

Poröse Materialien und das Gaszeitalter

Susumu Kitagawa*



Susumu Kitagawa
Direktor, Institute for
Integrated Cell-Material
Sciences und Professor,
Department of Synthetic
Chemistry and Biological
Chemistry
Universität Kyoto

Seit dem Beginn der industriellen Revolution im 19. Jahrhundert schaffen die Menschen Technologien, die große Mengen an Energie verbrauchen. Anfangs nutzten sie die feste Kohle als Energiequelle, im 20. Jahrhundert trat die Verwendung von flüssigem Erdöl in den Vordergrund. Im 21. Jahrhundert, in dem die Endlichkeit der Erdölvorräte eine ernsthafte Sorge geworden ist, sollten Gase, z.B. Erdgas und Biogas und sogar Luft, eine wichtige Rolle spielen; ein „Gaszeitalter“ bricht an. Doch Gase lassen sich schwierig handhaben, denn sie verteilen sich leicht, bilden Mischungen, sind bei Normalbedingungen niedrig konzentriert und in den meisten Fällen unsichtbar. Die konventionellen Transport-, Lager- und Einsatzarten für Gase verbrauchen enorme Mengen an Energie und erfordern harsche Bedingungen, z.B. hohen Druck und extrem niedrige Temperatur. Wissenschaftler und Ingenieure müssen zusammenarbeiten, um Wege zu finden, wie Gase unter milden Bedingungen – Raumtemperatur, niedriger Druck und geringer Energieverbrauch – genutzt werden können. Da poröse Materialien in vielen Bereichen ein großes Anwendungspotenzial haben, sind sie wissenschaftlich interessant und industriell äußerst wertvoll.

Ende des 19. Jahrhunderts fürchtete man, dass die Menschen an Nahrungsmangel leiden werden, wenn die Weltbevölkerung auf eine Milliarde gewachsen sein würde. Zudem glaubte man, dass es nicht mehr als vier Milliarden Menschen werden können. Heute aber leben mehr als sieben Milliarden

Menschen auf der Erde, was den Erfindungen von Haber und Bosch zu verdanken ist, die die bahnbrechende industrielle Produktion von Stickstoffdüngern aus Luftstickstoff und die daraus folgende drastische Steigerung der Nahrungsmittelproduktion ermöglichten. Diese großartige Leistung zeigt, dass die Gesellschaft von Innovationen, die das Erzeugen nützlicher Materialien aus allgegenwärtigen Gasen ermöglichen, profitieren kann.

Gase (vor allem Luft) und Wasser (in Form von Regen-, Süß- und Salzwasser) sind allgegenwärtig und enthalten die grundlegenden Elemente, die für Brennstoffe und chemische Produkte benötigt werden. Bedenkt man, dass für 2100 eine Weltbevölkerung von zwölf Milliarden vorhergesagt wird, müssen wir mithilfe von Wissenschaft und Technik dringend dafür sorgen, dass auch künftige Generationen in Sicherheit leben können.

Poröse Materialien mit nanometergroßen Hohlräumen werden signifikant zur Wissenschaft und Technik des Arbeitens mit Gasen beitragen. Poröse Materialien gibt es seit Jahrhunderten; eines der ersten Beispiele ist Aktivkohle, die im alten Ägypten als Medizin genutzt wurde. 1756 wurden Zeolithe in natürlichen Erzen entdeckt, doch synthetisiert wurden sie erst im frühen 20. Jahrhundert. Heute werden Zeolithe vielfach genutzt, z.B. in der Erdölindustrie. Die Entdeckung poröser Materialien mit besseren Eigenschaften als konventionelle Materialien sollte unsere Gesellschaft revolutionieren. Allerdings ist in Anlehnung an Aristoteles' Spruch „natura abhorret a vacuo“ (die Natur schreckt vor der Leere zurück) die Schaffung von Porosität, selbst auf der Nanoskala, schwierig. Doch Ende der 1990er Jahre brachten die neuarti-

gen porösen Materialien, die poröse Koordinationspolymere (PCPs) oder Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) heißen, einen Durchbruch. Aus Konsistenzgründen werde ich diese Materialien als MOFs bezeichnen. In der jüngeren Vergangenheit wurden poröse Materialien für eine Vielzahl an Anwendungen genutzt und unentbehrlich.

Betrachten wir nun einen chemischen Trennungsprozess als potenzielle Anwendung für poröse Materialien. Derzeit werden rund 40 % der gesamten in der chemischen Industrie verbrauchten Energie für Trennungs- und Reinigungsprozesse wie die Destillation verwendet. Weitere rund 15 % der weltweit erzeugten Energie werden heute für das Trennen und Reinigen von Grundchemikalien wie Gasen und Wasser eingesetzt, und der Bedarf an ihnen wird sich bis 2050 voraussichtlich verdreifachen. Sollen die heutigen Ansprüche an Energieeinsparung und -sicherheit erfüllt bleiben, werden Materialien für die Speicherung großer Mengen an Gasen und deren hoch effiziente Trennung nicht einfach dadurch zugänglich werden, dass man konventionelle Techniken verbessert. MOFs weisen drei wesentliche Merkmale auf: 1) Sie können für eine genaue Spezifikation maßgeschneidert werden, d.h., Bindungsstellen für die zu adsorbierenden Gasmoleküle können „designed“ werden; 2) sie sind hochporös, wofür die Struktur aus Metallionen und organischen Ver-

[*] Prof. Dr. S. Kitagawa
Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University
Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501 (Japan)
E-Mail: kitagawa@icms.kyoto-u.ac.jp

bindungen entscheidend ist; 3) sie haben eine reguläre Struktur und keinen „verschenkten Raum“. Darum können die Porenfunktionen von MOFs für bestimmte Bedürfnisse maßgeschneidert werden, und MOFs können so entwickelt werden, dass sie bestimmte Gase selektiv binden oder trennen, indem funktionelle Gruppen in die Porenwände eingebracht werden, die gastspezifische Wechselwirkungen möglich machen. Tatsächlich wurde schon eine ausgezeichnete Binde/Trennleistung durch das Einführen funktioneller Gruppen in die Poren erreicht. So wurden Aminogruppen oder H-Brücken-Donorgruppen als Bindungsstellen für Kohlendioxid bzw. Acetylen eingeführt. Diese Möglichkeit des maßgeschneiderten Aufbaus ist eines der vielen exzellenten Merkmale von MOFs. Drei bemerkenswerte Eigenschaften – Flexibilität und Geschmeidigkeit, kollektives Verhalten der Hohlräume und Vielfalt an räumlichen und elektronischen Strukturen – seien im Folgenden herausgehoben, da sie im Zuge der Weiterentwicklung dieser Materialien immer wichtiger werden sollten.

Schon Heraklit hatte erkannt, dass „niemand zweimal in denselben Fluss steigt, denn es ist nicht derselbe Fluss und er ist nicht derselbe Mensch“. Im Zusammenhang mit MOFs kann seine Aussage als „Strukturen“ interpretiert werden, die von statisch und starr zu dynamisch, flexibel oder weich wechseln (raumzeitliche Strukturen). Untersuchungen an porösen Materialien haben sich üblicherweise starren Strukturen mit regulären Porositäten wie den Zeolithen gewidmet. Nun möchte ich den Blickwinkel ändern und Substanzen mit „veränderlicher“ Porosität betrachten. MOFs bestehen aus organischen Molekülen (Liganden) und Metallionen. Flexibilität und Geschmeidigkeit dieser Materialien werden größer, wenn die Bewegungen, z. B. Verdrillung, Rotation und Ausdehnung, der Liganden und der Metall-Ligand-Bindungen das gesamte Molekülgerüst erfassen. Mithilfe dieser Bewegungen können die Mikroporen ihre Form durch Schrumpfen und Ausdehnen ändern und so auf externe Reize wie Gastmoleküle, Wärme, Licht, Druck sowie elektrische und Magnetfelder reagieren. Die zweite wichtige

Eigenschaft von MOFs ist das kollektive Verhalten ihrer Hohlräume. Die Poren und Kanäle in MOFs sind miteinander vernetzt und erstrecken sich über den ganzen Festkörper, sodass man die Poren als eine kollektive Struktur betrachten kann. Damit wirkt sich eine Änderung an einer Stelle der Struktur sofort an der nächsten aus, was zu einer Fortpflanzung der Änderung durch das ganze System führt. Dieses kooperative Verhalten ist für die einzigartigen Charakteristika von MOFs ziemlich wichtig. Käfigförmige und kapselförmige Moleküle haben in Lösung ebenfalls poröse Strukturen, unterscheiden sich aber deutlich von MOFs, weil ihre Poren voneinander getrennt vorliegen und nicht vernetzt sind. Als Beispiele für eine nichtvernetzte und für eine vernetzte poröse Struktur können Myoglobin (Mb) und Hämoglobin (Hb) dienen, die beide am Sauerstofftransport im Körper beteiligt sind. Mb, ein monomeres Protein, zeigt ein normales Sauerstoff adsorbierendes Verhalten, während Hb, ein tetrameres Protein, aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den vier Proteinmolekülen Sauerstoff kooperativ adsorbiert und eine sigmoidale Adsorptionskurve liefert. Ein solches kooperatives Verhalten ließ sich mit konventionellen anorganischen und kohlenstoffbasierten Materialien nur schwierig erreichen. Mit anderen Worten, MOFs zeigen zugleich die Regularität anorganischer und die Flexibilität organisch-polymerer Materialien. Die dritte Eigenschaft von MOFs sind ihre unterschiedlichen (elektronischen) Strukturen, die eine Folge der unterschiedlichen Kombinationen von Ladungen und Spinzuständen der Metallionen und elektronischen Strukturen der organischen Liganden sind. Genau betrachtet gibt es nicht nur Unterschiede bei den Wechselwirkungen zwischen dem Gerüst und den Gastmolekülen, sondern auch bei den elektronischen Zuständen des Gerüsts selbst und damit bei der elektronischen Leitfähigkeit, den dielektrischen Eigenschaften und der Ladungstransfereffizienz.

Die drei Eigenschaften Flexibilität, kollektives Verhalten und Vielfalt an räumlichen und elektronischen Strukturen eröffnen nicht nur eine Vielzahl an Anwendungen, z. B. Adsorption,

Binden, Nachweis, Trennung, Transport und Umsetzung von Gasen, sondern sollten durch die kooperativen Wechselwirkungen mit Gastmolekülen auch bislang nicht zu verwirklichende Funktionen ermöglichen. Ein „Phasenänderungs“-MOF z. B. kann CO aus einer Mischung aus CO und Stickstoff herausfiltern, obwohl die beiden Gase aus ähnlich großen Molekülen bestehen und ähnliche Siedepunkte haben. Mit einem ähnlichen MOF ließ sich CO₂ effektiv aus Rauchgas abtrennen. Ich bezeichne einen solchen kooperativen Effekt nutzenden Sorptionsprozess als „selbstbeschleunigenden Sorptionsprozess“.

Indem man sich auf die drei Schlüsseleigenschaften Flexibilität, kollektives Verhalten und Vielfalt an räumlichen und elektronischen Strukturen konzentriert, sollte das Materialdesign von konventioneller Chemie, die geringes Gewicht und hohe Porosität betont, zu einer neuartigen Chemie verschoben werden, die sich der Synthese maßgeschneiderter poröser Materialien für genau definierte Aufgaben widmet.

Zum Schluss möchte ich auf die Bedeutung hinweisen, die dem Steuern der Integrität, Größe und Form der Kristalle bei der Schaffung neuer Funktionen und Phänomene zukommt. Da ein perfekter Kristall nicht erreichbar ist, enthalten MOFs Defekte, die beispielsweise die Diffusion von Gastmolekülen beeinträchtigen können. Doch Kristallfehler bieten wegen ihrer chemischen Aktivität oft auch erwünschte Effekte, und die Kontrolle über diese Positionen kann bei der Verwendung von MOFs als katalytische oder elektronisch leitfähige Materialien sehr wichtig sein. Hybridmaterialien aus MOFs und Nanopartikeln oder organischen Polymeren sind besonders attraktive Forschungsfelder; ferner sollten MOFs mit Kanälen, die, ähnlich biologischen Membranen, einen gerichteten Transport ermöglichen, erforscht werden. Die Fortschritte auf dem Gebiet der MOFs haben die Materialforschung schnell und signifikant vorangebracht, was für das Lösen von Energie- und Umweltproblemen zentral ist.

Zitierweise:

Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, 54, 10686–10687
Angew. Chem. **2015**, 127, 10834–10835