Vielzahl möglicher Anwendungen. Das wohl bekannteste Forschungsgebiet – die Speicherung von Wasserstoff – hat das Ziel, einen praktikablen Energiespeicher für eine „Wasserstoffwirtschaft“ bereitzustellen. Aber auch andere Gase finden Interesse: Kohlenwasserstoffe wie Methan, die unter Umweltgesichtspunkten problematischen Abgase CO₂ und SO₂ sowie Gase mit biologischer Wirkung wie NO. Praktisch anwendbare Speichermaterialien für diese Gase müssen einige allgemeine Anforderungen erfüllen.

Warum sollte man ein Gas im Innern eines Materials speichern statt es einfach in eine Flasche oder einen Tankbehälter zu füllen? Dafür gibt es mehrere Gründe: Erstens lässt sich bei vorgegebenem Volumen in einem Feststoff gewöhnlich eine größere Gasmenge speichern als in einem Tankbehälter, selbst wenn dieser unter hohen Druck gesetzt wird; die Speicherdichte des Gases wird somit erhöht. Zweitens kann die Speicherung im Festkörper sicherer sein, wenn dadurch hohe Drücke vermieden werden. Drittens lassen sich Gase leichter handhaben und dosieren, wenn sie in kleinen Mengen eines Feststoffs gespeichert sind.

Für verschiedene Gase wurden unterschiedliche Speicherungsverfahren entwickelt. Eine grundlegende Strategie umfasst die Reaktion der Gasmoleküle mit dem Festkörper, beispielsweise einer Legierung. Das Gas wird dabei durch die reversible Bildung einer Verbindung gespeichert, in der Bindungen zwischen den Gasmolekülen und dem Speichermaterial vorliegen („chemische Speicherung“). Alternativ kann das Gas im Inneren eines porösen Materials adsorbiert werden, wobei eine Bindung zwischen den Gasmolekülen und dem Material auftreten kann, aber nicht muss (entsprechend als „chemische Speicherung“ bzw. „physikalische Speicherung“ einzustufen).

In diesem Aufsatz beschreiben wir Klassen von porösen Materialien, die über gute Gasspeichereigenschaften verfügen. Wir werden erklären, warum bestimmte poröse Festkörper bestimmte Gase gut speichern und welche Voraus-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	5045
2. Nanoporöse Materialien	5047
3. Speicherung gasförmiger Energieträger	5048
4. Gasspeicherung in der Medizin	5051
5. Gasspeicherung unter Umweltaspekten	5053
6. Zusammenfassung und Ausblick	5055

setzungen ein einsatzfähiges Gasspeichermaterial erfüllen muss. Dabei geht es nicht um einen vollständigen Literaturüberblick, sondern darum, die unterschiedlichen Ansätze zur Gasspeicherung vorzustellen. Zwischen den beiden Hauptforschungsrichtungen in diesem Gebiet – der Speicherung gasförmiger Energieträger und der Erforschung medizinischer Einsatzmöglichkeiten – gibt es bisher kaum Berührungspunkte. Ziel dieses Aufsatzes ist es daher auch, beide Richtungen gemeinsam zu betrachten, um so aufzuzeigen, welche Gebiete schon bald von Entwicklungen bei der Gasspeicherung profitieren können.

1.1. Adsorption, Desorption, Speicherung und induzierte Freisetzung von Gasen

Das Verb „speichern“ bedeutet laut Duden „[in einem Speicher zur späteren Verwendung] aufbewahren, lagern“.^[1] Definitionsgemäß muss es also möglich sein, ein gespeicherten Gas nach einer bestimmten Zeit in irgendeiner nutzbringenden Form wieder aus einem mit dem Gas beladenen Material freizusetzen. In vielen wissenschaftlichen Publikationen werden durch Gasadsorptionsexperimente die maximale Adsorptionskapazität, die Oberfläche oder das Porenvolumen eines Materials bestimmt. Auf diese Weise lässt sich wohl die maximal mögliche Speicherkapazität bestimmen, doch diese ist nicht unbedingt gleichzusetzen mit der nutzbaren Kapazität – vor allem dann nicht, wenn die Gase stark mit dem Speichermaterial wechselwirken oder wenn kinetische Effekte dazu führen, dass ein Teil des adsorbierten Gases nicht schnell genug freigesetzt wird. Praxisbezogene Hinweise auf die Eigenschaften des Speichermaterials erhält man vielmehr aus Desorptionsexperimenten:^[2] Entspricht die Desorptionsisotherme exakt der Adsorptionsisotherme (Ab-

[*] Prof. R. E. Morris, Dr. P. S. Wheatley
EaStChem School of Chemistry, University of St Andrews
Purdie Building, St Andrews KY16 9ST (Großbritannien)
Fax: (+44) 1334-463-808
E-Mail: rem1@st-andrews.ac.uk

bildung 1 a), so kann wahrscheinlich alles Gas leicht freigesetzt werden, da es nur schwach mit dem Material wechselwirkt. Eine große Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsisothermen (Abbildung 1 b) lässt dagegen darauf

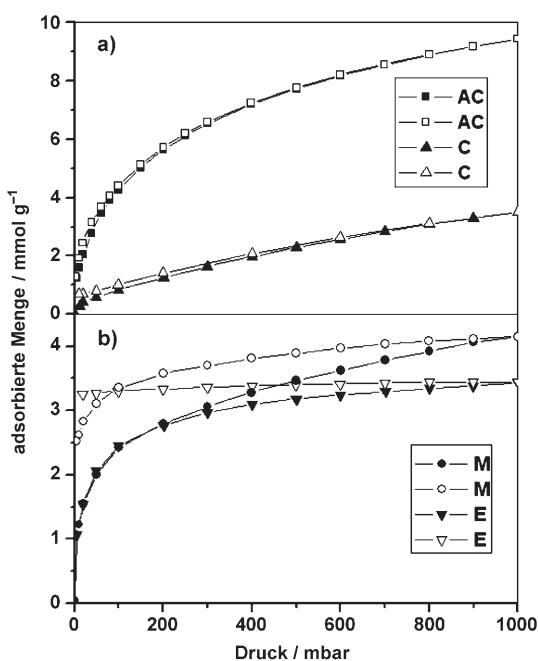


Abbildung 1. Wasserstoffsadsorptions- und -desorptionsisothermen (gefüllte Symbole) und -desorptionsisothermen (leere Symbole) für Kohlenstoffmaterialien und MOFs bei 77 K bis 1000 mbar. a) Bei AC und C tritt praktisch keine Hysterese auf; b) ausgeprägte Hysterese bei E und M. AC ist Aktivkohle, C, E und M sind poröse metall-organische Netzwerke mit Nickelionen. Wiedergabe nach Lit. [70] mit freundlicher Genehmigung der AAAS.

schließen, dass das Gas weniger leicht abgegeben als adsorbiert wird. Die Ursache hierfür kann eine sehr starke Wechselwirkung zwischen dem Gas und dem Material oder irgendein anderer kinetischer Effekt sein; beispielsweise könnte ein elastisches Netzwerk verhindern, dass die Desorption vollständig abläuft. Eine solche Hysterese ist nicht automatisch ein Problem und kann sogar auf Speichermaterialien mit besonderen Eigenschaften aufmerksam machen.

Ob ein Material wirklich über eine hohe Speicherkapazität verfügt, ergibt sich gewöhnlich nicht aus seiner maxi-

malen Adsorptionskapazität, sondern aus der Gasmenge, die es unter den Einsatzbedingungen zu liefern vermag. Diese beiden Werte können deutlich voneinander abweichen, wobei die Differenz von den Bedingungen bei der Gasfreisetzung abhängen kann. So wurden die Desorptionskurven in Abbildung 1 erhalten, indem einfach der Gasdruck über dem Speichermaterial verringert wurde. Die Freisetzung eines Gases kann aber auch durch Temperaturerhöhung oder UV-Bestrahlung ausgelöst werden, sowie durch chemische Substanzen, die das adsorbierte Gas verdrängen. Die zuletzt genannte Methode erwies sich besonders in medizinischen Anwendungen als erfolgreich (siehe Abschnitt 4). Ein gutes Gasspeichermaterial sollte sich nicht nur durch eine hohe maximale Adsorptionskapazität auszeichnen, sondern auch eine auf seine Anwendung abgestimmte Menge an Gas liefern. Manche Materialien sollten überdies Tage, Monate oder gar Jahre lang lagerfähig sein, ohne dass sich die Gasfreisetzungskarakteristika ändern.

Selbst Materialien, die allen aufgeführten Anforderungen hervorragend genügen, müssen nicht zwingend für praktische Anwendungen geeignet sein. Die Möglichkeit der Maßstabsvergrößerung, die (Wieder)Beladungskinetik, technische Aspekte und nicht zuletzt Kostenfaktoren spielen eine ebenso wichtige Rolle bei der Materialauswahl. Aus chemischer Sicht – und besonders in Hinblick auf die Entdeckung neuer Materialien – sind es vorrangig Untersuchungen zur Adsorption und Desorption, zur verfügbaren Kapazität und zur Speicherlebensdauer, die Anhaltspunkte auf ein erfolgversprechendes Gasspeichermaterial geben.

Bei der Beschreibung von maximalen Adsorptionskapazitäten hat jedes Forschungsfeld seine eigenen Konventionen. Eine Adsorptionskapazität kann in Form von Massen- oder Gewichtsprozent (z. B. 10 Gew.-%) angegeben werden, sowie als Masse pro Masseneinheit (z. B. 0.1 g Gas pro g Material) oder als Stoffmenge pro Masseneinheit (z. B. 0.01 mol Gas pro g Material). Auch das Gasvolumen pro Masseneinheit (z. B. 100 cm³ Gas pro g Material) oder pro Volumen (z. B. 100 cm³ Gas pro cm³ Material) wird als Maß verwendet, gelegentlich auch das Verhältnis des adsorbierten Gasvolumens zum Volumen des Speichermaterials (z. B. 100 v/v). Alle derartigen Werte sind aber nur im Zusammenhang mit Angaben zur Temperatur und zum Maximaldruck der Messung aussagekräftig.



Russell Morris, geboren in St Asaph in Nordwales, studierte Chemie an der Universität Oxford und forschte als Postdoktorand an der Universität von Kalifornien in Santa Barbara, bevor er 1995 nach Großbritannien zurückkehrte. Er ist Professor für Chemie an der Universität von St Andrews und beschäftigt sich mit der Synthese, Charakterisierung und Anwendung von porösen Festkörpern.



Paul Wheatley, geboren 1977 in Kirkcaldy (Schottland), studierte Chemie an der Universität von St Andrews (BSc 1999). Nach der Promotion 2003 ist er heute an gleicher Stelle als Forscher tätig und untersucht die Synthese und Anwendung poröser Materialien.

2. Nanoporöse Materialien

Poröse Materialien können hoch geordnete Strukturen mit definierten Porengrößen haben oder ungeordnet sein und sehr unterschiedliche Porengrößen aufweisen.^[3,4] Hier betrachten wir nanoporöse Festkörper (auch als mikroporöse Festkörper bezeichnet), deren Poren ungefähr so groß oder nur wenig größer sind als Gasmoleküle (maximale Porendurchmesser: ca. 2 nm). Zeolithe,^[5,6] poröse Alumosilicate^[7,8] und Alumophosphate^[9,10] sind die Musterbeispiele für entsprechende kristalline Festkörper (Abbildung 2). Natürliche

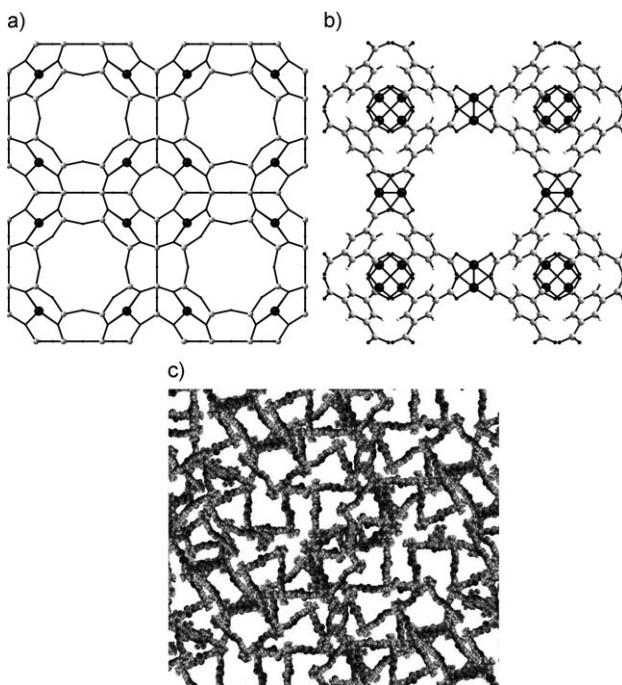


Abbildung 2. Aufbau eines Zeoliths mit dehydratisierter LTA-Struktur (a), eines metall-organischen Netzwerks mit dehydratisierter HKUST-1-Struktur (b) und eines intrinsisch mikroporösen Polymers (c). Die schwarzen Atome in (a) und (b) markieren zugängliche Koordinationszentren im Zeolith bzw. MOF.

und synthetische Zeolithe wurden besonders zur Trennung von Gasgemischen (z.B. O₂ von N₂ in Luft) vielfach untersucht. Hoch kristalline poröse Koordinationspolymere aus Metallionen und organischen Brückenliganden (metall-organische Netzwerke, MOFs) sind ein neuerer Ansatz.^[11,12] Durch die große Zahl unterschiedlicher organischer Brückenliganden, die Metallionen und -cluster verknüpfen können, eröffnet sich ein Zugang zu unzähligen Materialien. Diese hoch porösen Festkörper bringen es oft auf innere Oberflächen über 5000 m² g⁻¹.^[13,14] Zeolithe dagegen meist nur auf einige hundert m² g⁻¹.

Hoch kristalline Materialien haben den Vorteil, dass sie mit Beugungsmethoden charakterisiert werden können. So erhält man über Zeit und Raum gemittelte Kristallstrukturen, mit deren Hilfe das maximale Porenvolumen exakt berechnet werden kann. Dieses maximale Porenvolumen kann in der Praxis aber nicht immer genutzt werden, etwa wenn sich Gastmoleküle nicht aus dem Material entfernen lassen oder

wenn Kristalldefekte oder Verunreinigungen vorliegen. Anders als bei anorganischen Materialien wie Zeolithen stellt bei MOFs die geringe Temperaturbeständigkeit ein Problem dar: Viele potenziell interessante poröse Festkörper lassen sich nicht erhalten, da die Strukturen beim Erhitzen zusammenbrechen, bevor die Gastmoleküle aus den Poren entfernt werden. In früheren Beiträgen zu MOFs wurden oft geringere „maximale Adsorptionskapazitäten“ beschrieben als erwartet. Die wahrscheinlichste Erklärung hierfür ist eine unvollständige Entfernung der Gastmoleküle^[15] im „Aktivierungsschritt“. Mittlerweile sind allerdings viele hoch poröse MOFs für Gasspeicheranwendungen bekannt.^[16-18]

Nichtkristalline Materialien sind gleichermaßen interessant für die Gasspeicherung. Am wichtigsten ist wohl Aktivkohle, aber auch nanoporöse organische Polymere und metall-organische Netzwerke gewinnen zunehmend an Bedeutung. Derartige Materialien sind schwerer zu charakterisieren als kristalline nanoporöse Festkörper – und ihre Funktionsweise ist weniger augenfällig –, doch auch sie haben ihre Vorteile. Aktivkohle^[19,20] wird schon seit langem als Adsorbens verwendet, speziell in Gasfiltern. Die Pyrolyse vieler Kohlenstoffquellen (Kohle, Holz, Kokosschalen usw.) ergibt polymere Materialien mit Oberflächen weit über 1000 m² g⁻¹ (und sogar über 3000 m² g⁻¹).^[21] Leider sind die inneren Oberflächen von Aktivkohlen oft chemisch uneinheitlich, und die Porengrößen schwanken beträchtlich. Die Gasadsorptionseigenschaften einwandiger Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs) werden seit kurzem ebenfalls untersucht.^[22]

Verschiedene Arten von vernetzten nanoporösen Polymeren (bisweilen als Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs) bezeichnet) sind beschrieben worden.^[23,24] Organische Polymere zeichnen sich durch ihre vielfältigen chemischen Funktionalitäten (durch die große Auswahl an Monomeren) und ihre leichte Verarbeitung aus, wodurch einstellbare oder leicht formbare Festkörper zugänglich werden.

Einige poröse Materialien zeigen neben der Gasadsorption und Gasspeicherung zusätzliche interessante Eigenschaften. Ein besonders wichtiger Aspekt ist die Elastizität: Anorganische Netzwerke werden gemeinhin als starr betrachtet, aber in Wirklichkeit sind sogar Zeolithe elastisch und haben ungewöhnliche Eigenschaften wie eine negative thermische Ausdehnung.^[25,26] Ähnliches gilt für die meisten MOFs und Kohlenstoffmaterialien. Einige bemerkenswerte MOFs (z.B. MIL-53^[27] und MIL-88^[28,29]) und zahlreiche Polymere verfügen über eine beträchtliche Elastizität. Diese Eigenschaft wirkt sich naturgemäß auf die speicherbare Gasmenge aus, und auch darauf, wie viel Gas unter welchen Bedingungen freigesetzt wird.^[30,31]

Ein weiteres Strukturmerkmal, das die Fähigkeit eines Materials zur Gasadsorption und -speicherung beeinflusst, sind die zugänglichen Bindungsstellen. Einige Festkörper enthalten koordinativ ungesättigte Metallionen oder organische funktionelle Gruppen, an denen die Gasmoleküle stärker gebunden werden können als in Materialien ohne solche Zentren. In dehydratisierten Alumosilicaten wird die negative Ladung des Zeolithgerüsts durch frei bewegliche Kationen kompensiert (Abbildung 2), die Wechselwirkungen mit Gasmolekülen eingehen können,^[32,33] und auch MOFs^[18,34,35]

und Polymere^[36] mit zugänglichen Metallzentren wurden hergestellt. Dieses Strukturmerkmal erscheint in Hinblick auf die Gasspeicherung besonders interessant.

Poröse Materialien werden häufig anhand ihrer spezifischen Oberfläche charakterisiert. Dabei werden üblicherweise Werte für die Stickstoffadsorption bestimmt und mithilfe der Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Gleichung umgerechnet. Die BET-Gleichung gilt für großporige (mesoporöse) Materialien, in denen keine Kapillarkondensation auftritt, nicht aber für nanoporöse Materialien. In diesem Fall liefert die BET-Gleichung ein „Oberflächenäquivalent“ für ein entsprechendes hypothetisches Material mit einer durchgängig planaren Oberfläche, das zwar kein absolutes Maß aber ein nützlicher Vergleichswert ist. Da die Oberfläche gelegentlich auch nach der Langmuir-Gleichung berechnet wird, sollte man vor jedem Vergleich klären, welche Gleichung verwendet wurde.

3. Speicherung gasförmiger Energieträger

Zurzeit ist man bestrebt, die Emissionen aus der Energieerzeugung weltweit zu reduzieren. In diesem Zusammenhang ist die Speicherung gasförmiger Brennstoffe – hauptsächlich Wasserstoff, aber auch Methan und anderer Kohlenwasserstoffe – in den Brennpunkt gerückt.

3.1. Wasserstoffspeicherung

In vielen Regierungsprogrammen ist die „Wasserstoffwirtschaft“ als energiepolitisches Ziel festgeschrieben. Eine Grundvoraussetzung für die Umsetzung dieser Vorhaben ist die sichere und ökonomische Speicherung von Wasserstoff. Das US-Energieministerium hat für Anwendungen in wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen ambitionierte Vorgaben gesetzt: Speicherkapazitäten von 6.0 Gew.-% und 45 g L⁻¹ bis 2010, 9.0 Gew.-% und 81 g L⁻¹ bis 2015).^[37] Diese Anforderungen beziehen sich wohlgernekt auf das gesamte Speichersystem und nicht nur auf das Speichermaterial.

Grundsätzlich lässt sich Wasserstoff auf dreierlei Arten speichern. Ein schlichter Tankbehälter wäre die einfachste Lösung, doch um ausreichende Speicherdichten zu erhalten, müsste man auf eine Verflüssigung bei tiefen Temperaturen und/oder hohen Drücken zurückgreifen. Die Speicherung von Wasserstoff in Form chemischer Verbindungen wie Metall- oder Nichtmetallhydride wäre eine weitere Möglichkeit, doch die großen Energieunterschiede zwischen Speicherzustand und freiem Wasserstoff führen zu Problemen hinsichtlich Reversibilität und Wärmeentwicklung.^[38] Die dritte Alternative ist die Physisorption von Wasserstoff in einem nanoporösen Material: Zeolithe,^[39] MOFs^[40,41] und Kohlenstoffmaterialien^[42,43] wurden bereits intensiv untersucht, und auch organische Polymere geraten zunehmend in den Brennpunkt.^[24] Die folgende Diskussion vergleicht die verschiedenen Materialien und zeigt, welche Herausforderungen die Entwicklung neuer Wasserstoffspeicher birgt.

Die Wechselwirkungen zwischen physisorbierten Wasserstoffmolekülen und einem porösen Material sind schwach

($\Delta H_{\text{ads}} < 10 \text{ kJ mol}^{-1}$), sodass – im Unterschied zu anderen Wasserstoffspeichern – keinerlei Probleme hinsichtlich der Reversibilität oder durch Wärmeentwicklung beim Beladen zu erwarten sind. Als Folge der geringen Wechselwirkungsenergie wird Wasserstoff aber erst bei tiefen Temperaturen adsorbiert, und entsprechende Messungen werden üblicherweise bei 77 K ausgeführt. Daher wird verstärkt nach Wegen geforscht, die Adsorption bei Raumtemperatur zu verbessern und die Speicherkapazität zu erhöhen. Aus ähnlichen Gründen werden relativ hohe Drücke benötigt, um hohe Adsorptionskapazitäten zu erreichen, und auch in diesem Punkt besteht noch Verbesserungsbedarf.

Generell können nanoporöse Materialien aber mehr Wasserstoff speichern als einfache Tankbehälter. Abbildung 3

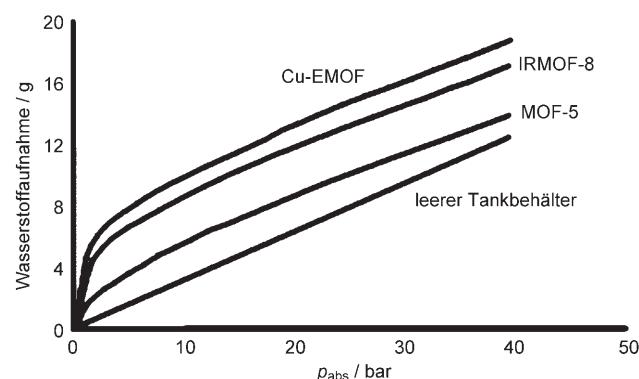


Abbildung 3. Wasserstoffsaufnahme in einem leeren Tankbehälter im Vergleich mit drei MOF-Materialien bei 77 K: Cu-EMOF (eine Variante des in Abbildung 2 b skizzierten HKUST-1), IRMOF-8 und MOF-5. Cu-EMOF nimmt ungefähr 44 % mehr Wasserstoff auf als der leere Tankbehälter. Bei noch höheren Drücken können sich die Kurven allerdings schneiden. Wiedergabe nach Lit. [44] mit freundlicher Genehmigung der RSC.

zeigt die Ergebnisse von Experimenten, die Müller et al.^[44] im Labormaßstab ausführten. Sie verglichen die Wasserstoffsaufnahme durch MOFs mit der Speicherkapazität eines leeren Tanks bei 77 K. Bis zu einem Druck von 40 bar nahmen die drei untersuchten MOFs mehr H₂ auf als der leere Behälter; eine Variante des Kupfer-MOFs HKUST-1^[18] lieferte besonders gute Ergebnisse.

Die Wasserstoffsorptionskapazität variiert für unterschiedliche nanoporöse Festkörper beträchtlich, doch alle Untersuchungen stimmen darin überein, dass die Oberfläche die maximale Adsorptionskapazität bestimmt. Hirscher et al.^[42] zeigten, dass die Adsorptionskapazität bei 77 K und hohen Drücken (bis 70 bar) für einige Kohlenstoffmaterialien gut mit der spezifischen Oberfläche korreliert. Wenn man die Dichte von flüssigem Wasserstoff als Obergrenze für in Schichten adsorbiertes H₂ ansetzt, ergibt sich ein theoretischer Maximalwert von 2.28×10^{-3} Gew.-% m⁻² g für die Wasserstoffspeicherkapazität pro Oberflächeneinheit in Kohlenstoffmaterialien. Die Messungen bei 77 K ergaben einen linearen Zusammenhang zwischen Oberfläche und Wasserstoffsaufnahme (Steigung: 1.91×10^{-3} Gew.-% m⁻² g), der von anderen Forschergruppen bestätigt wurde.^[45] Die Differenz zwischen Messdaten und Rechnungen ist leicht mit

Temperaturunterschieden und einer geringeren Dichte der Monoschicht bei 77 K zu erklären.^[42] Es wurde nachgewiesen, dass diese Korrelation von Oberfläche und Wasserstoffaufnahme nicht nur für Kohlenstoffmaterialien, sondern auch für Zeolithe, MOFs und Preußischblau-Analoga näherungsweise zutrifft (Abbildung 4).^[46–49] Die chemische Zusammensetzung

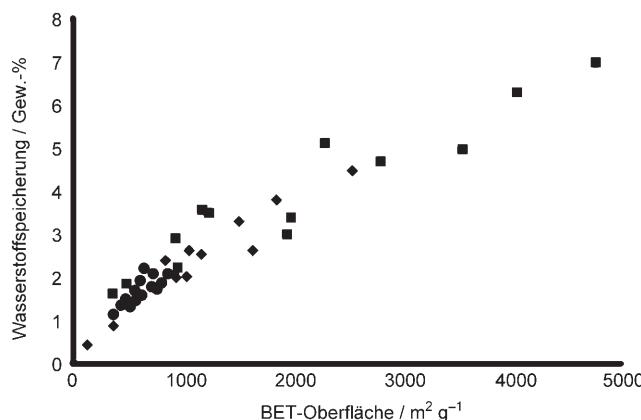


Abbildung 4. Maximale Wasserstoffsorptionskapazitäten für Zeolithe (●), MOFs (■) und Kohlenstoffmaterialien (◆). Daten aus Lit. [40] und Lit. [48].

eines Materials scheint hinsichtlich der maximalen Aufnahmefähigkeit weniger wichtig zu sein als seine Oberfläche. Andere Parameter wie der zur Aufnahme der Maximalmenge benötigte Druck oder das Verhalten bei niedrigen Drücken hängen hingegen von den chemischen Eigenschaften ab. Ein Vergleich von MOF-5 und HKUST-1 durch Hirscher und Panella^[40] zeigte, dass die Adsorption bei niedrigen Drücken (und folglich niedrigen Bedeckungsgraden) durch die unterschiedlichen Adsorptionswärmen ΔH_{ads} bestimmt wird und nicht durch die Oberfläche. Auch die Porengröße hat einen starken Einfluss auf das Bindungsverhalten von Wasserstoffmolekülen in porösen Festkörpern. Materialien mit kleinen, stark gewölbten Poren wechselwirken stärker mit Wasserstoffmolekülen als großporige Materialien.

Die meisten Adsorptionsmessungen wurden bei 77 K ausgeführt. Bei dieser Temperatur und 1 bar Druck zeigen Zeolithe maximale Adsorptionskapazitäten um 1–2 Gew.-% Wasserstoff.^[48] Weil Zeolithe per se keine Leichtmaterialien sind, können sie die Vorgaben des US-Energieministeriums kaum erfüllen. Kohlenstoffmaterialien und MOFs mit sehr großen Oberflächen sind aussichtsreicher; beispielsweise hat MOF-177 bei 77 K und 70 bar eine maximale Adsorptionskapazität von 7 Gew.-%.^[50,51] Auch Polymere, deren Adsorptionskapazitäten noch hinter den Werten für MOFs und Kohlenstoffmaterialien zurückbleiben, könnten zu Speichermaterialien mit großen Oberflächen weiterentwickelt werden.^[52–56]

Für Anwendungen in (mobilen) Wasserstoffspeichern müssen die Adsorptionskapazitäten bei Raumtemperatur noch deutlich erhöht werden. Derzeit scheinen MOFs oder Kohlenstoffmaterialien in Bezug auf ihre Kapazität erwähnenswert, allerdings machen die tiefen Arbeitstemperaturen eine entsprechende Ausstattung erforderlich, sodass ent-

sprechende Gasspeichersysteme komplexer, schwerer und teurer würden. Um dies zu vermeiden, sollte die Gasspeicherkapazität nanoporöser Festkörper nahe bei Raumtemperatur verbessert werden. Bei Raumtemperatur adsorbieren auch die MOFs und Kohlenstoffmaterialien mit den größten Oberflächen lediglich 1–2 Gew.-% Wasserstoff. Unter diesen Bedingungen sind die Adsorptionswärmen von 5–10 kJ mol^{-1} größtenteils vergleichbar mit der thermischen Schwingungsenergie. Eine Strategie zur Kapazitätserhöhung besteht in der Vergrößerung der Oberfläche. Materialien mit sehr großen Oberflächen und sehr kleinen Poren könnten deutlich höhere Adsorptionskapazitäten aufweisen. Beträgt man aber die ohnehin schon großen Porenvolumina einiger der oberflächenreichsten MOFs, so scheint dieser Ansatz nur noch begrenzten Spielraum zu bieten. Eine weitere Strategie sieht vor, die Adsorptionsenergie zu erhöhen. Myers und Mitarbeiter^[57,58] zufolge würde eine Erhöhung der Adsorptionswärme auf 15 kJ mol^{-1} schon ausreichen, um die Adsorption bei Raumtemperatur wunschgemäß zu verbessern, und ein aktueller Bericht von Long et al. über Materialien mit ΔH_{ads} -Werten um 10 kJ mol^{-1} stützt diesen Ansatz.^[59,60] Andere Forschergruppen erhielten gute Ergebnisse bei der Adsorption von Wasserstoff in MOFs mit zugänglichen Metallzentren.^[61]

Um Speichermaterialien entwickeln zu können, muss man genau wissen, wie Wasserstoff mit Festkörpern wechselwirkt. Neutronenbeugungsuntersuchungen, Messungen der inelastischen Streuung und IR-spektroskopische Studien haben hierzu neue Informationen geliefert (Abbildung 5).^[62–64] Neutronenbeugungsexperimente von Long et al.^[59] an Pulvern deuten an, dass Wasserstoffmoleküle die stärksten Wechselwirkungen mit den koordinativ ungesättigten Mn^{2+} -Zentren im MOF-Gerüst eingehen. Auch Studien zur inelastischen Streuung^[35] sprechen für starke Wechselwirkungen mit zugänglichen Metallzentren.

Das entscheidende Problem bei der Kapazitätserhöhung durch ΔH_{ads} -Erhöhung liegt darin, genügend Zentren mit

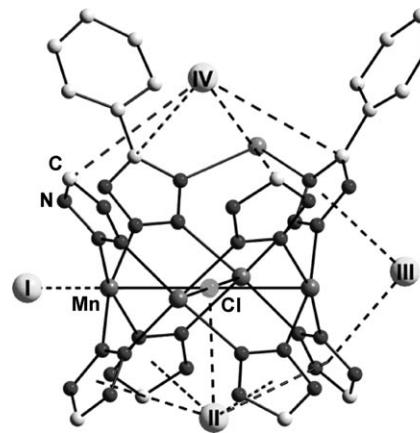


Abbildung 5. Bevorzugte D_2 -Adsorptionsstellen (I, II, III, IV) in einem Mangan-1,3,5-Benzoltristetrazolat-MOF gemäß Neutronenbeugungsstudien. Position I befindet sich nur 2.27 Å vom koordinativ ungesättigten Mn^{2+} -Ion des Gerüsts entfernt; die erwartete starke Wechselwirkung führt zu einer relativ hohen Adsorptionswärme. Wiedergabe nach Lit. [59] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

höheren Wechselwirkungsenergien in das Material einzuführen, um einen signifikanten Effekt auf die Adsorptionskapazität zu erzielen. Simulationen für MOFs belegen, dass eine höhere Wechselwirkungsenergie deutliche Auswirkungen haben sollte – allerdings nur bei niedrigen Drücken, denn in den Materialien liegt nur eine begrenzte Zahl an stark wechselwirkenden Zentren vor, und diese werden schnell besetzt.^[65] Um die Kapazität bei hohen Temperaturen zu verbessern, muss folglich die Dichte stark wechselwirkender Zentren erhöht werden.

Ähnliche Methoden zur Erhöhung der Adsorptionswärme wurden auch auf Polymere angewendet. Ein bemerkenswertes Beispiel umfasst den Einbau von Organowolframkomplexen,^[66] die H₂-Moleküle relativ stark binden. Ein wichtiger Aspekt dieser Untersuchung war die Steuerung der Wasserstoffspeicherung und -freisetzung in einem solchen Material durch UV-Bestrahlung.

Alle bisher beschriebenen Strategien zur Verbesserung der Wasserstoffsaunahme durch poröse Materialien beruhen auf der Verstärkung von Wechselwirkungen zwischen den H₂-Molekülen und dem Festkörper. Die Adsorption von atomarem anstelle von molekularem Wasserstoff kann die Wechselwirkungsenergie zwischen Gas und Festkörper erhöhen und die effektive Oberfläche des Festkörpers vergrößern, da auch Stellen zugänglich werden, die keine H₂-Moleküle anlagern können. Die „Spillover“-Technik wurde genutzt, um die Wasserstoffadsorption in MOF-5 und IRMOF-8 zu verstärken.^[67–69] Bei diesem Verfahren dissoziiert ein Metallkatalysator die Wasserstoffmoleküle in Atome, die dann vom Material adsorbiert werden können. Erste Resultate sind vielversprechend, das Potenzial der Methode für eine allgemeine Anwendung muss aber noch geprüft werden.

Auch die Elastizität von MOFs kann genutzt werden, um die Speichereigenschaften zu verbessern. Thomas und Rossinsky et al.^[70] berichteten über eine ausgeprägte Hysterese der Isothermen bei der Adsorption und Desorption von Wasserstoff (Abbildung 1b). Durch die flexiblen Brückengliganden können sich die Poren der untersuchten Struktur dynamisch öffnen und schließen, sodass bei hohem Druck adsorbiert Wasserstoff auch bei deutlich niedrigeren Drücken nicht abgegeben wird. In den beiden Nickel-Bipyridin-MOFs M und E (Abbildung 1b) sind Hohlräume durch Fenster miteinander verknüpft. Diese Fenster sind in Verbindung E kleiner als der kinetische Durchmesser von Wasserstoffmolekülen, sodass die Hysterese in diesem Fall am deutlichsten ausfällt.

3.2. Methanspeicherung

Methan ist der Hauptbestandteil von Erdgas und somit eine weitere interessante Gastspezies für Energiespeichermaterialien, die – im Unterschied zu Wasserstoff – schon bei Raumtemperatur merklich adsorbiert wird. Um eine effiziente Energiespeicherung in nanoporösen Materialien zu erzielen, muss adsorbiertes Methan („adsorbed natural gas“, ANG) eine ähnliche Energiedichte wie komprimiertes Erdgas („compressed natural gas“, CNG) erreichen, weshalb Methanspeicherkapazitäten um 35 Gew.-%^[71] oder 180 v/v^[72]

anzupeilen sind. Im Jahr 1998 fassten Menon und Komarneni^[73] den damaligen Wissensstand zu porösen Kohlenstoffmaterialien, Zeolithen, Siliciumdioxid und mesoporösen Festkörpern zusammen. Die Adsorptionswärmeln für die Physisorption von Methan schwanken gewöhnlich zwischen 10 und 20 kJ mol⁻¹, und wie beim Wasserstoff zeigen chemisch verschiedene Materialien einen linearen Zusammenhang zwischen Oberfläche und Adsorptionskapazität. Gegen Ende der 90er Jahre hatten sich Kohlenstoffmaterialien als Methanspeicher mit der höchsten Kapazität etabliert, sie boten aber wegen der geringen Packungsdichte keine Vorteile gegenüber komprimiertem Erdgas.^[73] Spätere Studien zu Kohlenstoffmaterialien ergaben verbesserte Methanspeicherungsfähigkeiten, wobei auch deutlich wurde, dass die Adsorptionskapazität für unterschiedliche Präparationen variiert (z.B. Pulver oder Fasern, feucht oder trocken).^[74–80]

In einer interessanten Arbeit wurden poröse Kohlenstoffmaterialien mit Erdgashydraten („natural gas hydrates“, NGHs), einer weiteren potenziellen Gasspeicherform, kombiniert.^[81] In NGHs ist Methan in Wasserkäfigen eingeschlossen. Auch bei der Adsorption von Methan in feuchten Kohlenstoffmaterialien bilden sich solche Clathrate in den Poren, wobei einige Nachteile reiner NGHs umgangen werden.

Die Erkenntnis aus Untersuchungen an Kohlenstoffmaterialien, dass für hohe Adsorptionskapazitäten große Oberflächen benötigt werden, führte direkt zu den hoch porösen MOFs. Schon gegen Ende der 90er Jahre wiesen die Arbeitsgruppen von Mori und Kitagawa nach, dass MOFs große Methammengen adsorbieren können.^[82] Einige Gruppen folgten ihrem Beispiel,^[83] und Yaghi und Mitarbeiter erhielten mit IRMOF-6 ein Material, das außergewöhnlich viel Methan aufzunehmen vermag.^[84]

Düren et al.^[72] berechneten die Adsorptionskapazitäten und -wärmeln sowie die Oberflächen zahlreicher MOFs, Zeolithe und Kohlenstoffmaterialien. Als für die Methanadsorption entscheidende Eigenschaften erwiesen sich erwartungsgemäß die Oberfläche, aber auch das Porenvolumen, die Gerüstdichte und die Adsorptionswärme. In weiteren theoretischen Studien wurden der Adsorptionsmechanismus sowie die Dichte von Methan auf Kohlenstoffmaterialien^[85, 86] und MOFs betrachtet.^[87–89]

Die Speicherung von Wasserstoff-Methan-Mischungen („Hythan“) wurde speziell im Hinblick auf Anwendungen in Fahrzeugen untersucht. Kowalczyk und Mitarbeiter sagten mithilfe von Monte-Carlo-Simulationen die Eigenschaften verschiedener Kohlenstoffmaterialien voraus; sie identifizierten Bündel aus einwandigen Nanoröhren mit 1–2 nm Durchmesser als bestes Speichermaterial.^[90]

Für die Synthese von Methanspeichermaterialien gelten letztlich die gleichen Anforderungen wie für Wasserstoffspeichermaterialien, insbesondere wird in beiden Fällen eine große Oberfläche benötigt. Der wichtigste Unterschied besteht darin, dass die Wechselwirkungsenergie zwischen Methan und der Materialoberfläche höher ist. Daher wird Methan schon bei Raumtemperatur in beträchtlichem Ausmaß adsorbiert, und die angestrebten Volumenverhältnisse für die Methanadsorption erscheinen sowohl mit Kohlenstoffmaterialien als auch mit MOFs erreichbar. Vor einer

erfolgreichen Anwendung dieser Materialien bedarf es aber noch einiger Verbesserungen in technischer (und ökonomischer) Hinsicht – besonders bei den MOFs.

3.3. Andere Kohlenwasserstoffe

Die Speicherung anderer gasförmiger Kohlenwasserstoffe wie Acetylen, Ethylen und leichter Alkane wurde bisher kaum studiert; der Schwerpunkt lag hier eher auf Adsorption und Trennung. Experimente der Arbeitsgruppe von Kitagawa zur Acetylenadsorption haben aber gezeigt, dass die Wechselwirkungen zwischen dem Gas und nanoporösen MOFs über die erwarteten Wasserstoffbrücken hinausgehen.^[91,92] Müller et al.^[44] wiesen nach, dass eine kleine Gasflasche mit MOF-5-Tabletten bei 10 bar dreimal so viel Propan adsorbiert wie die leere Flasche. Spezifische Anwendungen dieser Gase könnten eine detaillierte Erforschung ihres Adsorptionsverhaltens mit sich bringen.

4. Gasspeicherung in der Medizin

Zurzeit wird zwar vorrangig nach Speichermaterialien für gasförmige Energieträger geforscht, doch eine Kommerzialisierung ist viel eher in der medizinischen Gasspeicherung zu erwarten. Auf diesem Sektor stehen mögliche Anwendungen von Stickstoffmonoxid im Vordergrund, doch auch Kohlenmonoxid wird wegen seiner biologischen Wirkungen betrachtet.

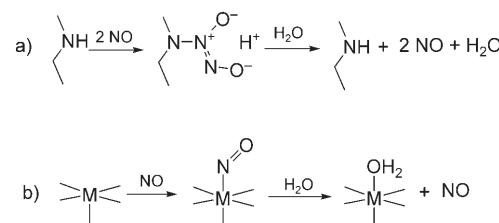
Im Unterschied zur Speicherung gasförmiger Energieträger geht es bei Speichermaterialien für medizinische Anwendungen weniger um die Kapazität als um die Freisetzung des Gases nach biologischen Erfordernissen. Eine kontrollierte Freisetzung ist entscheidend, denn die meisten untersuchten Gase (auch NO und CO) sind in großen Mengen toxisch und in zu geringen Mengen unwirksam.

4.1. Stickstoffmonoxid

Stickstoffmonoxid (NO) ist für Säugetiere von größter Bedeutung. Es ist an vielen physiologischen Prozessen wie der Gefäßweitung, der Erregungsleitung und der Wundheilung beteiligt, es hemmt die Thrombozytenaggregation und verhindert die Bildung von Blutgerinnseln. Mögliche Anwendungen von exogenem NO (das dem Körper zugeführt wird) in Prophylaxe und Therapie reichen von antithrombotischen Medizinprodukten über Verbandmaterialien bis hin zur Behandlung von bakteriellen oder Pilzinfektionen.^[93] Lösliche NO-Quellen, wie Glycerintrinitrat zur Anwendung bei Angina-Pectoris-Symptomen, sind auf verschiedenen Gebieten bereits weit entwickelt, doch dieser systemische Ansatz kann Nebenwirkungen hervorrufen. Eine NO-Inhalation war bei einigen Lungenleiden erfolgreich,^[94] die Behandlung mit NO aus einer Gasflasche ist für therapeutische Anwendungen aber wenig praktikabel. Für die meisten Therapien ist stattdessen eine gezielte NO-Freisetzung erforderlich, um systemische Nebenwirkungen zu vermeiden.^[95]

Zu diesem Zweck muss ein Material an eine bestimmte Stelle im Körper transportiert werden und dort das NO freisetzen. Da NO schnell biologisch abgebaut wird, sind Wirkungen nur in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche des Materials zu erwarten. Um NO in dieser Weise therapeutisch nutzen zu können, müssen geeignete Materialien und Techniken zur Speicherung und Freisetzung biologischer NO-Mengen entwickelt werden.

Die Forschung zu NO-Speichermaterialien konzentrierte sich bislang auf Polymere. Zwar sind für die meisten Polymere keine genauen Angaben möglich, doch die Adsorptionskapazitäten sprechen in vielen Fällen für eine ausgeprägte Nanoporosität. Das gespeicherte NO wird meist durch eine induzierte Freisetzung verfügbar, bei der das biologische Lösungsmittel Wasser eine Rolle spielt. Unter den Transportmaterialien für exogenes NO sind Polymere mit sekundären Aminofunktionen wohl am weitesten entwickelt.^[96–100] Pro Aminofunktion können zwei Moleküle NO in ionischen Diazenuimidaten chemisch gebunden (daher der Trivialname NONOate, Schema 1) und beim Kontakt mit Feucht-



Schema 1. Zwei Methoden zur chemischen Speicherung von NO:
a) als Diazenuimidat und b) durch Koordination an ein Metallion.
Beide Spezies geben NO bei Kontakt mit Wasser ab.

tigkeit bei einem bestimmten pH-Wert wieder freigesetzt werden. Da die Polymere aus chemisch unterschiedlichen organischen Monomeren aufgebaut werden können, lassen sich die NO-Freisetzungsscharakteristika dieser Materialien für therapeutische Anwendungen über einen weiten Bereich variieren.

NO freisetzende Materialien wurden in thrombozytenabweisenden^[101–105] und antibakteriellen Beschichtungen,^[106–112] äußerlichen dermatologischen Anwendungen^[113] und der Organkonservierung getestet.^[114] Für thrombozytenabweisende Beschichtungen von intra- und extrakorporalen Medizinprodukten haben einige Forschergruppen eine ausgezeichnete Wirksamkeit nachgewiesen.^[101–105] Eine Verminderung der thrombogenen Wirkung von Polymerbeschichtungen verbessert auch die Bioverträglichkeit von Diagnosegeräten wie Sauerstoffsensoren.^[103,115] Weitere Einsatzgebiete für NO freisetzende Polymere umfassen antibakterielle Beschichtungen, wobei NO die Bildung von Mikrobenfilmen erschwert,^[106–112] sowie äußerliche Anwendungen, die einer Kommerzialisierung wohl am nächsten sind: Bandagen mit NO speichernden Polymeren zur Behandlung von Leishmaniose befinden sich in einer frühen klinischen Testphase.^[113,116] Auch andere Methoden zur induzierten Freisetzung aus Polymeren wurden erforscht, etwa die licht-

induzierte Freisetzung von Stickstoffmonoxid aus metallhaltigen Polymeren.^[117–118]

In neuerer Zeit wurden auch poröse Materialien wie Zeolithe und MOFs untersucht. Die toxikologisch gut charakterisierten Zeolithe haben ähnliche Transportkapazitäten wie die besten Diazeniumdiolat-Polymeren (ca. 1 mmol NO pro Gramm Zeolith). Aus der Verwendung in der katalytischen Zersetzung von Stickstoffoxiden (DeNOx-Katalyse) ist viel über die Wechselwirkung von Zeolithen mit NO bekannt. Die ausgeprägte Hysterese der Isothermen für die Adsorption und Desorption von NO auf Zeolithen (Abbildung 6)

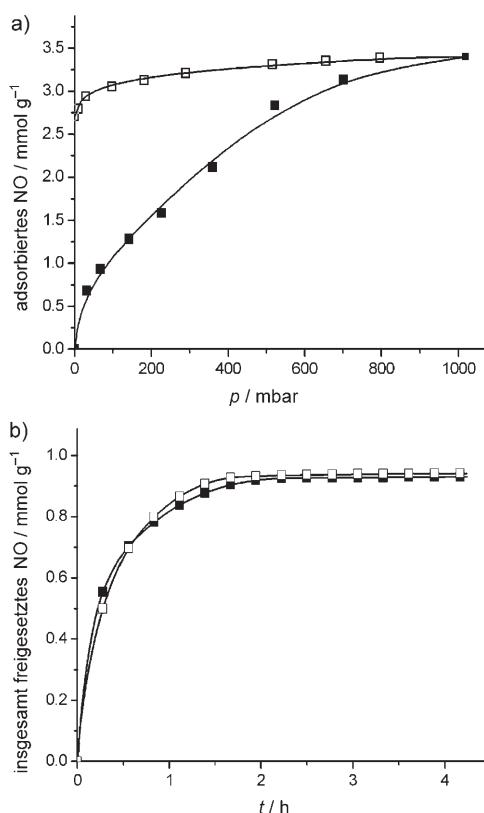


Abbildung 6. a) Die Adsorptions- (■) und Desorptionsisothermen (□) für NO auf Zeolith-A (nach Ionenaustausch mit Zn²⁺-Ionen) zeigen bei 298 K eine große Hysterese. b) Die NO-Freisetzung beim Kontakt mit Wasser verläuft nach 3 Wochen (□) und 1 Jahr Lagerzeit (■) mit einem ähnlichen Profil.^[119]

deutet auf eine starke Wechselwirkung der Gasmoleküle mit den im Zeolithgerüst eingelagerten Kationen hin, die IR-spektroskopisch leicht als Koordination von NO an Metallzentren identifiziert werden kann. Diese Art der Chemisorption tritt allgemein bei der Speicherung von NO in Zeolithen auf, und die hohe Adsorptionsenergie (um 90 kJ mol⁻¹ für Zeolith mit Kupferionen)^[15] zeigt eine starke Bindung des Gases an. Die Freisetzung von NO aus den Zeolithen wird – wie auch bei den Diazeniumdiolat-Polymeren – durch das physiologische Lösungsmittel Wasser induziert.

Die Freisetzungsgeschwindigkeit kann über die Wahl des Zeolithen zu einem gewissen Grad gesteuert werden. Wie

schnell die Freisetzung erfolgen soll, hängt von der jeweiligen Anwendung ab: Für eine antithrombogene Wirkung kann schon ein NO-Fluss von 10⁻¹⁰ mol cm⁻² min⁻¹ ausreichen.^[95] Bei Zeolithen lässt sich die Geschwindigkeit, mit der Wasser in das Material hinein und NO aus diesem heraus diffundiert, über den Strukturtyp, die Zusammensetzung oder einen Polymerzusatz steuern. Wie bei der Speicherung gasförmiger Energieträger kann auch die Kapazität entscheidend sein, wenn das Gas über einen längeren Zeitraum – selbst bei schwachem Fluss – freigesetzt werden soll. Dies ist besonders wichtig, wenn entladene Materialien nicht leicht ausgetauscht werden können (z.B. bei NO-Speichern im Blutkreislauf).

NO freisetzende Zeolithe haben die erwartete biologische Aktivität: Wheatley et al.^[119] wiesen bei Versuchen mit thrombozytenreichem Plasma eine Thrombosehemmung nach (Abbildung 7), und NO freisetzende Zeolithe lösten auf menschlicher Haut in Studien von Mowbray und Mitarbeitern keinerlei Entzündungen aus, wie sie mit chemisch erzeugtem NO (beim Ansäuern von Nitrit-Cremes) entstehen, das bei äußerlichen Anwendungen eine Alternative zu Gasspeichermaterialien darstellt.^[124]

Langzeitexperimente mit Zeolithen deuten darauf hin, dass Gase ohne Verluste über ein Jahr lang gespeichert und

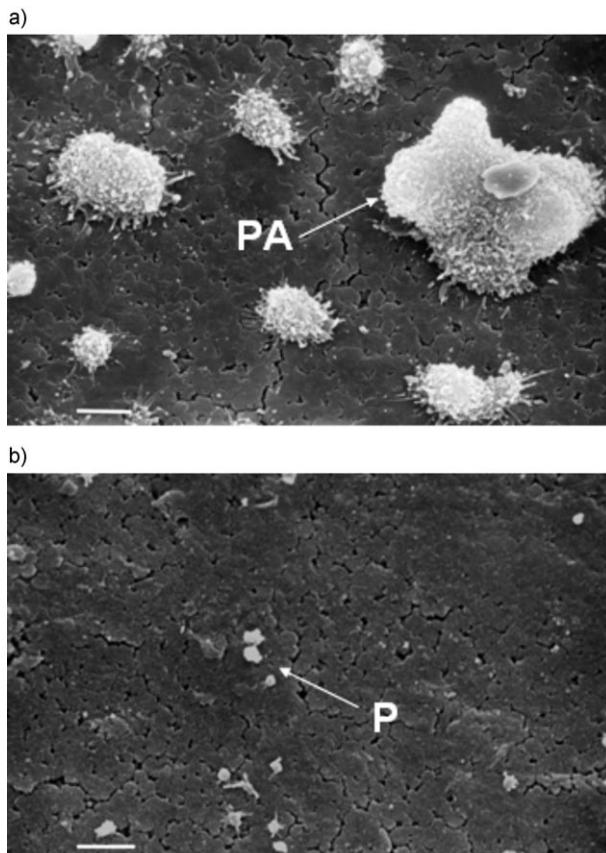


Abbildung 7. Rasterelektronenmikroskopische Bilder der Oberflächen von Co-Zeolith-A-Scheiben (a) und NO-beladenen Co-Zeolith-A-Scheiben (b) nach Behandlung mit thrombozytenreichem Plasma (menschlichem Blut ohne rote und weiße Blutkörperchen). In (a) sind große Thrombozytenaggregate (PA) zu erkennen, in (b) nur wenige, isolierte Thrombozyten (P). Die NO-Beladung verringert deutlich die Adhäsion von Thrombozyten an der Oberfläche. Maßstab 10 µm; siehe Lit. [119] für Details.

anschließend freigesetzt werden können (Abbildung 6b), was für die meisten Anwendungen ausreicht.^[119] Durch diese Beständigkeit und die unbedenklichen toxikologischen Eigenschaften bieten sich Zeolithe für äußerliche Anwendungen (wie zur Wundbehandlung) an, wenn weitere Versuche an menschlicher Haut ihre Eignung bestätigen.

MOFs sind Zeolithen darin ähnlich, dass NO an zugängliche Metallzentren binden kann. Die extreme Porosität von MOFs lässt wiederum eine hohe Speicherkapazität erhoffen: Mittlerweile wurden NO-Adsorptions-^[15] und NO-Freisetzungskapazitäten^[125] bestätigt, die nahezu fünfmal größer sind als für Zeolithe. IR-spektroskopische Experimente belegen, dass NO wie in Zeolithen stark an die zugänglichen Metallzentren der MOFs bindet, und auch hier kann eine Substitution von NO durch Wasser die Gasfreisetzung induzieren. MOFs sind aber oft weniger hydrolysebeständig als Polymere und Zeolithe, und ihre toxikologischen Eigenschaften sind weitgehend unbekannt, sodass noch unklar ist, ob sie sich für biologische Anwendungen eignen. Die Vielfalt an möglichen Strukturen und chemischen Zusammensetzungen und die vorteilhaften Porositäten von MOFs rechtfertigen aber weitere Untersuchungen.

4.2. Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid (CO) wird ebenso wie NO oft mit seiner Giftwirkung in Verbindung gebracht, und unter Umweltgesichtspunkten kann die Adsorption und Sequestrierung dieser Gase erstrebenswert sein. Die zahlreichen potenziellen biologischen und medizinischen Anwendungen von CO lösen dagegen Erstaunen aus. Mittlerweile gibt es reichlich Literatur zu Kohlenmonoxid freisetzenden Molekülen (carbon monoxide releasing molecules, CORMs), die als lösliche Speicherformen dienen und CO in biologischen Medien abgeben können.^[126,127] Erstaunlicherweise liegen kaum Ergebnisse zur CO-Speicherung in porösen Materialien vor, zumal für die Freisetzung des Gases aus Festkörpern dieselben Vorteile zu erwarten sind wie bei NO. Einige metallhaltige poröse Polymere binden CO reversibel, biologische Tests stehen aber noch aus.^[128]

Über die Wechselwirkungen von CO mit porösen Materialien ist viel bekannt, da es oft als Sonde in IR-spektroskopischen Messungen dient.^[64,129,130] Exakte Informationen zur Bindung von CO in Zeolithen ergeben sich außerdem aus Kristallstrukturanalysen.^[131] Auf dieser Grundlage sollte es möglich sein, aussichtsreiche Gasspeichermaterialien zu entwickeln.

4.3. Sauerstoff

Speichermaterialien für Sauerstoff sind zumeist Oxidkeramiken, kürzlich wurden aber auch poröse Kohlenstoffmaterialien untersucht, um die Strahlentherapie von Tumoren zu verbessern.^[132] Darüber hinaus sind einige poröse Polymere bekannt, die den Festkörpern mit reversibler CO-Bindung ähneln (siehe Abschnitt 4.2). Diese Materialien wurden ursprünglich als Proteinmodelle entwickelt; ihr Potenzial als

Gasspeicher zeigte sich erst später. Mit 0.9 mol O₂ pro mol Metall speichern die Polymere deutlich mehr Sauerstoff als Zeolithe mit ähnlichen Komplexen; die Freisetzung wird durch Stickstoffgas ausgelöst.^[133] Die Materialien eignen sich gut für die kontrollierte Freisetzung kleiner Gasmengen in biologischen Anwendungen, allerdings müssen toxikologische Aspekte berücksichtigt werden, denn die gängigen Systeme enthalten Cobalt als Metall.

5. Gasspeicherung unter Umweltaspekten

Im Zusammenhang mit Umweltschutz verbindet man den Begriff „Speicherung“ oft mit der langfristigen oder endgültigen Entfernung eines schädlichen Gases aus der Umgebung. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf Materialien mit großen Adsorptionskapazitäten und außergewöhnlich starker oder „irreversibler“ Bindung. Diese Vorgehensweise ist vor allem für Treibhausgase wie Kohlendioxid interessant, aus anderen Gründen aber auch für toxische Gase wie Schwefeldioxid und Ammoniak, die Umweltschäden verursachen. Ein alternativer Ansatz beruht auf der Abtrennung von Kohlendioxid oder anderen Gasen aus Abgasen oder Rauchgasen, um diese dann einer weiteren Verwendung zuzuführen. Auch hierfür können poröse Materialien angewendet werden.

5.1. Kohlendioxid

Die Verringerung des Kohlendioxid(CO₂)-Ausstoßes ist ein Aspekt, der Umweltschutz und Energiewirtschaft gleichermaßen betrifft. CO₂ trägt stark zur Erderwärmung bei, sodass neue Technologien benötigt werden, um den CO₂-Ausstoß zu senken und so den Klimawandel aufzuhalten. Prinzipiell wäre dies durch CO₂-Sequestrierung oder die Nutzung CO₂-neutraler Energiequellen möglich (z. B. nachwachsende Rohstoffe, Kernenergie), am einfachsten aber durch Drosselung des Energieverbrauchs. Die Vorschläge zur CO₂-Sequestrierung reichen vom Einleiten des Gases in salzhaltige Grundwasserleiter oder ausgebeutete Erdöl- oder Erdgaslagerstätten, über die Extraktion mit Aminlösungen und die chemische Fixierung als Carbonat bis hin zur Sorption. Ein weiteres Anwendungsfeld liegt in der Gasreinigung: Die Entfernung von CO₂ aus Erdgas erhöht den Energiegehalt und beugt der Korrosion von Pipelines vor.

Zur Physisorption von CO₂ in nanoporösen Festkörpern liegen zahlreiche Daten vor. Hauptsächlich Zeolithe und MOFs, aber auch Aktivkohle, Polymere und mesoporöse Festkörper wurden untersucht. Im Jahr 2002 erschien eine Übersicht zur Adsorption von Kohlendioxid in Kohlenstoffmaterialien, Metalloxiden, Zeolithen und Hydrotalcit-Derivaten bei hohen Temperaturen.^[134] Zeolithe mit unterschiedlichen Gerüsttopologien und Zusammensetzungen – von reinem Siliciumdioxid-Silicalit (MFI) bis hin zu Alumosilikaten mit unterschiedlichen Kationen – wurden betrachtet: Für Silicalit würde man zunächst keine hohe CO₂-Aufnahmefähigkeit erwarten, da erkennbare Adsorptionszentren fehlen. Messungen zeigten aber, dass beachtliche CO₂-Mengen mit einer Adsorptionswärme um 27 kJ mol⁻¹ aufge-

nommen werden.^[135] Dieses Verhalten ist nur mit Wechselwirkungen zwischen CO₂ und Fehlstellen im Siliciumdioxidgerüst erklärbar. Die Ergebnisse für Silicalit wurden von anderen Forschergruppen bestätigt, die zudem für weitere Siliciumdioxid-Zeolithe (BEA und FAU) einen interessanten Trend entdeckten.^[136,137] Zeolith Beta wurde zum direkten Vergleich mit Silicalit herangezogen; da beide Proben annähernd neutrale Gerüste haben sollten, dürften etwaige Unterschiede auf die unterschiedliche Gerüsttopologie zurückzuführen sein. Zeolith Beta adsorbierte mehr CO₂ als Silicalit, was mit dem offeneren Gerüst erklärt wurde, durch die kleineren Poren war für Silicalit aber die Adsorptionswärme zu Beginn größer. Beim silicatischen Faujasit (Zeolith-Y), dessen Gerüst noch offener ist, ist die Adsorptionskapazität noch höher als beim Zeolith Beta, während die anfänglichen Adsorptionswärmē niedriger sind. Der Vergleich dieser drei Gerüste zeigt, dass offenere Poresysteme größere Mengen adsorbieren, engere Systeme aber größere Adsorptionswärmē aufweisen. Ein ähnliches Verhalten wurde schon bei der Wasserstoffspeicherung beobachtet (siehe Abschnitt 3.1).

Unter den Aktivkohlematerialien^[138] adsorbierte Maxsorb (BET-Oberfläche: 3250 m² g⁻¹, Porenvolumen: 1.79 cm³ g⁻¹) am meisten CO₂ (ca. 13 mmol g⁻¹ bei 10 bar, ca. 24 mmol g⁻¹ bei 50 bar). Die Enthalpien von 16–26 kJ mol⁻¹ deuten für alle Proben auf physisorbierte Spezies hin. Auch Polymere wurden als CO₂-Sorbentien getestet; dabei stellte sich heraus, dass die kristalline δ-Phase von syndiotaktischem Polystyrol mehr CO₂ adsorbiert als die semikristalline Phase.^[139]

Derzeit gehen die meisten Impulse auf dem Gebiet der CO₂-Adsorption aber von den MOFs aus. CO₂ hat ein Quadrupolmoment von -1.4×10^{-35} Cm und geht daher Wechselwirkungen mit praktisch jeder Art von Bindungsstelle ein, die zwar nicht so stark sind wie für NO, aber stärker als für Wasserstoff und Methan.

Das Zinkbenzoldicarboxylat MOF-2^[140] wurde als erstes MOF in der CO₂-Adsorption getestet. Diese Verbindung nahm bei 1 atm und 195 K über 2 mmol CO₂ pro Gramm auf, das vollständig und ohne Hysterese wieder desorbiert werden konnte. Yaghi und Mitarbeiter zeigten daraufhin,^[141] dass einige MOFs bemerkenswerte CO₂-Adsorptionskapazitäten aufweisen (z.B. 33.5 mmol g⁻¹ für MOF-177) und diesbezüglich Zeolith und Aktivkohle übertreffen.

Lanthanoid-MOFs bieten eine Alternative zu Gerüsten mit Übergangsmetallen. Da die Koordinationszahlen von Lanthanoiden generell höher sind, stünden in solchen Netzwerken weitaus mehr Metallzentren für die Bindung von Gasmolekülen zur Verfügung als in Gerüsten mit Übergangsmetallen, deren Bindungsstellen gewöhnlich durch Liganden abgesättigt sind. Beim Aufbau derartiger Strukturen würden zwar zunächst koordinierte Solvensmoleküle eingeschlossen, diese könnten aber entfernt werden, ohne dass das Gerüst zusammenbricht.^[142–144] Zwei isostrukturelle MOFs dieser Art sind die 1,4-Phenylendiacetate von Lanthan und Erbium.^[143] Sowohl eingelagerte als auch koordinierte Wassermoleküle können reversibel entfernt werden, und die CO₂-Adsorptionseigenschaften des dehydratisierten Er-Netzwerks wurden studiert. Obwohl koordinativ ungesättigte Er-Ionen vorliegen, wurde auf eine Physisorption geschlossen ($\Delta H_{\text{ads}} =$

30.1 kJ mol⁻¹). Die beobachtete Hysterese wurde darauf zurückgeführt, dass der kinetische Durchmesser von CO₂ der Porengröße ähnlich ist.

Die „atmenden“ MOFs der Reihe MIL-*n* aus Féreys Arbeitsgruppe zählen zu den interessantesten CO₂ adsorbierenden Materialien, obgleich sie nicht die höchsten Kapazitäten aufweisen. MIL-53^[145] und MIL-88^[28,29] verändern beispielsweise beim Einlagern und Freisetzen von Gastmolekülen ihre Form (Abbildung 8). Im Fall von MIL-53 hat dieses

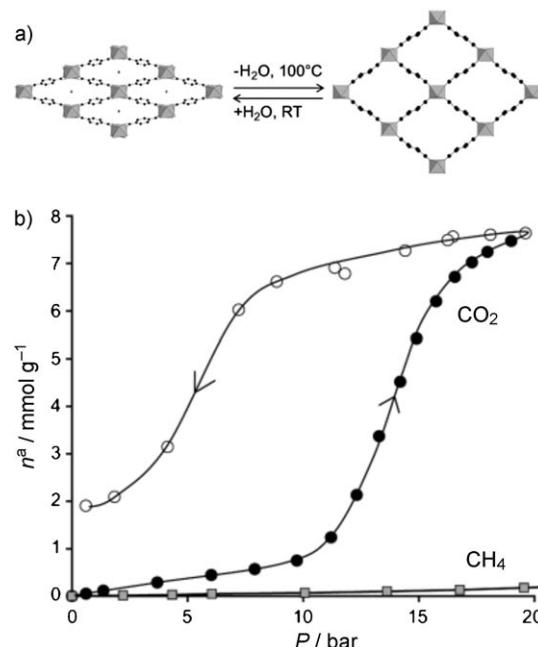


Abbildung 8. a) Die elastische Struktur von MIL-53 und b) die Adsorptions- (●) und Desorptionsisothermen (○) für CO₂ auf befeuchtetem MIL-53. Die Adsorptionsisotherme für Methan auf demselben Material ist zum Vergleich eingezeichnet. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [148].

„Atmen“ einen ausgeprägten Einfluss auf die Adsorptions- und Desorptionsisothermen. Das dehydratisierte (geschlossene) Material nimmt zunächst nur wenig CO₂ auf (maximal 3 mmol g⁻¹ bei 5 bar), doch bei einer Erhöhung des Drucks öffnet sich die Struktur, und ein Sprung in der Adsorptionsisotherme zeigt an, dass mehr CO₂ eindringen kann (ca. 8 mmol g⁻¹ CO₂ bei 10 bar).^[146] Der Einfluss der Hydratierung ist wohl noch eindrucksvoller: Die Selektivität für CO₂ gegenüber Methan (das kein „Atmen“ des Gerüst hervorruft) ist beim hydratisierten Material deutlich höher.^[147,148]

MIL-96^[149] adsorbiert 4.4 mmol g⁻¹ CO₂ bei 10 bar mit einer anfänglichen Adsorptionsenthalpie um 32 kJ mol⁻¹ (ähnlich wie für MIL-53), die dann auf Werte wie beim Silicalit abfällt. Demnach findet zunächst an wenigen Stellen eine starke Adsorption statt – vermutlich durch Wechselwirkung mit μ₂-Hydroxogruppen in den Poren –, die Wechselwirkungen zwischen CO₂ und dem restlichen Gerüst sind dagegen schwach. Die Chromverbindung MIL-102^[150] absorbiert nur ungefähr 3.1 mmol g⁻¹ CO₂ bei 10 bar (vergleichbar mit Silicalit) und bleibt damit deutlich hinter einigen Aktivkohlematerialien und den besten MOFs zurück.

Eine noch rätselhafte Eigenheit elastischer Gerüste ist die induzierte Adsorption, bei der erst oberhalb eines Schwellendrucks („gate pressure“) plötzlich eine merkliche Adsorption einsetzt. Li und Kaneko^[151] beobachteten dieses Phänomen bei der CO₂-Adsorption in einem Kupfer-Bipyridin-MOF, und Kitagawa und Mitarbeiter diskutierten diesen Adsorptionsmodus in einem anderem Zusammenhang.^[152,153]

5.2. Schwefeldioxid

Der Umweltschadstoff Schwefeldioxid (SO₂) gelangt bei der Verbrennung schwefelhaltiger fossiler Brennstoffe in die Atmosphäre, wo er zu Schwefelsäure weiteroxidiert wird (saurer Regen). Daher versucht man, SO₂ aus Verbrennungsabgasen zu entfernen (z.B. durch Rauchgasentschwefelung) oder bereits die Brennstoffe zu entschwefeln. SO₂ wird aber auch nutzbringend eingesetzt, um die enzymatische und nichtenzymatische Bräunung zu verhindern und Lebensmittel zu konservieren, sowie zur Bekämpfung von Mikroben und in der industriellen Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren.

Poröse Materialien wurden noch nicht explizit als SO₂-Speicher beschrieben, aber es liegen einige Ergebnisse für die Adsorption und Entfernung von SO₂ aus Gasgemischen vor. Oft geschieht dies, um DeNOx-Katalysatoren im Abgas von Magermotoren vor einer Vergiftung durch Schwefelspezies zu schützen. Bei diesen Studien wird SO₂ zumeist in Sulfat umgewandelt, das dann chemisch eingelagert wird. Unter den getesteten Materialien waren auch Zeolithe und MOFs. Bariumhaltiges HKUST-1 bindet SO₂ unter oxidativen Bedingungen irreversibel in Form von Sulfaten (BaSO₄ und CuSO₄),^[154] wobei die MOF-Struktur vollständig zerstört wird. Mit zunehmender Temperatur stieg auch die SO₂-Aufnahme, denn durch die fortschreitende Zersetzung der MOF-Struktur wurden stark dispergierte, bindungsfähige Cu-Spezies verfügbar.

Auch die SO₂-Adsorption in Zeolithen wurde betrachtet: Silicalit schnitt bei der Adsorption von SO₂ aus Verbrennungsabgasen besser ab als ZSM-5 und Aktivkohle, denn es kann mehr Gas aufnehmen und hält bei der Desorption in einem Heliumstrom auch mehr davon zurück.^[155] Unter Zeolithen, die aus Flugstaub synthetisiert wurden (Zeolith-X und -Y, Na-P1, Analcim und Sodalith), erwies sich Sodalith/Analcim als effizientestes SO₂-Adsorbens.^[156] Röntgenpulverbeugungsexperimente und temperaturprogrammierte Desorptionsmessungen zeigten, dass in Zeolith-Y sowohl chemisorbierte als auch physisorbierte SO₂-Spezies vorliegen.^[157] Chemisorbiertes SO₂ bindet über die Sauerstoffatome an Natriumionen und wird erst bei 390 K abgegeben, physisorbiertes SO₂ hingegen schon bei 286–300 K.

Manganoxid-Molekularsiebe wurden als SO₂-Absorbenien für Dieselabgase geprüft.^[158] Die SO₂-Einelagerung verläuft über eine Oxidation zu SO₃ und anschließende Reaktion mit Mn²⁺ zu MnSO₄. Auch in diesem Fall wird chemisch gebundenes SO₂ eingelagert, das nicht leicht als Gas freigesetzt werden kann.

5.3. Ammoniak

Die Ammoniakspeicherung ist ein wichtiger Aspekt bei der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von Stickstoffoxiden in Autoabgasen. Die Speicherung in flüssiger Form ist sicherheitstechnisch bedenklich, sodass nanoporöse Festkörper als Alternative erforscht werden. Für die chemische Speicherung von Ammoniak kommen Erdalkalimetallhalogenide und Zeolithe in Betracht.

Die Gesamtadsorptionskapazität und die Menge an irreversibel gebundenem Ammoniak konnte gesteigert werden, wenn Na-, H- oder Alkalimetall-haltiges Zeolith-Y durch Ionenaustausch mit Übergangsmetallionen substituiert wurde.^[159] Cu-Y hatte mit 5 mmol g⁻¹ die höchste Kapazität.

Der Effekt einer Oberflächenoxidation von Aktivkohle wurde auch im Fall der Ammoniakadsorption studiert.^[160] Die Adsorptionskapazität stieg mit zunehmendem Oxidationsgrad (bis auf 2.58 mmol g⁻¹), weil mehr sauerstoffhaltige organische Gruppen als Adsorptionsstellen für Ammoniak verfügbar waren. Studien zur SCR von NO an Zeolithen zeigten überdies, dass Fe-ZSM-5 beachtliche Ammoniakmengen adsorbieren kann.^[161] Diese Materialien haben wohl nicht die hohen Adsorptionskapazitäten der Erdalkalimetallhalogenide (z.B. MgClOH: 26 mmol g⁻¹), bei denen eine Desorption bei Raumtemperatur aber problematisch ist.^[162]

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Gasspeicherung in nanoporösen Materialien ist ein dynamisches Forschungsgebiet: In allen hier vorgestellten Anwendungen wird nach neuen Materialien gesucht, die den heute gebräuchlichen Substanzen überlegen sein müssen. Das beste Beispiel hierfür wäre ein Wasserstoffspeichermaterial, das die vom US-Energieministerium ausgegebenen Richtwerte nahe bei Raumtemperatur und bei mäßigen Drücken erfüllt. Zurzeit liegen die Adsorptionskapazitäten für einige Kohlenstoffmaterialien und MOFs bei 77 K schon nahe an 7 Gew.-%, da hierfür aber tiefe Temperaturen erforderlich sind, werden diese Werte wahrscheinlich für die Anwendung in Fahrzeugen nicht ausreichen. Dennoch erscheint es nicht unmöglich, ein bei Raumtemperatur taugliches Material zu finden, denn für die Adsorption bei Raumtemperatur ist schätzungsweise eine Adsorptionswärme von nur 15 kJ mol⁻¹ ausreichend. Da bereits einige MOFs mit 10 kJ mol⁻¹ bekannt sind, fehlen also nur mehr 5 kJ mol⁻¹. Aber auch eine solche Verbesserung ist – gerade für ein Gas wie Wasserstoff – eine sehr schwierige Aufgabe, die nur mithilfe eines außergewöhnlichen Materials gelöst werden kann.

Wie synthetisiert man ein Material mit der erforderlichen Adsorptionswärme? Long et al. erzielten einen Teilerfolg, indem sie die chemische Zusammensetzung eines Festkörpers veränderten und stark mit Wasserstoffmolekülen wechselwirkende Zentren einführten.^[59] Jetzt wird ein Material gesucht, das genügend solcher Zentren enthält, um die Adsorptionskapazität bei mäßigen Drücken zu erhöhen. Idealerweise würde man zugängliche Metallzentren einbauen, die als „Spillover“-Katalysatoren wirken und die H-H-Bindung spalten, sodass Wasserstoffatome und nicht Wasserstoffmo-

leküle adsorbiert werden. Bis dahin ist es noch ein langer Weg, und es wird nötig sein, ganz andere Materialtypen zu entwickeln. Rechnungen von Han und Goddard zufolge kann auch eine Lithiumdotierung die Wechselwirkungsenergie für manche MOFs so weit vergrößern, dass bei Raumtemperatur eine ausgeprägte Adsorption stattfindet. Um diese Voraussagen zu bestätigen, müssen die Materialien allerdings noch synthetisiert und getestet werden.^[163]

Die Elastizität von Polymeren und MOFs könnte sich auch bei der Entwicklung von Materialien mit besseren Adsorptions- und Speicherungseigenschaften für Wasserstoff nutzen lassen, dagegen erscheint die sture Vergrößerung der Oberfläche wenig Erfolg zu versprechen. Eine Vergrößerung der zugänglichen Oberfläche bei gleichbleibendem Gesamt-porenvolumen, etwa in verzahnten Netzwerken, wie sie gelegentlich in MOFs beobachtet werden, hat sich kürzlich wiederum als aussichtsreich erwiesen.^[164] Am besten wird es aber wohl sein, alle vorteilhaften Materialeigenschaften zu kombinieren.

In der medizinischen Gasspeicherung warten andere Aufgaben. Hier sind die Wechselwirkungsenergien zwischen den Gasen und den Materialien hoch, die Freisetzungsv erfahren sind ausgereift, und klinische Tests laufen bereits. Das Entwicklungsziel besteht hier in einer genau kontrollierten Freisetzung aus den Materialien, um exakt so viel Gas zu liefern wie biologisch benötigt wird. Auch dies ist eine schwierige Aufgabe, aber die Vorgehensweise ist klarer vor gezeichnet als etwa bei der Wasserstoffspeicherung. Ein zusätzlicher Faktor auf diesem Gebiet ist die Toxizität: Nur Materialien mit geringer Toxizität werden letztlich in klinischen Studien erfolgreich sein. Die Entwicklung von Gas speichermaterialien für medizinische Anwendungen von Kohlenmonoxid und Disauerstoff wurde erstaunlich vernachlässigt, sodass sich hier ein vielversprechendes Forschungsfeld auftut.

Bei der Gasspeicherung unter Umweltaspekten liegt der Schwerpunkt auf Materialien mit hohen Adsorptionskapazitäten. Dabei geht es darum, Festkörper mit möglichst vielen stark wechselwirkenden Zentren zu synthetisieren. Namentlich für Kohlendioxid in elastischen Materialien wurden einige interessante Adsorptionseffekte beobachtet, die zur Entwicklung besserer Materialien beitragen könnten.

Bei den meisten Anwendungen, und besonders bei der Wasserstoffspeicherung, befindet sich die Forschung noch in der Phase der Materialentwicklung. Wenn es gelingt, geeignete Materialien herzustellen und zu charakterisieren, wird sich der Schwerpunkt auch hier auf anwendungstechnische Aspekte verlagern, wie es in einigen anderen Feldern schon geschieht. Umgekehrt liegen zu einigen interessanten Gasen (wie Ozon) noch keinerlei Studien vor.

Wir sind davon überzeugt, dass die Speicherung von Gasen in porösen Materialien ein erfolgversprechender Ansatz ist. Dies könnte sich bestätigen, wenn solche Materialien praktische Anwendungen finden würden, und es lohnt auf jeden Fall den Versuch, die Ziele in den hier vorgestellten Gebieten in Angriff zu nehmen.

Wir danken der EPSRC und dem Leverhulme Trust für finanzielle Unterstützung sowie N. McKeown, G. Férey, B. Xiao,

C. Serre, P. Lewellyn, M. Dinca und J. Long für die Überlassung von Daten.

Eingegangen am 27. August 2007
Online veröffentlicht am 5. Mai 2008

Übersetzt von Dr. Volker Jacob, Mannheim

- [1] Duden. *Deutsches Universalwörterbuch*, Bibliographisches Institut, Mannheim, **2003**.
- [2] J. Rouquerol, F. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, **1998**.
- [3] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466–3492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268–3292.
- [4] M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813–821.
- [5] *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 3. Aufl. (Hrsg.: J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth), Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [6] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, Wiley, New York, **2007**.
- [7] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, J. L. Jorda, C. Martinez, M. Moliner, *Nature* **2006**, *443*, 842–845.
- [8] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater, S. Valencia, *Nature* **2004**, *431*, 287–290.
- [9] R. E. Morris, A. Burton, L. M. Bull, S. I. Zones, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2844–2851.
- [10] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, *430*, 1012–1016.
- [11] C. J. Kepert, *Chem. Commun.* **2006**, 695–700.
- [12] M. J. Rosseinsky, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 15–30.
- [13] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.
- [14] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, *427*, 523–527.
- [15] B. Xiao, P. S. Wheatley, X. B. Zhao, A. J. Fletcher, S. Fox, A. G. Rossi, I. L. Megson, S. Bordiga, L. Regli, K. M. Thomas, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1203–1209.
- [16] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.
- [17] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [18] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- [19] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2073–2094.
- [20] Q. Xie, X. L. Zhang, L. T. Li, L. Jin, *New Carbon Mater.* **2005**, *20*, 183–190.
- [21] J. Wegrzyn, H. Wisemann, T. Lee, *SAE Proceedings of Annual Automotive Technology Development*, **1992**, 1–11.
- [22] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 78–105.
- [23] P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chem. Commun.* **2004**, 230–231.
- [24] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675–683.
- [25] I. Bull, P. Lightfoot, L. A. Villaescusa, L. M. Bull, R. K. B. Gover, J. S. O. Evans, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4342–4349.
- [26] L. A. Villaescusa, P. Lightfoot, S. J. Teat, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5453–5459.
- [27] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382.
- [28] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Flinchuk, G. Férey, *Science* **2007**, *315*, 1828–1831.

- [29] S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey, *Chem. Commun.* **2006**, 284–286.
- [30] K. Uemura, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2420–2429.
- [31] A. J. Fletcher, K. M. Thomas, M. J. Rosseinsky, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2491–2510.
- [32] G. H. Jeong, Y. Kim, K. Seff, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 93, 12–22.
- [33] P. E. Riley, K. Seff, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1355–1360.
- [34] P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvag, *Chem. Commun.* **2006**, 959–961.
- [35] P. M. Forster, J. Eckert, B. D. Heiken, J. B. Parise, J. W. Yoon, S. H. Jhung, J. S. Chang, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16846–16850.
- [36] L. L. Welbes, A. S. Borovik, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 765–774.
- [37] Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program: Multiyear Research, Development and Demonstration Plan, US-Energieministerium, **2005**, <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypy/>.
- [38] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, 414, 353–358.
- [39] H. W. Langmi, G. S. McGrady, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 925–935.
- [40] a) M. Hirscher, B. Panella, *Scr. Mater.* **2007**, 56, 809–812; b) D. J. Collins, H. C. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3154–3160.
- [41] X. Lin, J. H. Jia, P. Huberstey, M. Schröder, N. R. Champness, *CrystEngComm* **2007**, 9, 438–448.
- [42] a) B. Panella, M. Hirscher, S. Roth, *Carbon* **2005**, 43, 2209–2214; b) P. Benard, R. Chahine, *Scr. Mater.* **2007**, 56, 803–808.
- [43] G. Gundiah, A. Govindaraj, N. Rajalakshmi, K. S. Dhathreyan, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 209–213.
- [44] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626–636.
- [45] M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Appl. Phys. A* **2001**, 72, 619–623.
- [46] B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter, U. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 520–524.
- [47] H. W. Langmi, D. Book, A. Walton, S. R. Johnson, M. M. Al-Mamouri, J. D. Speight, P. P. Edwards, I. R. Harris, P. A. Anderson, *J. Alloys Compd.* **2005**, 404, 637–642.
- [48] A. Zecchina, S. Bordiga, J. G. Vitillo, G. Ricchiardi, C. Lamberti, G. Spoto, M. Bjørgen, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6361–6366.
- [49] S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6506–6507.
- [50] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3494–3495.
- [51] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5666–5667.
- [52] P. M. Budd, A. Butler, J. Selbie, K. Mahmood, N. B. McKeown, B. Ghanem, K. Msayib, D. Book, A. Walton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1802–1808.
- [53] B. S. Ghanem, K. J. Msayib, N. B. McKeown, K. D. M. Harris, Z. Pan, P. M. Budd, A. Butler, J. Selbie, D. Book, A. Walton, *Chem. Commun.* **2007**, 67–69.
- [54] J. Y. Lee, C. D. Wood, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2006**, 2670–2672.
- [55] N. B. McKeown, P. M. Budd, D. Book, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 995–1002.
- [56] N. B. McKeown, B. Ghanem, K. J. Msayib, P. M. Budd, C. E. Tattershall, K. Mahmood, S. Tan, D. Book, H. W. Langmi, A. Walton, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1836–1839; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1804–1807.
- [57] A. Gigras, S. K. Bhatia, A. V. A. Kumar, A. L. Myers, *Carbon* **2007**, 45, 1043–1050.
- [58] S. K. Bhatia, A. L. Myers, *Langmuir* **2006**, 22, 1688–1700.
- [59] M. Dinca, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16876–16883.
- [60] M. Dinca, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9376–9377.
- [61] a) B. L. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4823–4827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4745–4749; b) X. Lin, J. H. Jia, X. B. Zhao, K. M. Thomas, A. J. Blake, G. S. Walker, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7518–7524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7358–7364.
- [62] a) E. C. Spencer, J. A. K. Howard, G. J. McIntyre, J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Chem. Commun.* **2006**, 278–280; b) J. L. C. Rowsell, E. C. Spencer, J. Eckert, J. A. K. Howard, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, 309, 1350–1354.
- [63] V. K. Peterson, Y. Liu, C. M. Brown, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15578–15579.
- [64] S. Bordiga, L. Regli, F. Bonino, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris, A. Zecchina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 2676–2685.
- [65] H. Frost, T. Düren, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 9565–9570.
- [66] A. I. Cooper, M. Poliakoff, *Chem. Commun.* **2007**, 2965–2967.
- [67] Y. Li, F. H. Yang, R. T. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 3405–3411.
- [68] Y. Li, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 726–727.
- [69] Y. Li, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8136–8137.
- [70] X. B. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *Science* **2004**, 306, 1012–1015.
- [71] P. K. Thallapally, K. A. Kirby, J. L. Atwood, *New J. Chem.* **2007**, 31, 628–630.
- [72] T. Düren, L. Sarkisov, O. M. Yaghi, R. Q. Snurr, *Langmuir* **2004**, 20, 2683–2689.
- [73] V. C. Menon, S. Komarneni, *J. Porous Mater.* **1998**, 5, 43–58.
- [74] G. Birkett, D. D. Do, *Langmuir* **2006**, 22, 7622–7630.
- [75] D. Lozano-Castello, J. Alcaniz-Monge, M. A. de La Casa-Lillo, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Fuel* **2002**, 81, 1777–1803.
- [76] A. Perrin, A. Celzard, J. F. Mareche, G. Furdin, *Carbon* **2004**, 42, 1249–1256.
- [77] A. Perrin, A. Celzard, J. F. Mareche, G. Furdin, *Energy Fuels* **2003**, 17, 1283–1291.
- [78] D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Energy Fuels* **2002**, 16, 1321–1328.
- [79] X. W. Liu, L. Zhou, J. W. Li, Y. Sun, W. Su, Y. P. Zhou, *Carbon* **2006**, 44, 1386–1392.
- [80] J. Alcañiz-Monge, M. A. De La Casa Lillo, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* **1997**, 35, 291–297.
- [81] Y. Zhou, Y. Wang, H. Chen, L. Zhou, *Carbon* **2005**, 43, 2007–2012.
- [82] a) W. Mori, F. Yoshida, H. Nakayama, S. Takamizawa, M. Kishita, *Chem. Lett.* **1997**, 1219–1220; b) S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 1739–1753.
- [83] M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 190–193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 140–143.
- [84] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469–472.
- [85] P. Kowalczyk, H. Tanaka, K. Kaneko, A. P. Terzyk, D. D. Do, *Langmuir* **2005**, 21, 5639–5646.
- [86] F. Rodriguez-Reinoso, C. Almansa, M. Molina-Sabio, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20227–20231.
- [87] S. Y. Wang, *Energy Fuels* **2007**, 21, 953–956.
- [88] S. Y. Wang, C. L. Zhong, *Acta Chim. Sin. (Engl. Ed.)* **2006**, 64, 2375–2378.
- [89] Q. Y. Yang, C. L. Zhong, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 17776–17783.
- [90] P. Kowalczyk, L. Brualla, A. Zywocinski, S. K. Bhatia, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 5250–5257.

- [91] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature* **2005**, *436*, 238–241.
- [92] D. G. Samsonenko, H. Kim, Y. Y. Sun, G. H. Kim, H. S. Lee, K. Kim, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 484–488.
- [93] L. K. Keefer, *ChemTech* **1998**, *28*, 30–35.
- [94] N. N. Finer, P. C. Etches, B. Kamstra, A. J. Tierney, A. Peliowski, C. A. Ryan, *J. Pediatr.* **1994**, *124*, 302–308.
- [95] L. K. Keefer, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 357–358.
- [96] D. J. Smith, D. Chakravarthy, S. Pulfer, M. L. Simmons, J. A. Hrabie, M. L. Citro, J. E. Saavedra, K. M. Davies, T. C. Hutsell, D. L. Mooradian, S. R. Hanson, L. K. Keefer, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 1148–1156.
- [97] P. G. Parzuchowski, M. C. Frost, M. E. Meyerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12182–12191.
- [98] M. M. Reynolds, J. A. Hrabie, B. K. Oh, J. K. Politis, M. L. Citro, L. K. Keefer, M. E. Meyerhoff, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 987–994.
- [99] S. M. Marxer, A. R. Rothrock, B. J. Nablo, M. E. Robbins, M. H. Schoenfisch, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4193–4199.
- [100] B. J. Nablo, M. H. Schoenfisch, *Biomaterials* **2005**, *26*, 4405–4415.
- [101] H. P. Zhang, G. M. Annich, J. Miskulin, K. Stankiewicz, K. Osterholzer, S. I. Merz, R. H. Bartlett, M. E. Meyerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5015–5024.
- [102] Y. Lee, B. K. Oh, M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 536–544.
- [103] M. C. Frost, S. M. Rudich, H. P. Zhang, M. A. Maraschio, M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 5942–5947.
- [104] H. P. Zhang, G. M. Annich, J. Miskulin, K. Osterholzer, S. I. Merz, R. H. Bartlett, M. E. Meyerhoff, *Biomaterials* **2002**, *23*, 1485–1494.
- [105] Y. D. Wu, Z. R. Zhou, M. E. Meyerhoff, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2007**, *81*, 956–963.
- [106] E. M. Hetrick, M. H. Schoenfisch, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 780–789.
- [107] E. M. Hetrick, M. H. Schoenfisch, *Biomaterials* **2007**, *28*, 1948–1956.
- [108] B. J. Nablo, T. Y. Chen, M. H. Schoenfisch, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9712–9713.
- [109] B. J. Nablo, H. L. Prichard, R. D. Butler, B. Klitzman, M. H. Schoenfisch, *Biomaterials* **2005**, *26*, 6984–6990.
- [110] B. J. Nablo, A. R. Rothrock, M. H. Schoenfisch, *Biomaterials* **2005**, *26*, 917–924.
- [111] B. J. Nablo, M. H. Schoenfisch, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2003**, *67*, 1276–1283.
- [112] B. J. Nablo, M. H. Schoenfisch, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 2034–2041.
- [113] D. J. Smith, M. L. Simmons, *J. Controlled Release* **1998**, *51*, 153–159.
- [114] P. Roy-Chaudhury, M. Frost, H. Zhang, M. Batchelor, E. Chang, M. Meyerhoff, S. Rudich, *Am. J. Transplant.* **2004**, *4*, 388–388.
- [115] J. H. Shin, M. H. Schoenfisch, *Analyst* **2006**, *131*, 609–615.
- [116] *Adv. Skin Wound Care* **2005**, *18*, 123.
- [117] J. T. Mitchell-Koch, T. M. Reed, A. S. Borovik, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2866–2869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2806–2809.
- [118] K. M. Padden, J. F. Krebs, C. E. MacBeth, R. C. Scarrow, A. S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1072–1079.
- [119] P. S. Wheatley, A. R. Butler, M. S. Crane, S. Fox, B. Xiao, A. G. Rossi, I. L. Megson, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 502–509.
- [120] P. S. Wheatley, A. R. Butler, M. S. Crane, A. G. Rossi, I. L. Megson, R. E. Morris in *Molecular Sieves: from Basic Research to Industrial Applications, Pts. A and B*, Vol. 158, Elsevier, Amsterdam, **2005**, S. 2033–2039.
- [121] B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris in *From Zeolites to Porous MOF Materials—the 40th Anniversary of International Zeolite Conference* (Hrsg.: R. Xu, Z. Gao, J. Chen, W. Yan), Elsevier, Amsterdam, **2007**, S. 902–909.
- [122] G. T. Palomino, S. Bordiga, A. Zecchina, G. L. Marra, C. Lamberti, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8641–8651.
- [123] J. L. C. Thomas, C. W. Bauschlicher, Jr., M. B. Hall, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8530–8539.
- [124] M. Mowbray, X. Tan, P. S. Wheatley, R. E. Morris, R. B. Weller, *J. Invest. Dermatol.* **2008**, *128*, 352–360.
- [125] A. McKinlay, B. Xiao, P. S. Wheatley, I. L. Megson, R. E. Morris, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [126] R. Alberto, R. Motterlini, *Dalton Trans.* **2007**, 1651–1660.
- [127] R. Foresti, C. Shurey, T. Ansari, P. Sibbons, B. E. Mann, T. R. Johnson, C. J. Green, R. Motterlini, *Cell. Mol. Biol.* **2005**, *51*, 409–423.
- [128] J. F. Krebs, A. S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10593–10594.
- [129] E. Garrone, C. O. Arean, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 846–857.
- [130] D. Nachtigallova, O. Bludsky, C. O. Arean, R. Bulanek, P. Nachtigall, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4849–4852.
- [131] M. N. Bae, Y. Kim, K. Seff, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *26*, 101–107.
- [132] J. Yang, W. X. Li, Q. Li, S. Wu, B. Yu, X. Jing, W. J. Li, *IET Nanobiotechnol.* **2007**, *1*, 10–14.
- [133] A. C. Sharma, A. S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8946–8955.
- [134] Z. Yong, V. Mata, A. E. Rodrigues, *Sep. Purif. Technol.* **2002**, *26*, 195–205.
- [135] J. A. Dunne, R. Mariwals, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte, A. L. Myers, *Langmuir* **1996**, *12*, 5888–5895.
- [136] S. Bourrelly, G. Maurin, P. L. Llewellyn, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *158*, 1121–1128.
- [137] G. Maurin, R. Bell, B. Kuchta, T. Poyet, P. Llewellyn, *Adsorption* **2005**, *11*, 331–336.
- [138] S. Himeno, T. Komatsu, S. Fujita, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 369–376.
- [139] D. Larobina, L. Sanguigno, V. Venditto, G. Guerra, G. Mensi-tieri, *Polymer* **2004**, *45*, 429–436.
- [140] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571–8572.
- [141] A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17988–17999.
- [142] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2712–2716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2590–2594.
- [143] L. Pan, K. M. Adams, H. E. Hernandez, X. T. Wang, C. Zheng, Y. Hattori, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3062–3067.
- [144] X. Guo, G. Zhu, Z. Li, F. Sun, Z. Yang, S. Qui, *Chem. Commun.* **2006**, 3172–3174.
- [145] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.
- [146] S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13519–13521.
- [147] N. A. Ramsahye, G. Maurin, S. Bourrelly, P. Llewellyn, T. Loiseau, G. Férey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1059–1063.
- [148] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk, G. Férey, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7915–7918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7751–7754.
- [149] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkinger, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10223–10230.
- [150] S. Surblé, F. Millange, C. Serre, T. Düren, M. Latroche, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14889–14896.

- [151] D. Li, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *335*, 50–56.
 [152] R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 428–431.
 [153] K. Uemura, S. Kitagawa, K. Fukui, K. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3817–3828.
 [154] a) H. Dathe, A. Jentys, J. A. Lercher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1283–1292; b) H. Dathe, E. Peringer, V. Roberts, A. Jentys, A. Lercher, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 753–763.
 [155] S. V. Gollakota, C. D. Chriswell, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 139–143.
 [156] A. Srinivasan, M. W. Grutzbeck, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 1464–1469.
 [157] S. D. Kirik, A. A. Dubkov, S. A. Dubkova, O. M. Sharonova, A. G. Anshits, *Zeolites* **1992**, *12*, 292–298.
 [158] L. Li, D. L. King, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 168–177.
 [159] C. Y. Liu, K. Aika, *J. Jpn. Pet. Inst.* **2003**, *46*, 301–307.
 [160] C. Y. Liu, K. Aika, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 1463–1468.
 [161] O. Kröcher, M. Devadas, M. Elsener, A. Wokaun, N. Söger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann, *Appl. Catal. B* **2006**, *66*, 208–216.
 [162] C. Y. Liu, K. Aika, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 7484–7491.
 [163] S. S. Han, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8422–8423.
 [164] S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin, H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1858–1859.

Chemie

rund um die Uhr

Das Buch zum Jahr der Chemie

Das offizielle Buch der Gesellschaft Deutscher Chemiker und des BMBF ist ein wahrer Lesespaß und Augenschmaus.

  Bundesministerium für Bildung und Forschung



Mädefessel-Herrmann, K. /
 Hammar, F. /
 Quadbeck-Seeger, H.-J.
 Herausgegeben von der
 Gesellschaft Deutscher
 Chemiker
 2004. X, 244 Seiten, mehr
 als 300 Abbildungen kom-
 plett in Farbe. Gebunden.
 € 27,90
 ISBN: 978-3-527-30970-2

42273805_gu