

Wasserstoffspeicherung durch Kryoadsorption in hochporösen Metall-organischen Gerüstverbindungen

Michael Hirscher*

Adsorption · Metall-organische Gerüstverbindungen · Poröse Materialien · Wasserstoffspeicherung

Die zunehmende Verknappung fossiler Energiequellen sowie die bei deren Verbrennung entstehenden Schadstoffe erfordern eine Wende hin zu erneuerbaren Energien. Hierbei bleibt die Speicherung der Energie ein Kernproblem, da erneuerbare Energien typischerweise natürlichen Schwankungen unterliegen. Besonders für die mobile Anwendung wird ein effizienter Energieträger benötigt. Dabei spielt Wasserstoff eine Schlüsselrolle, da er auf einfache Weise und in kurzer Zeit in den für die großflächige Nutzung erforderlichen Mengen produziert werden kann. Aus Windkraft und Solarenergie oder in Zukunft auch aus Kernfusion gewonnene elektrische Energie kann genutzt werden, um Wasserstoff durch elektrolytische Spaltung von Wasser zu gewinnen und somit elektrische Energie in eine speicherbare Form umzuwandeln. Die Verbrennung von Wasserstoff in einem gewöhnlichen Verbrennungsmotor sowie der Betrieb einer Wasserstoff-Brennstoffzelle liefern als Verbrennungsprodukt lediglich Wasser, wodurch sich der Kreislauf schließt. Für weitere Informationen hierzu sei auf Lit. [1] verwiesen.

Wasserstoff hat die höchste gravimetrische Energiedichte aller chemischen Brennstoffe, wogegen seine volumetrische Dichte ausgesprochen gering ist, da er unter Normalbedingungen bis zum Siedepunkt bei 20 K gasförmig ist. Ein Kernproblem für die kommerzielle Umsetzung von Brennstoffzellen-Automobilen besteht daher darin, dass sich Wasserstoff bisher nicht ausreichend effizient und sicher speichern lässt. Die heutzutage verbreiteten Methoden zur Speicherung von Wasserstoff, d.h. in flüssiger Form oder komprimiert unter hohem Druck, sind mit erheblichen Nachteilen verbunden. Deutlich besser wäre die Speicherung von Wasserstoff in Festkörpern. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten: 1) chemische Bindung von Wasserstoff in Form von Hydriden und 2) Physisorption von Wasserstoff an äußeren und inneren Oberflächen hoch poröser Feststoffe.

In Hydriden wird Wasserstoff durch vorwiegend kovalente, ionische oder metallische Bindungen an Metallatome gebunden. Wegen dieser starken Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und dem Bindungspartner wird beim Beladen des Tanks eine große Menge Wärme frei, die einem schnellen

Betanken entgegensteht. Zudem sind die Hydride entweder durch ihren Metallgehalt zu schwer oder man benötigt zu hohe Temperaturen zur Wasserstofffreisetzung.

Die Physisorption hingegen ist ein schneller Prozess, in dessen Folge Wasserstoff in molekularer Form durch schwache Van-der-Waals-Bindungen an einen Feststoff gebunden wird. Da die Bindungen schwach sind, wird jedoch nur bei hinreichend tiefen Temperaturen eine zufriedenstellend hohe Speicherkapazität erreicht. Üblicherweise liegen die erforderlichen Temperaturen zwischen 60 und 120 K, weswegen man auch von Kryoadsorption spricht. Dennoch hat die Kryoadsorption durchaus ein hohes Potenzial als zukünftige Speichermethode, da schnelle Betankungszeiten realisierbar sind und der Adsorptionsprozess vollständig reversibel ist. Hohe Speicherkapazitäten durch Kryoadsorption erfordern Speichermaterialien mit hoher spezifischer Oberfläche. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Wasserstoffaufnahme bei tiefen Temperaturen und der spezifischen Oberfläche bei Kohlenstoffmaterialien.^[2,3] Hierbei weisen die Aktivkohlen mit etwas mehr als 3000 m² g⁻¹ die höchsten Werte auf. Für hohe Speicherkapazitäten sind diese Werte jedoch immer noch nicht hinreichend.

Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) sind eine neue Materialklasse mit außerordentlich hoher Porosität, die sofort als mögliche Speichermaterialien für Gase diskutiert wurden. MOFs sind kristalline Festkörper aus organischen Linkern, die mithilfe anorganischer Metalloxydcluster zu einem hoch porösen dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Durch Variation der organischen und anorganischen Bausteine können in MOFs die Porengrößen und -strukturen definiert eingestellt werden, wodurch sich eine hohe spezifische Oberfläche realisieren lässt. Zudem sind alle Strukturelemente der MOFs für Gase zugänglich, und im Unterschied z. B. zu Zeolithen gibt es kein Totvolumen. Bereits die ersten synthetisierten MOFs erzielten Oberflächen im Bereich der besten Kohlenstoffmaterialien. Zwei Forschergruppen konnten unabhängig voneinander einen linearen Zusammenhang zwischen der Wasserstoffaufnahme bei 77 K und der spezifischen Oberfläche der MOFs nachweisen.^[4,5] Seither ist man bestrebt, die spezifische Oberfläche der MOFs noch weiter zu vergrößern, um noch höhere Speicherkapazitäten zu erreichen. Im vergangenen Jahr ist es der Arbeitsgruppe um Kaskel gelungen, eine neue mesoporöse Gerüstverbindung zu synthetisieren, die aus {Zn₄O(CO₂)₆}-Einheiten sowie aus 4,4',4''-Benzol-1,3,5-triyltribenzoat (BTB) und 2,6-Naphtha-

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

lindicarboxylat (NDC) als Linker-Molekülen besteht. Diese neue Gerüstverbindung ist nach der Technischen Universität Dresden benannt und unter ihrer Kurzbezeichnung DUT-6 bekannt.^[6]

Yaghi und Mitarbeiter berichten nun in einer aktuellen Veröffentlichung von einem weiteren Schritt hin zu noch höheren spezifischen Oberflächen.^[7] Es wurde eine ganze Reihe neuer mesoporöser Materialien entwickelt, darunter auch DUT-6 (nun unter der Bezeichnung MOF-205). In dieser Reihe liegt MOF-210 mit einer spezifischen Oberfläche von $6240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) an der Spitze. MOF-210 besteht aus $\{\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6\}$ -Einheiten, 4,4',4''-(Benzol-1,3,5-triyltris(ethin-2,1-diyl))tribenzoat (BTE) und Biphenyl-4,4'-dicarboxylat (BPDC) als Linker-Molekülen. Mit dem BET-Wert von MOF-210 befindet man sich bereits sehr nahe am Maximalwert für die spezifische Oberfläche von Festkörpern. MOF-210 zeigt mit 86 mg g^{-1} bei 77 K die höchste Exzess-Wasserstoffaufnahme, die je gemessen wurde. Die Wasserstoffaufnahme zeigt dabei immer noch eine lineare Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche (Abbildung 1).

Im Allgemeinen wird bei porösen Materialien die Exzess-Wasserstoffaufnahme angegeben, da sie direkt im Experiment gemessen werden kann. Für die technische Anwendung ist hingegen die Gesamtwasserstoffaufnahme entscheidend. Zur Gesamtwasserstoffaufnahme zählen sowohl die Adsorbatschicht als auch die Gasphase in den Poren. Übersteigt die Porengröße das Doppelte des kinetischen Durchmessers eines Wasserstoffmoleküls ($> 0.6 \text{ nm}$), so trägt die Gasphase erheblich zur gespeicherten Menge an Wasserstoff bei. Die Gesamtwasserstoffaufnahme von MOF-210 beträgt 176 mg g^{-1} bei 77 K und 80 bar und liegt damit über den Werten der Alanate und Borhydride. Die aus der Einkristalldichte berechnete volumetrische Speicherdichte ist mit 44 g L^{-1} akzeptabel. Allerdings werden für die konkrete Anwendung MOFs in Pulverform eingesetzt werden, sodass die tatsächliche volumetrische Speicherdichte von der Schüttdichte des Pulvers abhängt und dadurch reduziert wird.

Die neu synthetisierten MOFs mit außerordentlich hoher Porosität sind wegen der geringen Wärmeentwicklung während des Beladens und ihrer hohen gravimetrischen Wasserstoffaufnahme ein Meilenstein bei der Entwicklung moderner Speichermaterialien für Wasserstoff auf Basis der Kryoadsorption.

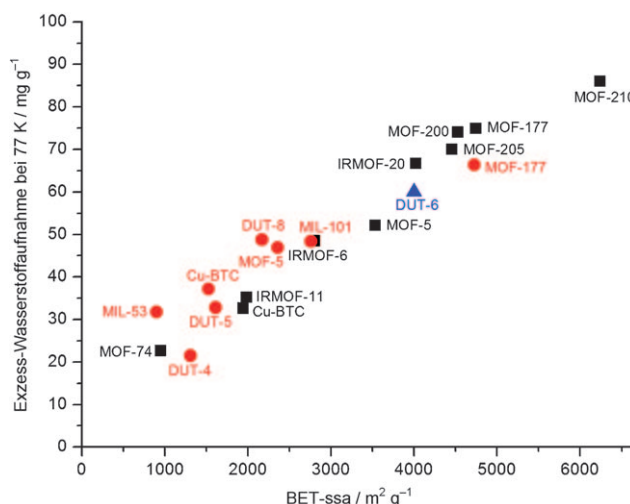


Abbildung 1. Exzess-Wasserstoffaufnahme bei 77 K, aufgetragen gegen die spezifische Oberfläche nach BET (BET-ssa) für verschiedene, hoch poröse MOFs. Die Symbole kennzeichnen die Forschergruppen, die die Messungen durchgeführt haben (Kreis: bei 20 bar von Hirscher et al., Dreieck: bei 60 bar von Kaskel et al., Quadrat: Sättigungswert von Yaghi et al.).

Eingegangen am 3. November 2010

Online veröffentlicht am 29. Dezember 2010

- [1] *Hydrogen as a Future Energy Carrier* (Hrsg.: A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [2] R. Chahine, T. K. Bose in *Hydrogen Energy Progress XI, Proceedings 11th World Hydrogen Energy Conference* (Hrsg.: T. N. Veziroglu, C. J. Winter, J. P. Baselt, G. Kreysa), International Association for Hydrogen Energy, **1996**, S. 1259–1263.
- [3] B. Panella, M. Hirscher, S. Roth, *Carbon* **2005**, *43*, 2209–2214.
- [4] B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter, U. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 520–524.
- [5] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3494–3495.
- [6] N. Klein, I. Senkovska, K. Gedrich, U. Stoeck, A. Henschel, U. Mueller, S. Kaskel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10139–10142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9954–9957.
- [7] H. Furukawa, N. Ko, Y. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424–428.