

Metall-organische Gerüstverbindungen: Photokatalysatoren für Redoxreaktion und die Produktion von Solarbrennstoffen

Amarajothi Dhakshinamoorthy,* Abdullah M. Asiri und Hermenegildo Garcia*

Stichwörter:

CO₂-Reduktion · H₂-Entwicklung ·
Metall-organische Gerüst-
verbindungen ·
Photokatalyse ·
Solarbrennstoffe

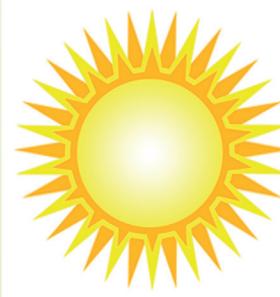
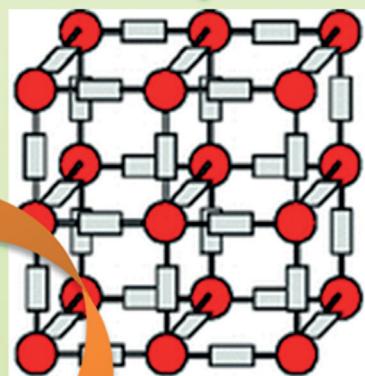
Photokatalyse mit MOFs

CO₂/H₂O

Substrat

Oxidation
oder
Reduktion

Produkt



Metall-organische Gerüste (MOFs) sind kristalline poröse Materialien, die aus bi- oder multipodalen organischen Linkern und Übergangsmetall-Knoten aufgebaut sind. Manche MOFs zeigen hohe strukturelle Stabilität und flexible Zusammensetzungen. MOFs können aufgrund von Lichtabsorption durch die organische Komponente oder den Metalloxid-Knoten photosensitiv sein. Die Photoanregung der Lichtabsorptionseinheiten generiert einen Ligand-zu-Metall-Ladungstrennungszustand, der zu photokatalytischer Aktivität führen kann. In diesem Aufsatz diskutieren wir die Vorteile und Besonderheiten von MOFs im Zusammenhang mit der Photokatalyse. Wir besprechen geeignete Verfahren zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von MOFs und zur Abscheidung von Kokatalysatoren. Insbesondere stellen wir Beispiele für die photokatalytische Aktivität von MOFs in der H₂-Entwicklung, der CO₂-Reduktion, der Photooxygierung und der Photoreduktion vor.

1. Einführung und historische Perspektive

Die Entwicklung der organische Photochemie begann in den 1960er Jahren und wurde zu einer reifen Wissenschaft in den 80ern, als ein bemerkenswerter Grad an Verständnis der durch Lichtabsorption ausgelösten Prozesse erreicht wurde.^[1] Die Fortschritte in der transienten Absorptionsspektroskopie und bei verschiedenen schnellen Spektroskopiemethoden auf Basis kurzer (ns) und ultrakurzer (fs oder ps) gepulster Laser ermöglichen den Nachweis elektronischer Singulett- und angeregter Zustände von organischen Chromophoren und Reaktionszwischenprodukten.^[2] Kinetische Messungen in Anwesenheit von Quenchern erlauben die Bestimmung der Reaktivität dieser transienten Spezies in Prozessen wie Energie- oder Elektronentransfers.^[1]

Erste photochemische Studien wurden in Lösung durchgeführt. Mit fortschreitender Entwicklung der Photochemie und der Möglichkeit zur Steuerung photochemischer Reaktivitäten zeigte es sich jedoch bald, dass die Verwendung von Oberflächen und eingegrenzten Reaktionsräumen eine leistungsfähige Methode ist, um Selektivität für einen gewünschten Reaktionsweg zu erreichen.^[3] Bahnbrechende Studien durch de Mayo ergaben, dass photochemische Radikalkupplungen auf festen Silicat-Oberflächen zu anderen Produktverteilungen als in Lösung führen.^[4] Das allgemeine Ergebnis ist, dass Adsorption an feste Oberflächen Reaktionswege begünstigt, die von der Einschränkung der Beweglichkeit herrühren, z.B. Radikalrekombination im Fall Kohlenstoff-zentrierter Radikale oder Photodimerisierung.^[5]

Basierend auf diesen bahnbrechenden Studien zur 2D-Photochemie begann man sich bald auf die Verwendung von porösen 3D-Materialien mit räumlich-sterischer Isolation der Zwischenprodukte zu interessieren.^[6] Porosität ermöglicht den Stofftransfer von außen in das Innere eines festen Partikels. Dort kann die Umsetzung in einem starren Reaktionsraum mit nanometrischen Abmessungen stattfinden, der spezifische Eigenschaften bezüglich Polarität und Gegenwart von aciden oder redoxaktiven Zentren haben kann. Poröse Feststoffe ermöglichen es, die photochemische Reaktion in

Aus dem Inhalt

1. Einführung und historische Perspektive	5505
2. MOFs als photoresponsive Materialien	5507
3. Photostabilität	5509
4. Der gezielte Entwurf von MOFs als Photokatalysatoren	5509
5. Metall-Nanopartikel in photokatalytischen MOFs	5511
6. Verfahren zur Bewertung von MOFs als Photokatalysatoren	5512
7. Überblick über die photokatalytische H₂-Erzeugung und CO₂-Reduktion mit MOFs	5513
8. MOF-Photokatalysatoren für die H₂-Erzeugung	5513
9. Photoreduktion von CO₂	5522
10. Photooxidation	5528
11. Photoreduktion	5532
12. Zusammenfassung und abschließende Bemerkungen	5532

einem begrenzten Reaktionsraum stattfinden zu lassen, das poröse Material wirkt dabei als eine starre Matrix.^[3]

Aufgrund ihrer hohen Porosität und Oberfläche gehören Zeolithe zu den bevorzugten porösen Materialien für solche photochemischen Studien in heterogenen Medien.^[7] Abbildung 1 zeigt einige der allgemeinen Topologien für Zeolithe.^[7] Die Alumosilikatstruktur der Zeolithe ermöglicht es,

[*] Prof. Dr. A. Dhakshinamoorthy
School of Chemistry, Madurai Kamaraj University
Madurai-21, Tamil Nadu (Indien)
E-Mail: admguru@gmail.com

Prof. Dr. A. M. Asiri, Prof. Dr. H. Garcia
Centre of Excellence for Advanced Materials Research
King Abdulaziz University
Jeddah (Saudi Arabien)

Prof. Dr. H. Garcia
Instituto de Tecnología Química CSIV-UPV
Av. De los Naranjos s/n, 46022, Valencia (Spanien)
E-Mail: hgarcia@qim.upv.es

 ORCIDs der Autoren zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505581> zu finden.

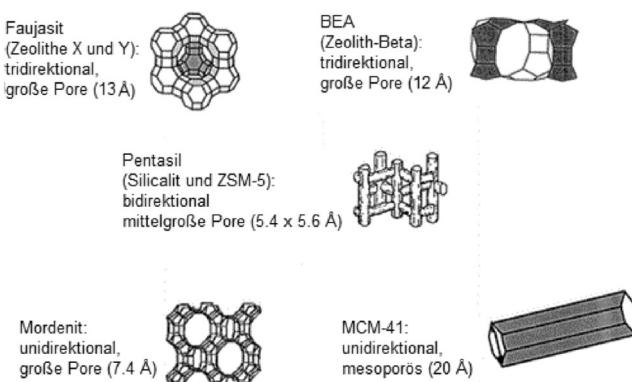
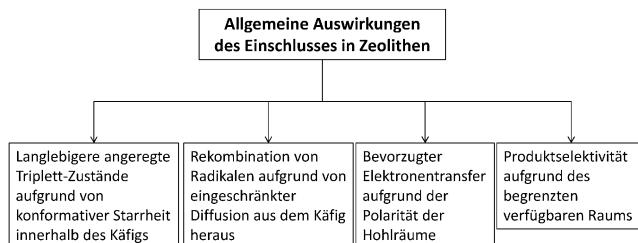


Abbildung 1. Hohlräume und Topologien einiger häufiger Zeolithe und von porösem Aluminiumsilikat. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [7].

dass Licht um einige Mikrometer in opake Filme eindringen und vorhandene Chromophore innerhalb der Poren erreichen kann. Photochemische Reaktionen können auch ausgeführt werden, indem man die Festkörper in einer flüssigen Phase suspendiert, wodurch die Exposition des Materials gegenüber Photonen verbessert wird.^[8]

Allerdings dürften Zeolithe meist eine passive Rolle spielen, da sie keine direkte Photoanregung eingehen. Mehrere Effekte wurden als Folge der Immobilisierung des organischen Substrats beobachtet (Schema 1).^[9] Die Polarität der Zeolith-Hohlräume^[10] – mit der Gegenwart von Alkali-metallionen und negativen Sauerstoffatomen – kann so hoch sein (21 V nm⁻¹ im Fall von Li⁺-ausgetauschtem Y), dass der photoinduzierte Elektronentransfer zwischen photoangeregten Gästen und eingeführten Elektronendonator- oder Elektronenakzeptormolekülen bevorzugt wird.^[10,11] Angesichts



Schema 1. Allgemeine Effekte in der Photochemie von Gastmolekülen bei der Reaktionsführung in Zeolithporen.

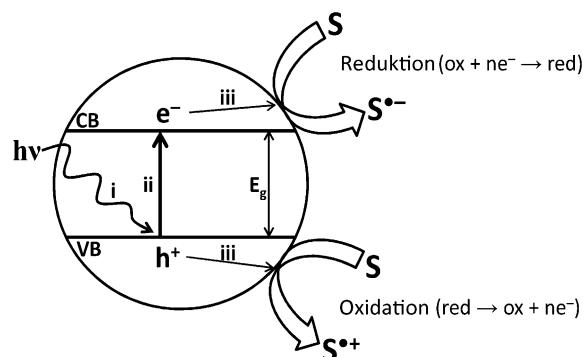


Amarajothi Dhakshinamoorthy promovierte 2009 an der Madurai Kamaraj University und absolvierte ein Postdoktorat an der Technischen Universität Valencia bei Prof. Hermenegildo Garcia. Seit 2013 ist er UGC-Assistant Professor an der School of Chemistry der Madurai Kamaraj University. Seine Forschungsinteressen gelten der Anwendung von MOFs und Graphenmaterialien in der heterogenen Katayse. Er erhielt den Young Scientist Award 2014 for Chemical Sciences der indischen Academy of Sciences.

der strukturellen Ähnlichkeiten zwischen Zeolithen und MOFs, die Thema dieses Aufsatzes sind, kann die Photokatalyse in MOFs als logische Fortsetzung der Zeolith-Studien gesehen werden.

Ein weiteres Feld, das seit Ende der 70er Jahre parallel zur organischen Photochemie entwickelt wurde, ist die Photokatalyse, hauptsächlich basierend auf der Aktivität von halbleitendem TiO₂ in der Anatas-Form.^[11,12] Das Gebiet der Photokatalyse konzentrierte sich ursprünglich vor allem auf den Abbau von organischen Schadstoffen in Wasser oder in der Luft.^[11] Durch Bestrahlung mit UV-Licht erreicht TiO₂ einen ladungsgtrennten Zustand, und ein Teil der Elektronen und positiven Löcher kann die äußere Oberfläche des Partikels erreichen und mit den auf der Oberfläche der TiO₂-Nanopartikel adsorbierten Substraten reagieren. Das typische Merkmal eines Halbleiters ist die Bildung des ladungsgtrennten Zustands bei Bestrahlung mit Photonen größerer Energie als die Bandlücke des Materials, sowie die Beweglichkeit der Ladungsträger, die von der Stelle abfließen, an der die Ladungstrennung stattgefunden hat (Schema 2).^[12] Wir werden später diskutieren, dass Ladungsträgerbeweglichkeit eine Bedingung ist, die in der Photochemie von MOFs normalerweise nicht vorkommt.^[13]

Das zentrale Ziel in diesem Gebiet war und ist, die Effizienz der photokatalytischen Prozesse zu erhöhen. Eine der hauptsächlichen Einschränkungen war lange Zeit das Fehlen



Schema 2. Elementare Schritte in einem photokatalytischen Prozess:
i) Lichtabsorption, ii) Anhebung von Elektronen aus dem Valenzband (VB) in das Leitungsband (CB), iii) Ladungsmigration an die Oberfläche des Partikels, Oxidation des Substrats (S) durch das positive Loch (h^+), Reduktion von S durch ein Elektron (e^-).



Abdullah M. Asiri promovierte 1995 am College of Cardiff an der University of Wales. Er ist Leiter des Chemistry Department an der King Abdulaziz University (seit 2009), Gründer und Direktor des Center of Excellence for Advanced Materials Research sowie Professor für organische Photochemie. Seine Forschungen gelten der Farbstoffchemie, photo- und thermochromen Systemen, Nanotechnologie und Polymeren. Er ist Vice-President der Saudi Chemical Society (Western Province Branch).

eines Ansprechverhaltens auf sichtbares Licht bei Halbleitern mit großer Bandlücke bzw. deren geringe Aktivität unter Sonnenlicht.^[13,14] Daher besteht ein Bedarf an der Entwicklung von Photokatalysatoren mit Aktivität unter sichtbarem Licht.

Eine der erfolgreichsten Strategien, insbesondere für die Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen, ist die Verwendung eines organischen Chromophor für die Lichtsammlung, der nach Anregung ein Elektron in das Leitungsband (CB) des Halbleiters injiziert.^[14,15] Die Sensibilisierung von TiO₂ und anderen anorganischen Halbleitern mit einem Farbstoff ist eine indirekte Methode, um Ansprechverhalten auf sichtbares Licht zu erzeugen. Diese Methode war extrem erfolgreich in der Entwicklung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen (Abbildung 2).^[16–18]

Ein weiteres wichtiges Thema in der Photokatalyse ist der Einfluss der Partikelgröße auf die photokatalytische Aktivität, insbesondere das Wirken des Größenquantisierungseffekts, wenn die Partikelgröße von gleichem Ausmaß wie die

Ladungsträgerbeweglichkeit ist.^[19,20] Quantenpunkte (hauptsächlich Sulfide und Chalkogeniden von Übergangsmetallen) zeigen interessante Emissionseigenschaften und photokatalytische Aktivität als Folge ihrer geringen Partikelgröße, welche das Exziton in einem nanometrischen Teilchen einsperrt. Im Allgemeinen verschiebt Quanten-Confinement die Lichtabsorption in den sichtbaren Bereich infolge des Anstiegs der Bandlückenenergie. Dies ist der Fall beim TiO₂, wo kleine nanometrische Cluster Licht der Wellenlänge etwa 300 nm absorbieren. Im Fall der Metallchalkogenide absorbieren Cluster und kleine Nanopartikel (NPs) von etwa 1 nm Größe sichtbares Licht und sind deshalb interessante Photokatalysatoren.^[21] Photokatalyse mit Halbleitern wird seit einigen Jahren wieder zunehmend erforscht, da sich außer dem klassischen Einsatz in der Schadstoffbeseitigung potenzielle Anwendungen in der Umwandlung von Sonnenenergie in Chemikalien aufgezeigt haben.^[22,23]

In Anbetracht dieser Beispiele ist es nicht verwunderlich, dass auch MOFs die Aufmerksamkeit der Forscher als licht-responsive Feststoffe mit gewissen Ähnlichkeiten zu Zeolith- und Metalloxid-Photokatalysatoren auf sich gezogen haben. Aufgrund ihrer speziellen Struktur und Zusammensetzung vereinen MOFs in sich die meisten Eigenschaften, die als vielversprechend für die Entwicklung von photoresponsive Materialien und Photokatalysatoren formuliert wurden.

2. MOFs als photoresponsive Materialien

MOFs sind kristalline poröse Materialien, die aus starren bi- oder multipodalen organischen Linkern und Metallionen oder Metallionenclustern aufgebaut sind (Abbildung 3).^[24–26] Das Metall dient als Knotenpunkt des Gitters und wird durch die Direktionalität der Bindung mit den organischen Linkern

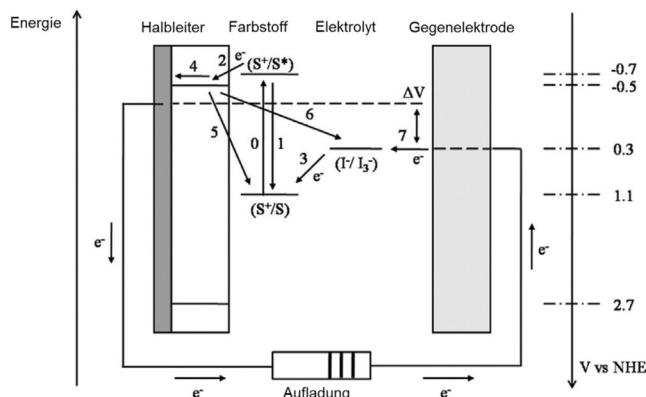


Abbildung 2. Funktionsweise einer Farbstoffsolarzelle, einschließlich der Energieniveaus des N3-Farbstoffs, des TiO₂-Halbleiters und eines Redoxpaars. Der von den Elektronen zurückgelegte Weg ist durch die Ziffern 1–7 angegeben (0: Photoanregung, 1: Relaxation, 2: Injektion vom angeregten Farbstoff in das Leitungsband des Halbleiters, 3: Anihilation des Elektronenlochs durch das Redoxpaar im Elektrolyt, 4: Migration von Elektronen zur Elektrode, 5: Ladungsrekombination vom Halbleiter zur oxidierten Form des Farbstoffs, 6: Ladungsrekombination vom Halbleiter zur oxidierten Form des Elektrolyten, 7: Reduktion des Redoxpaars des Elektrolyten durch Elektronen in der Kathode. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [14].

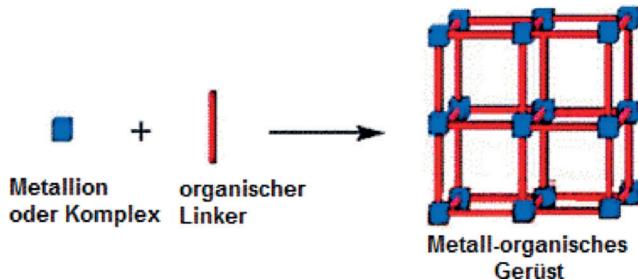


Abbildung 3. Bausteine und poröse Struktur eines MOF.

(elektrostatisch, koordinative Metall-Ligand-Wechselwirkungen) an seinem Gitterplatz gehalten. Kristallinität und Porosität sind die Hauptmerkmale von MOFs; unter allen Materialien haben sie die größten Porenvolumen und Oberflächen und die niedrigste Gerüstdichte (Abbildung 4). Diese Eigenschaften haben dazu geführt, dass eine der Hauptwendungen von MOFs in der Gaspeicherung und Gastrennung liegt.^[27–29] Ebenfalls interessant ist, dass das amorphe Aminogel Fe₃O(H₂O)₂F{C₆H₄(CO₂)₂NH₂}₃, mit einer ähnlichen chemischen Zusammensetzung wie MIL-100(Fe), Fe₃O(H₂O)₂F{C₆H₃(CO₂)₃}₂, eine bemerkenswerte photokatalytische



Hermenegildo Garcia ist Professor am Instituto de Tecnología Química der Technischen Universität Valencia und Honorary Adjunct Professor am Center of Excellence in Advanced Materials Research der King Abdulaziz University. Er war Postdoktorand an der University of Reading bei Andrew Gilbert und forschte bei J. C. Scaiano in Ottawa. Seine Forschungen gelten der heterogenen Katalyse mit porösen Katalysatoren und Nanopartikeln. Er ist Ehrendoktor der Universität Bukarest sowie Empfänger des 2011 Jansen-Cilag Award und des 2008 Alpha Gold Award.

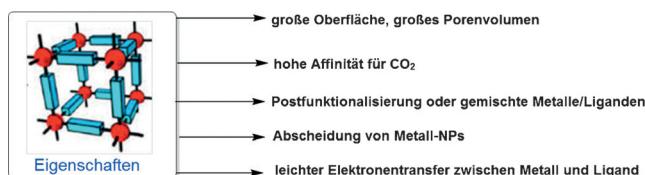


Abbildung 4. Einige der allgemeinen Eigenschaften von MOFs, die deren photokatalytische Aktivität verursachen.

sche Aktivität aufweist.^[30] Das zeigt klar, dass Kristallinität nicht das einzige Kriterium ist, damit ein MOF photokatalytisch aktiv wird. Für detaillierte Beschreibungen der Strukturen, Synthesen, Eigenschaften und Anwendungen von MOFs verweisen wir den Leser auf die Literatur.^[31–34]

Hinsichtlich der vielseitigen Zusammensetzung der organischen Linker und Metallknoten, der Möglichkeit postsynthetischer Modifizierungen sowie der großen Oberfläche und Porosität, die den Einbau von Gastmolekülen erlaubt, ähneln MOFs (Abbildung 4) den Zeolithen und wahrscheinlich auch den halbleitenden Metalloxiden.^[35] Anders jedoch als die Zeolithe, die recht transparent für sichtbare und UV-Strahlung sind, können MOFs eine aktive Rolle in der Photokatalyse spielen, indem sie Photonen durch die organischen Linker absorbieren und das im initialen Liganden lokalisierte Exziton durch Einelektronentransfer vom Liganden in den Metallknoten in einen ladungsgtrennten Zustand umwandeln (Abbildung 5). Die häufigsten Liganden in MOFs sind

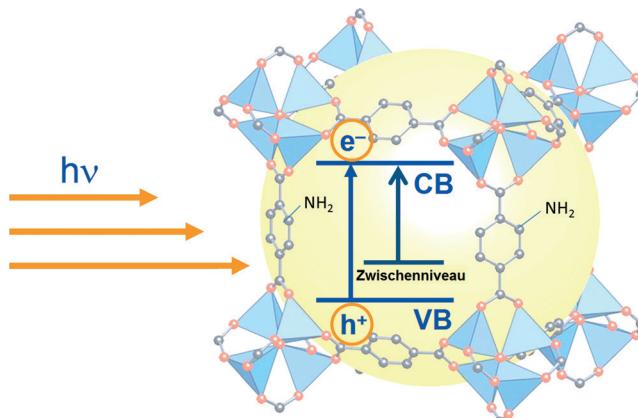


Abbildung 5. Die Einführung des NH₂-Substituenten erzeugt ein zusätzliches Energieniveau in der Bandlücke des MOF. die Bandlücke wird dadurch effektiv verkleinert und das MOF reagiert auf sichtbares Licht.

aromatische Polycarboxylate, die aufgrund ihrer überschüssigen Elektronendichte nach erfolgter Photonenaufnahme ein Elektron auf die positiven Metallionen übertragen können. Andere Linker können ein ähnliches photochemisches Verhalten aufweisen, und tatsächlich erscheint der photoinduzierte Elektronentransfer vom Linker als Elektronendonator auf den Metallknoten als Elektronenakzeptor als ein allgemeines Prinzip.^[36–38] Darüber hinaus haben aromatische Verbindungen eine intensive Absorptionsbande oberhalb von 250 nm, die sich abhängig von den Substituen-

ten leicht auf 300 nm oder sogar in den sichtbaren Bereich ($\lambda > 400$ nm) verschieben kann. Damit besteht die grundätzliche Möglichkeit, MOFs gezielt so zu entwerfen, dass sie auf sichtbares Licht ansprechen. Lichtabsorption und photochemische Anregung können in Zeolithen und Alumosilicaten in Abwesenheit von Verunreinigungen nicht stattfinden, da sie im gesamten UV- und sichtbaren Bereich transparent sind. Die Verwendung von MOFs als Photokatalysatoren ist aufgrund der Vielseitigkeit dieser Materialien ein aufstrebendes Gebiet. Die photokatalytische Aktivität von MOFs zum Abbau von Farbstoffen^[40] sowie die Wasserspaltung^[41] und die H₂-Produktion oder photokatalytische CO₂-Reduktion mit MOFs^[42] wurde bereits in Übersichten zusammenfasst.

Es ist möglich, durch geeignete Substitution der aromatischen Linker oder durch die Verwendung von Farbstoffmolekülen als Linker MOFs zu entwerfen, die auf sichtbares Licht langer Wellenlängen ansprechen. Dieses Konzept zur gezielten Abstimmung der Lichtabsorptionseigenschaften ist typisch für organische Moleküle und kann leicht auf MOFs übertragen werden, nicht aber auf konventionelle anorganische Halbleiter. Ein gutes Beispiel für den Einfluss der Substitution ist der Effekt des NH₂-Substituenten auf 1,4-Benzoedicarbonsäure (bdc) und andere aromatische Polycarboxylate. So zeigen aminierte MOFs, die isostrukturell mit ihren unsubstituierten Vorfahren sind und mit dem gleichen Verfahren synthetisiert werden können, eine neue Bande im sichtbaren Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 400$ nm (Abbildung 5). Andere Beispiele sind die Verwendung von Porphyrinen oder farbigen Metall-Polypyridylkomplexen als Linker, die MOFs mit Absorbtionen im sichtbaren, für diese Chromophore charakteristischen Bereich bilden. Die Linker können auch in gemischter Form eingebaut werden, z. B. unsubstituierte und NH₂-substituierte Linker. Die so hergestellten MOFs zeigen interessante photophysikalische Eigenschaften.

Halbleiter sind durch eine photoinduzierte Ladungstrennung und Ladungsträgerbeweglichkeit charakterisiert. In n-Halbleitern wie TiO₂ befördert die Lichtabsorption Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband; ein Teil der Elektronen migriert weg vom Ort des photophysikalischen Ereignisses und erreicht letztendlich die äußere Oberfläche des Partikels. Wie oben erwähnt, unterliegen auch MOFs einer photoinduzierten Ladungstrennung, und in besonderen Fällen haben die Ladungsträger eine gewisse Beweglichkeit, die sich in der langen Lebensdauer (bis zu Mikrosekunden) dieses ladungsgtrennten Zustands widerspiegelt. Aufgrund der ineffizienten Ladungsträgerbeweglichkeit sollten die meisten MOFs daher nicht als Halbleiter aufgefasst werden, obwohl eine systematische Studie der Ladungsträgerbeweglichkeit in diesen Materialien willkommen wäre.^[13]

Bezüglich Strategien zur Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeit sollte angemerkt werden, dass einige der MOFs durch Sauerstoffbrücken verbundene Ketten von Übergangsmetallen aufweisen, die im Kristall quasi einen eindimensionalen Draht aus anorganischen Halbleitern bilden. Ein Beispiel ist MIL-53 (Abbildung 6). Es ist möglich, dass die Ladungsmigration bevorzugt in diesen 1D-Drähten stattfindet, wie es für konventionelle Halbleiter mit 1D-Morphologie wie Stäbe oder Röhren ermittelt wurde, die

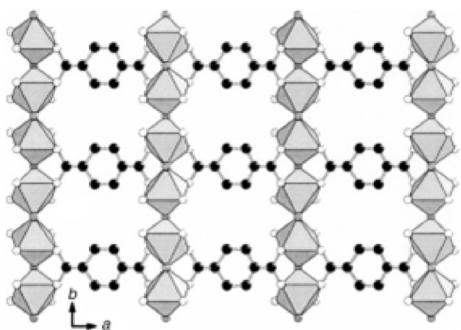


Abbildung 6. Blick auf parallele eckenverknüpfte oktaedrische $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ -Ketten in MIL-53, die durch die bdc-Liganden verbunden sind. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [44].

längere freie Migrationspfade entlang der langen Achse der Partikel haben. Tatsächlich wurde durch Transientenspektroskopie nachgewiesen, dass sich in TiO_2 -Nanoröhren die Elektronen entlang der langen Achse viel schneller bewegen als entlang der senkrechten, kurzen Achse.^[43]

Aber auch in MOFs ohne kontinuierliche Metalloxid-Ketten könnte Ladungsträgerbeweglichkeit stattfinden, sofern eine geeignete Orbitalüberlappung ein Leitungsband erzeugt, in dem Ladungsträger migrieren können. Bei einer speziellen Art von MOFs, die nanometrische Metallcluster enthalten, können einige der Eigenschaften von Quantenpunkten nachgeahmt sein. Einer dieser Fälle ist MIL-125, das Ringe aus acht kantenverknüpften Ti -Oktaedern enthält (Abbildung 7).^[45]

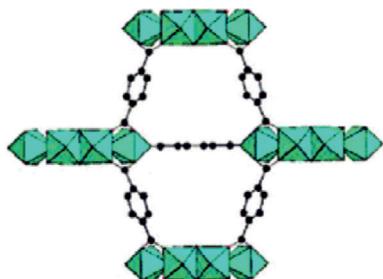


Abbildung 7. Simulation eines Struktuerausschnitts von MIL-125 (Ti) mit ringförmigen Oktameren von kantenverknüpften TiO_6 -Oktaedern (blau), die über bdc-Linker verbunden sind. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [45].

3. Photostabilität

Eine der hauptsächlichen Einschränkungen von MOFs ist ihr Mangel an thermischer Stabilität bei hohen Temperaturen (typischerweise $> 250^\circ\text{C}$). Diese Instabilität folgt aus der Art der koordinativen Metall-Ligand-Kräfte, die für die Strukturbildung verantwortlich sind. Darüber hinaus zersetzen sich manche MOFs in bestimmten Lösungsmitteln oder in Kontakt mit bestimmten Reagentien. H_2O und polare Lösungsmittel können die in den MOFs vorhandenen Metallionen solvatisieren und auf diese Weise die Struktur aufbrechen. Reagentien, die stark an Metallionen koordinieren, z.B.

starke nukleophile Spezies wie Kaliumhydroxid, Amine, Alkoxide usw., können mit dem Linker um das Metall konkurrieren und die MOF-Struktur zerstören.

Neben diesen allgemeinen Aspekten der physikalischen und chemischen Stabilität ist für den speziellen Fall einer Verwendung als Photokatalysator die photochemische Stabilität des Materials von entscheidender Bedeutung. Organische Moleküle unterliegen oft bei Bestrahlung mit Licht oder bereits unter Umgebungsbedingungen einer gewissen Photooxidation. Singulett-Sauerstoff ist eine reaktive Spezies, die Mehrfachbindungen, polycyclische aromatische Verbindungen und Benzyl- und Allylpositionen angreifen kann. Sauerstoff kann außerdem Elektronentransfers mit angeregten Zuständen organischer Moleküle eingehen, um Superoxid zu bilden, das ebenfalls eine reaktive Spezies ist, die in der Bildung von Hydroperoxiden resultiert.^[46,47] Diese zwei Wege können den oxidativen Abbau oder die Umwandlung organischer Linker beschleunigen. Hinzu kommt, dass organische Moleküle auch photochemisch mit vielen anderen Molekülen wie Alkoholen, Aminen, Alkenen usw. reagieren.

Die Schlussfolgerung ist, dass man nicht zwangsläufig auf photochemische Stabilität eines MOF schließen kann, nur weil die Verbindung im Dunkeln stabil ist. Um die Eignung eines MOF als Photokatalysator zu testen, sollte über lange Zeiträume unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Verwendung als Photokatalysator bestrahlt und die Struktur mittels XRD, Oberflächenmessungen und Spektroskopie analysiert werden. Als ein Beispiel für die Zersetzung eines MOF bei Bestrahlung verliert CAU-8 ($\text{Al}(\text{OH})(\text{bpdc})$; bpdc = 4,4'-Benzophenondicarboxylat) seine kristalline Struktur bei Bestrahlung in CH_3OH infolge einer Reaktion des bpdc-Linkers, wie durch IR-Spektroskopie bestimmt wurde.^[48] Eine gute Praxis in diesem Bereich wäre es, das MOF in Gegenwart von Sauerstoff einer intensiven Bestrahlung für Monate auszusetzen und dabei regelmäßig zu überprüfen, ob die Struktur unverändert bleibt.

4. Der gezielte Entwurf von MOFs als Photokatalysatoren

Einer der Hauptvorteile von MOFs gegenüber anderen Materialien ist, dass man für ihre Synthese auf eine große Vielfalt an Linkern, Übergangsmetallen und strukturellen Anordnungen zurückgreifen kann. Daher sollte es möglich sein, Bausteine und Zielstrukturen so auszuwählen, dass die photokatalytischen Eigenschaften eines MOF gezielt optimiert werden können. Um ein effizientes photokatalytisches Material zu erhalten, sind mehrere Anforderungen gleichzeitig zu erfüllen. Zunächst muss das Material Licht absorbieren können, um durch die verfügbare Lichtquelle elektronisch anregbar zu sein. Viele photokatalytische Anwendungen, darunter Umweltsanierung und Brennstoffproduktion, erfordern als Anregungsquelle natürliches Sonnenlicht. Das auf der Erdoberfläche auftreffende Sonnenlicht besteht aus etwa 4% UV-Licht und 46% sichtbarem Licht, der Rest ist Infrarotstrahlung. Diese Energieverteilung bedeutet, dass photokatalytische Systeme, die mit natürlichem Sonnenlicht betrieben werden sollen, eine Photoreaktion beinhalten

müssen, die durch sichtbares Licht vermittelt wird. Aus diesem Grund gibt es eine große Anzahl von Studien, in denen die photokatalytische Aktivität des Materials unter künstlichem sichtbarem Licht bestimmt wird. Für den Einsatz von MOFs als Photokatalysatoren sind Linker erwünscht, die im sichtbaren Bereich absorbieren. Da die meisten Benzolderivate, einschließlich BDC, im UV-Bereich absorbieren, ist die Anwesenheit von Substituenten mit starkem bathochromen Effekt erforderlich. Insbesondere NH₂-Gruppen, aber auch die Verwendung von polycyclischen aromatischen Verbindungen als Linker, verschieben die Lichtabsorption von MOFs in den sichtbaren Bereich (Abbildung 5). Auch anorganische Metallionen oder Metalloxidpartikel können als Lichtsammelzentren im sichtbaren Bereich wirken. Dieses Konzept wurde anhand einer Reihe von Eisen(III)-MOFs bestehend aus Fe₃-μ₃-Oxo-Clustern demonstriert, die als Photokatalysatoren im sichtbaren Bereich den Abbau von Rhodamin 6G bewirkten.^[30] Weiterhin wird beobachtet, dass Kristallinität nicht zwingend ist, um eine effiziente Photokatalyse zu erreichen. So zeigt z.B. das amorphe Material Basolit F300, das lediglich eine lokale Ordnung rund um die Fe₃-μ₃-Oxo-Cluster aufweist, photokatalytische Aktivität.^[30] In ähnlicher Weise wurde auch für Iodid-templierte 3d-4f-MOFs gezeigt, dass sie unter UV-Bestrahlung die Bildung von H₂ katalysieren.^[49]

Neben der Lichtabsorption ist die Ladungstrennung der zweite elementare Schritt im photokatalytischen Prozess. Im Fall der MOFs scheint die Ladungstrennung aufgrund des engen Kontakts und der starren Positionierung der Linker und Metallknoten bevorzugt zu sein (Abbildung 8). Aller-

ben, sollte einen quantitativen Wert für den Prozentsatz der Ladungsrekombination im Verhältnis zur Migrationsrate geben. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Ladungsträgerdichte, die z.B. durch photoelektrochemische Messungen bestimmt werden kann. Diese Messungen sollten Auskunft darüber geben, wie schnell sich Ladungsträger im MOF-Kristall bewegen ohne zu rekombinieren, und sie könnten ferner helfen, die Unterschiede im photokatalytischen Verhalten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Struktur des Materials zu erklären. Derzeit mangelt es an diesen Informationen, die, zusammen mit den Energiewerten der Elektronen und Löcher, die Grundlage zur Erklärung des photokatalytischen Verhaltens von MOFs liefern könnten. Nicht zuletzt sollte die experimentelle Charakterisierung photochemischer Parameter durch theoretische Studien ergänzt werden.

In den vergangenen drei Jahrzehnten sind zahlreiche Photokatalysatoren für sichtbares Licht entwickelt worden, unter anderem dotiertes TiO₂,^[50,51] Hybrid-Photokatalysatoren aus TiO₂ und anderen Halbleitern,^[52–55] Photokatalysatoren mit Heterokontakt zweier Halbleiter mit unterschiedlichen Leitungs- und Valenzbandenergien^[56,57] und farbstoffsensibilisierte Photokatalysatoren.^[58,59] Die beiden Hauptprobleme in all diesen Studien zur Herstellung effizienterer Photokatalysatoren für sichtbares Licht sind: 1) Ihre Absorptionsenergie muss auf unter 3 eV reduziert werden, sodass die Photokatalyse unter sichtbarem Licht durchgeführt werden kann. 2) Die photogenerierten Elektronen und Löcher müssen effizient separiert und ihre sofortige Rekombination minimiert werden, um ihnen zu ermöglichen, Reduktions- und/oder Oxidationsreaktionen auszulösen.

Bei den meisten Studien in diesem Bereich wurden als Photokatalysatoren MOFs getestet, die zuvor in der Literatur für andere Zwecke beschrieben wurden. In einigen Fällen wurden diese bereits bekannten MOFs für ihre Verwendung als Photokatalysatoren spezifisch angepasst. Die beiden häufigsten Modifikationen sind die Einführung von NH₂-haltigen Linkern, um die Photoantwort auf sichtbares Licht zu erhöhen, und die Abscheidung von Pt-Nanopartikeln.

Die Modifikation bekannter MOFs zur Erzeugung oder Verbesserung ihrer photokatalytischen Eigenschaften ist ein erfolgreich verwendetes Konzept, und in Zukunft werden sicher viele weitere Beispiele folgen. Allerdings nutzt dieser Ansatz nicht in vollem Umfang die zur Verfügung stehende Flexibilität beim Design von MOFs. Es wäre sehr wichtig zu zeigen, dass neue MOFs gezielt für ihre spezifische Verwendung als Photokatalysatoren synthetisiert werden können, einschließlich Schritten der postsynthetischen Modifikation von MOFs zur Einführung geeigneter Kokatalysatoren. Beim gezielten Entwurf solcher MOFs sollten die oben erwähnten Aspekte der Lichtsammelfeffizienz (insbesondere für Sonnenlicht), der effizienten Ladungstrennung und einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit berücksichtigt werden. Als Komponenten für die Lichtsammelfunktion könnten solche organischen Farbstoffe oder Metallkomplexe eingeführt werden, für die in vorherigen Studien bestimmt wurde, dass sie als diskrete Moleküle in Lösung oder auch als Metalloxid-Cluster sichtbares Licht absorbieren. Für den Schritt der Ladungstrennung sollte das Redoxpotential der Metallcluster

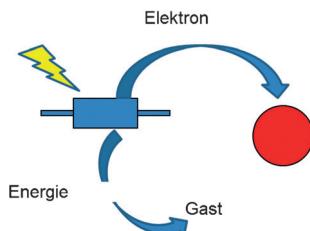


Abbildung 8. Prinzip der Photonенabsorption durch den organischen Linker eines MOF (blaues Rechteck), gefolgt von entweder Energie-transfer auf eingeschlossene Gastmolekile in unmittelbarer Nähe zum Linker oder Elektronentransfer vom Linker zu einem Metallknoten (roter Kreis).

dings kann im Anschluss an die Ladungstrennung eine Ladungsrekombination zwischen denselben an der Photonенabsorption beteiligten Partnern als ein allgemeiner Deaktivierungspfad auftreten, der mit der photokatalytischen Aktivität konkurriert.

Insgesamt mangelt es an Informationen zur Bedeutung der Ladungsrekombination in MOFs. Entsprechende Daten könnten durch ultraschnelle transiente Absorptionspektroskopie der bei der Ladungstrennung primär gebildeten Spezies und deren zeitliche Entwicklung erhalten werden. Das Verhältnis zwischen der Zahl der bei der Ladungstrennung auf der ps-Zeitskala anfänglich gebildeten Spezies und der Zahl derjenigen Spezies, die bis in die ms-Zeitskala überle-

und deren Orientierung bezüglich der LUMO-Orbitale des Linkers berücksichtigt werden. Metallcluster, die mehrere Metallionen aufweisen, dürften hierfür besser geeignet sein, da sie mehr als ein Elektron speichern können (so wie etwa beim natürlichen Mn₄-Zentrum, das die Sauerstoffentwicklung katalysiert).^[60] Die Akkumulation von Ladung ist thermodynamisch ungünstig und erfordert energetischen Aufwand, der durch das chemische Potential der photogenerierten Elektronen und Löcher erbracht werden sollte. Der Oxidationszustand der Metallionen sollte ebenfalls die Effizienz beeinflussen. Um Ladungsträgerbeweglichkeit in MOF-Kristallen zu realisieren, könnte die Existenz von Ketten aus Metallionenclustern erforderlich sein, die als „Drähte“ die schnelle Migration der Ladungsträger ermöglichen. Zum Beispiel enthält das oben erwähnte MIL-53 eine Anordnung von unendlichen Ketten aus MO₆-Oktaedern (M: Al, Cr, Fe, Sc, ...), die in äquatorialer Position über organische Linker verbunden sind. Diese Konzepte können als Grundlage für die Entwicklung idealer MOFs für die Photokatalyse dienen, deren Linker, Übergangsmetalle und Gerüststrukturen für die spezifische Verwendung in der Photokatalyse angepasst wurden. Nach der Synthese können Metall-NPs zur Feinabstimmung der elektronischen Eigenschaften oder Metalloxide wie RuO₂ oder CeO₂ zur Begünstigung von Lochtransfer eingeführt werden. Kristallgröße und Oberflächenmodifikationen können ebenfalls zur Verbesserung der photokatalytischen Aktivität in Betracht gezogen werden. Ohne Frage werden diese Konzept künftig zur gezielten Entwicklung MOF-basierter Photokatalysatoren führen. Wie erwähnt ist dieser Ansatz der anwendungsgerechten Synthese einzigartig, da die meisten herkömmlichen Photokatalysatoren sehr schwierig anzupassen sind.

5. Metall-Nanopartikel in photokatalytischen MOFs

Edelmetall-NPs können eine doppelte Rolle in der Photokatalyse spielen: als Absorber für sichtbares Licht und als Katalysatoren für den Transfer von Ladungsträgern aus dem Halbleiter zum Substrat.

Bestimmte Edelmetalle weisen in nanopartikulärer Form eine charakteristische Absorptionsbande im sichtbaren Bereich auf, die von den kollektiven Oszillationen der Elektronen in einem „Käfig“ nanoskopischer Abmessungen verursacht wird. Diese lokalisierte Oberflächenplasmonenbande tritt bei Au, Ag und Cu auf.^[61–64] Die maximale Absorptionswellenlänge, die Signalform und die Intensität der Oberflächenplasmonenbande kann über die Größe, Morphologie und Umgebungsbedingungen der NPs abgestimmt werden.^[65–67] Die Anregung dieser Oberflächenplasmonenbande mit sichtbarem Licht kann die Freisetzung heißer Elektronen aus dem Metall-NP in die Umgebung auslösen. Ein Teil dieser freigesetzten Elektronen kann durch Akzeptorzentren abgefangen werden, woraus eine langlebige Ladungstrennung resultiert, in der die positiven Löcher auf den Metall-NPs und die Elektronen auf dem Photokatalysator lokalisiert sind. Ein weiterer Effekt der Anregung von Metall-NPs mit sichtbarem Licht ist die Erzeugung von starken elektrischen Feldern in der Nähe des NP, die eine effizientere

Ladungstrennung zur Folge haben können. Beide Effekte, Freisetzung thermalisierter Elektronen und starke elektrische Felder, können dazu beitragen, dass ein Photokatalysator auf sichtbares Licht anspricht, der sonst bei Bestrahlung im sichtbaren Bereich entsprechend der Lichtabsorption der Metall-NPs inaktiv wäre.

Eine zweite Rolle der Edelmetall-NPs in der Photokatalyse ist ihre Funktion als Elektronenfallen und aktive Reaktionszentren.^[68] Wenn Elektronen über die Photokatalysatoroberfläche zu den Metall-NPs wandern, steigt die Lebensdauer des ladungsgtrennten Zustands aufgrund der nun erschwerten Ladungsrekombination. Es wird postuliert, dass auch bei MOFs die Anwesenheit von Metall-NPs die Effizienz der Ladungstrennung erhöhen kann, indem Elektronen vom MOF, wo sie ursprünglich photogeneriert wurden, in das als Elektronenreservoir fungierende Metall-NP wandern. Der Übergang („Schottky-Barriere“) vom MOF auf ein Pt-Nanopartikel ist ein Weg, um den Abstand zwischen Ladungsträgern zu vergrößern und die Lebensdauer von Elektronen um Größenordnungen zu erhöhen. Metall-NPs können auch effizient als Kokatalysator Elektronen auf das Substrat übertragen. Abbildung 9 fasst die mutmaßliche Rolle von Pt-

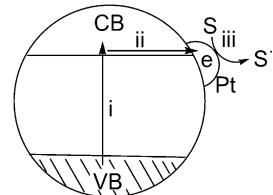


Abbildung 9. Pt-Nanopartikel auf der Oberfläche eines Halbleiters können als Elektronenakzeptor für Leitungsbandelektronen wirken und auf diese Weise die Effizienz und Lebensdauer der Ladungstrennung erhöhen, oder sie fungieren als Kokatalysatoren, um Elektronen auf das Substrat S zu übertragen. i) Photoanregung des Halbleiters unter Anhebung eines Elektrons vom Valenzband in das Leitungsband; ii) Elektronenmigration zur Halbleiterpartikeloberfläche und dann zum Pt-NP; iii) Elektronentransfer vom Pt-NP auf das Substrat S.

NPs als Additive von Photokatalysatoren zusammen. Es gibt mittlerweile eine hinreichende Zahl an Berichten, in denen gezeigt wird, wie mittels beider Strategien die photokatalytische Aktivität modifizierter MOFs gegenüber dem Stamm-MOF um häufig mehrere Größenordnungen gesteigert werden kann.

Da Edelmetall-NPs als Elektronenreservoirs wirken, sind es typische Kokatalysatoren für Reduktionsreaktionen, z. B. für die Erzeugung von H₂ aus Wasser. Photokatalytische Reduktionen sind die entscheidenden Halbreaktionen für die Produktion von Solarbrennstoffen, und im Allgemeinen werden Edelmetall-NPs als Kokatalysatoren genutzt, um die Aktivität dieser Prozesse zu steigern.

Die Einführung von Metall-NPs in die Poren von MOFs ist ein häufiger Ansatz in der Katalyse^[69] und Photokatalyse. Kürzlich wurden mehrere Methoden entwickelt, um Metall-NPs in MOFs einzuführen.^[70] Entscheidend dabei ist, ein klares Verständnis über die Bildung der in MOFs eingebetteten Nanopartikel zu bekommen, und zu verstehen, welche

Parameter wichtig sind, um die photokatalytische Aktivität zu erhöhen. Zentrale Aspekte sind die einheitliche Verteilung und möglichst kleine Abmessungen der NPs sowie das Erreichen einer geeigneten Metallbeladung ohne dabei die Oberfläche, die Porenabmessungen und das Volumen des MOF zu beeinträchtigen. Experimentelle Parameter wie Metallvorstufen und Metallmenge, das Reduktionsverfahren, Temperatur und Reaktionszeit müssen sorgfältig kontrolliert werden.

Ein Verfahren zur Abscheidung von Metall-NPs, das eine exzellente Feinabstimmung der Partikelgröße und -verteilung ermöglicht, ist das Zermahlen einer festen flüchtigen Metallvorstufe und deren anschließende thermische oder chemische Reduktion.^[71] Auch flüssige Verfahren, wie z.B. Adsorption eines Metallsalzes und anschließende chemische Reduktion, wurden häufig genutzt.^[70] Aus den Daten in der Literatur geht hervor, dass es mit geeigneten Verfahren gelingen kann, Partikel in die MOF-Poren zu integrieren, deren Größe durch die Porenabmessungen der Kristallstruktur begrenzt wird. Da kleine Partikelgrößen einer der entscheidenden Parameter für das Erreichen hoher katalytischer Aktivität ist, gilt der Einstellung von Metall-NPs in MOFs als eine leistungsfähige Gesamtstrategie in der heterogenen Katalyse, um hochaktive Katalysatoren zu entwickeln.

Das vielleicht spezifischste Abscheidungsverfahren für die Anwendung von MOFs als Photokatalysatoren ist die Methode der Photoabscheidung.^[72] Bei dieser Methode wird das MOF mit einer Lösung der Edelmetallvorstufe und eines Elektronendonors versetzt und in einem geeigneten Wellenlängenbereich bestrahlt. Die Bestrahlung erzeugt einen ladungsgetrennten Zustand, und die freigesetzten Elektronen reduzieren die in der Lösung vorhandene Edelmetallvorstufe unter Bildung von Metall-NPs in den MOF-Poren. Typische Elektronendonoren sind Methanol, Ethanol und tertiäre Amine. Amine sind bessere Elektronendonoren als Alkohole, allerdings muss bei ihrer Verwendung der pH-Wert der Lösung kontrolliert werden, um Zersetzung der MOF-Struktur zu vermeiden. Bei der Photoabscheidung werden gewöhnlich mikromolare Lösungen der Edelmetalle eingesetzt, um zu verhindern, dass eine übermäßige Menge Metall abgeschieden wird. Der Hauptvorteil der Photoabscheidung gegenüber anderen Abscheidungsverfahren ist, dass die Metall-NPs an den Stellen abgeschieden werden, an denen die Elektronen des Photokatalysators lokalisiert sind – dies sollte sie zu effizienteren Elektronenakzeptoren und Kokatalysatoren machen.

Obwohl die vorteilhaften Auswirkungen der Anwesenheit von Edelmetall-NPs auf die photokatalytische Aktivität von MOFs erwiesen sind, gibt es Bedenken bezüglich der praktischen Anwendung von Photokatalysatoren mit Edelmetallen. Daher besteht ein Bedarf an der Erforschung kostengünstiger Alternativen zu Edelmetallen als Kokatalysatoren.

6. Verfahren zur Bewertung von MOFs als Photokatalysatoren

In diesem Abschnitt wollen wir einige allgemeine Be trachtungen darüber anstellen, wie die Aktivität von Photo-

katalysatoren, einschließlich MOFs, zu bewerten ist. Ein wichtiger Punkt ist, wie photokatalytische Aktivitätsdaten aus verschiedenen Laboratorien für verschiedene Materialien verglichen werden können. Ein Teil des Problems ergibt sich aus der oftmals unzureichenden Charakterisierung des Materials und der mangelnden Reproduzierbarkeit der Synthese. Daten wie die Kristallinität der Probe, die Elementzusammensetzung, die mögliche Anwesenheit von Verunreinigungen sowie die Oberflächen- und Partikelgröße sollten routinemäßig angegeben werden.

Die Effizienz der photochemischen Reaktion einer löslichen Verbindung kann durch Angabe der Quantenausbeute als Verhältnis der Zahl der gebildete Photoproduktmoleküle und der Zahl der absorbierten Photonen als eine absolute Größe bestimmt werden. Für Feststoffe jedoch sind Messungen der absoluten Quantenausbeute aufgrund von Lichtstreuung und Reflexion nicht möglich. Ein dennoch nützlicher Parameter ist die „Umwandlung von einfallendem Licht in Photoprodukt“ (incident light to photoproduct conversion), der äquivalent ist zur Angabe des Wirkungsgrades von Solarzellen.^[73,74] Diese apparenten Quantenausbeuten können von Parametern abhängen, die sich auf die Lichtstreuung auswirken – wie Partikelgröße oder Aufbau des Photoreaktors –, aber zumindest liefern sie einen quantitativen Wert für die Effizienz des photokatalytischen Prozesses.

Eine andere Informationen, die wichtig für die Bewertung der Leistung eines Photokatalysators ist, ist die Produktbildung als Funktion der Bestrahlungswellenlänge. Im Prinzip sollte die Photoantwort mit dem Absorptionsspektrum der für die photokatalytische Aktivität verantwortlichen Chromophore übereinstimmen, und daher liefert die Photoantwort nützliche Informationen über den Mechanismus der Photoreaktion. Wie bereits erwähnt wurde, ist es ein konstantes Ziel in der solaren Photokatalyse, Materialien mit Photoantwort im sichtbaren Bereich ($\lambda > 380$ nm) oder sogar im Nahinfrarotbereich ($1500 > \lambda > 800$ nm) zu entwickeln.

Die Effizienz eines photokatalytischen Prozesses hängt neben dem Material auch stark von der Bestrahlungsquelle und dem Aufbau des Photoreaktors ab. Im Bereich der Solarbrennstoffproduktion sollten Sonnensimulatoren mit geeigneten Filtern oder sogar direkte Sonnenlichtbestrahlung verwendet werden. Aktivitätsdaten für die direkte Bestrahlung mit Sonnenlicht sind mit Blick auf die Reproduzierbarkeit weniger empfehlenswert, da die Sonneneinstrahlung je nach Jahreszeit, Wetter, Tageszeit, Höhe und Breitengrad schwankt. Viele MOFs zeigen photokatalytische Aktivität bei Anregung im UV-Bereich; dies erfordert die Verwendung von Nieder- oder Mitteldruck-Hg-Bogenlampen, die bei 254 nm emittieren.

Photoreaktoren müssen zusammen mit der Lichtquelle für eine effiziente Nutzung der emittierten Photonen entworfen werden. Photoreaktoren mit Gasentwicklung müssen abgedichtet werden und sollten regelmäßige Stichproben der Gas- und Flüssigphase ermöglichen. Sauerstoff muss im System vermieden werden, da O₂ ein effizienter Elektronenlöscher ist und die Photoreduktion anderer Substrate behindert. Das beste Vorgehen ist, die Bestrahlungen zur Produktion von H₂, CH₄ und anderen Gasen unter einem Inertgasstrom durchzuführen und den Auslass mit Inline-

Chromatographie direkt zu analysieren. Auf diese Weise werden Fehler in der Quantifizierung der Gase minimiert.

Die Photostabilität des als Photokatalysator vorgesehenen Feststoffs sollte durch längere Bestrahlungstests, welche die zeitliche Entwicklung der Photoprodukte ermitteln, sichergestellt werden. Während des Stabilitätstests sollte das Auslaugen von Metall oder organischem Linker aus dem Feststoff in die Lösung durch chemische Analyse der flüssigen Phase nach Filtration des festen Photokatalysators bestimmt werden. Auch der verbrauchte Photokatalysator muss einer geeigneten Analyse unterzogen werden. Die Elementaranalyse sollte mit den Daten des frischen MOF verglichen werden. Kristallinität, Oberfläche und Partikelmorphologie des verwendeten Materials sollten durch XRD, Gasadsorption und Elektronenmikroskopie überprüft und mit den Daten frischer Proben verglichen werden. Rezyklierungstests, bei denen der Photokatalysator nach einem Durchlauf wiedergewonnen und in einer weiteren Reaktion eingesetzt wird, sollten ebenfalls durchgeführt werden. Die Deaktivierung des Photokatalysators kann durch Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bestimmt werden, ebenso wie die Photoproduktbildung bei einer bestimmten Bestrahlungszeit. Die Ursache der Deaktivierung kann durch Vergleich der Daten frischer und gebrauchter Photokatalysatoren bestimmt werden. Im speziellen Fall der MOFs sind Verlust an Kristallinität und Porosität zwei häufige Ursachen für Deaktivierung.

Photokatalyse für die solare Brennstoffproduktion ist ein Reduktionsprozess. Ein gängiges Verfahren zur Bestimmung des maximalen Wirkungsgrades der solaren Brennstoffproduktion besteht darin, die Reaktion in Anwesenheit eines Elektronendonors wie Methanol oder eines tertiären Amins durchzuführen. Da bei der photoinduzierten Ladungstrennung Elektronen und Löcher gleichzeitig in gleicher Menge erzeugt werden, erfordert das Elektroneutralitätsprinzip, dass der Verbrauch dieser Ladungen mit gleicher Stöchiometrie und Geschwindigkeit stattfindet. Sakrifielle Elektronendonoren gewährleisten, dass der Lochverbrauch nicht der geschwindigkeitsbestimmende Prozess wird, und diese Bedingungen sind optimal für das Erreichen der maximalen Effizienz in der Photoreduktion. Vom praktischen Standpunkt der Solarbrennstoffproduktion sind diese Bedingungen in der Regel unrealistisch, da der Elektronendonator in der natürlichen Photosynthese Wasser ist.^[75] Verglichen mit tertiären Aminen ist Wasser ein schwacher Elektronendonator, wodurch die Photooxidations-Halbreaktion für die meisten Photokatalysatoren der geschwindigkeitsbestimmende Prozess wird, was die Effizienz einer solaren Brennstoffproduktion um mehrere Größenordnungen senkt. Im Fall von MOF-Photokatalysatoren kann die Verwendung sakrifieller Elektronendonoren keine gute Wahl sein, da die meisten MOFs in Anwesenheit von Aminen oder in Wasser bei basischen pH-Werten nicht stabil sind. Ferner sollte die photokatalytische Aktivität durch Einbau von Edelmetallen als Kokatalysatoren gesteigert werden.

Das letztendliche Ziel ist die Entwicklung eines photokatalytischen Prozesses, der Solarbrennstoffe zu den aktuellen Energiepreisen konkurrenzfähig produzieren kann. Aus diesem Grund sollte die Bewertung der photokatalytischen

Aktivität eines vielversprechenden Materials auch Daten zur Gesamtwasserspaltung und photochemischen CO₂-Reduktion durch Wasser enthalten. In beiden Verfahren ist Wasser die Elektronenquelle.

Zusätzlich zu diesen allgemeinen Überlegungen gibt es bei jeder photokatalytischen Reaktion spezifische Herausforderungen – z. B. im Fall der Wasserspaltung wie man entwickelten Sauerstoff von H₂ abtrennen kann. Einige dieser Punkte werden später diskutiert.

7. Überblick über die photokatalytische H₂-Erzeugung und CO₂-Reduktion mit MOFs

In den folgenden Abschnitten werden Beispiele für die photokatalytische Aktivität von MOFs in der H₂-Produktion und CO₂-Reduktion diskutiert. Der Aufsatz ist gemäß der Verwendung von MOFs in der photokatalytischen H₂-Produktion (Tabelle 1), der CO₂-Reduktion (Tabelle 2) sowie der Photooxygenierung (Tabelle 3) und Nitroreduktion aufgeteilt. Die Bestandteile und die Organisation der MOF-Strukturen werden hier schematisch präsentiert. Wann immer möglich, wird das Problem der Katalysatorstabilität angeprochen, und Ratschläge für zukünftige Vorgehensweisen werden gegeben. Die Anwendung von MOFs im photochemischen Abbau von Farbstoffen oder in der Umweltsanierung liegt außerhalb des Themenumfangs dieses Aufsatzes. Wir verweisen den Leser auf weiterführende Literatur zu den Grundlagen und Modellen der Energieübertragung in MOFs,^[39] zu MOFs als Halbleiter^[13] sowie zur Verwendung spezifischer MOFs als Photokatalysatoren.^[76–79]

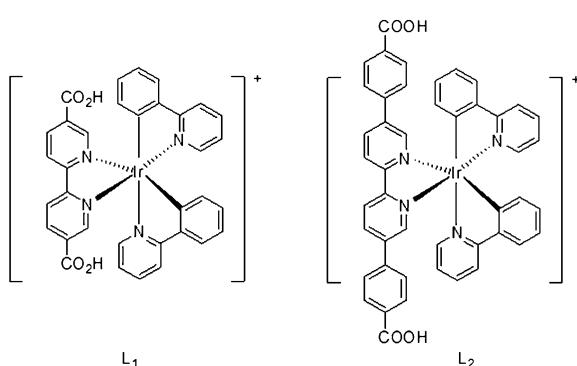
8. MOF-Photokatalysatoren für die H₂-Erzeugung

Pt-Nanopartikel sind allgemeine Kokatalysatoren für die H₂-Produktion in Metalloxid-Halbleitern, und ihre Anwen-
senheit erhöht die photokatalytische Aktivität. Der gleiche allgemeine Effekt wurde nun auch für MOF-Photokatalysatoren gut dokumentiert. Um den Effekt genauer zu studieren, wurden Pt-Nanopartikel in phosphoreszierende MOFs aus [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺ (ppy = 2-Phenylpyridin, bpy = 2,2'-Bipyridin) und Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄(Carboxylat)₁₂ als Sekundärbausteine eingeführt. Die Abscheidung der Pt-Nanopartikel wurde durch MOF-vermittelte Photoreduktion von K₂PtCl₆ durchgeführt.^[80] Die resultierenden Pt@MOF-1- und Pt@MOF-2-Assemblate wurden als Photokatalysatoren für die H₂-Entwicklung unter sichtbarem Licht ($\lambda > 420$ nm) untersucht. Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄(bpdc)_{5.94}(L₁)_{0.06} (MOF-1) wurde durch postsynthetische Modifikation des L₁-Liganden (Schema 3) im vorliegenden UiO-67-Gerüst mit bpdc als Brückenliganden (2 Gew.-%) hergestellt.^[80] MOF-2 mit der Zusammensetzung Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄(L₂)₆·64DMF wurde durch die Behandlung von L₂ (Schema 3) mit ZrCl₄ in DMF synthetisiert. Die HRTEM-Analyse ergab, dass nach der Photoabscheidung Pt-Nanopartikel mit Durchmessern von 2–3 bzw. 5–6 nm in den Hohlräumen von MOF-1 und MOF-2 enthalten waren. Die Tatsache, dass die Pt-Nanopartikel größer sind als die MOF-Hohlräume, beweist eine partielle

Tabelle 1: Zusammenfassung photokatalytischer Reaktionen in der H₂-Entwicklung, der CO₂-Reduktion und der photokatalytischen organischen Synthese mit MOF-Katalysatoren.^[a]

Photokatalysator	Lichtquelle (sakrifizielles Reagens)	Photoaktivität	Nachweis der Stabilität	Lit.
Photokatalytische H₂-Entwicklung				
Pt@MOF-1 oder Pt@MOF-2	450 W Xe-Lampe (TEA), sichtbar	TON 3400 oder 7000	Wiederverw., Auslaugen	[80]
H ₂ TCPP[AlOH] ₂ (DMF ₃ ·(H ₂ O) ₂)	300 W Xe-Lampe (EDTA), sichtbar	200 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	SEM, XRD	[81]
{[Tb ₂ Cu ₅ (OH) ₂ (pydc) ₆ (H ₂ O) ₈]·I ₈ }	500 W Hg-Lampe (wässr. CH ₃ OH), UV	2105 μmol h ⁻¹ g ⁻¹	Wiederverw., IR, XRD	[49]
MOF-253-Pt	300 W Xe-Lampe (TEOA), sichtbar	3000 μmol	Wiederverw.	[82]
Pt/NH ₂ -UiO-66	200 W Xe-dotierte Hg-Lampe (CH ₃ OH)	2.8 mL	–	[83]
NH ₂ -UiO-66(Zr/Ti)-120-16	300 W Xe-Lampe (CH ₃ CN und TEOA)	3.5 mmol mol ⁻¹	–	[84]
RhB/UiO-66(Zr)-100*	300 W Xe-Lampe (TEOA)	33.9 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	XRD	[85]
Pt-Uio-66-30	300 W Xe-Lampe (20% CH ₃ OH)	37 μmol	Wiederverw., ICP-AES	[86]
Pt/Ti-MOF-Ru(tpy) ₂	500 W Xe-Lampe (TEOA)	5.1 μmol	Wiederverw., XRD	[87]
Pt/[Cu(en)] ₂ ·[PNb ₁₂ O ₄₀ (VO) ₆]·(OH) ₅ ·8H ₂ O	125 W Hg-Lampe (wässr. CH ₃ OH)	44.35 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	XRD	[88]
Fe ₂ O ₃ @TiO ₂ /Pt	Xe-Lampe (TEA)	0.8 μmol	EDS, TEM, XRD, Wiederverw.	[89]
Pt@CdS/MIL-101(Cr)	300 W Xe-Lampe (Milchsäure)	150 μmol h ⁻¹	Wiederverw., XRD	[90]
UiO-66/CdS/rGO	300 W Xe-Lampe (wässr. 0.1 M Na ₂ S und Na ₂ SO ₃)	105 μmol h ⁻¹	XRD	[91]
Pt/NH ₂ -MIL-125(Ti)	Xe-Lampe (TEOA)	33 μmol	Wiederverw., BET, XRD	[92]
Pt(1.5)/NH ₂ -MIL-125(Ti)	500 W Xe-Lampe (TEOA)	15.5 μmol	Wiederverw.	[93]
Pt/MIL-125(Ti)	Xe-Lampe ($\lambda = 320\text{--}780\text{ nm}$) (TEOA)	38.68 μmol	–	[94]
Co@NH ₂ -MIL-125(Ti)	500 W Xe/Hg-Lampe	37 μmol	Wiederverw.	[95]
Photokatalytische CO₂-Reduktion				
NH ₂ -MIL-125(Ti)	Xe-Lampe (CH ₃ CN/TEOA)	8.14 μmol HCOO ⁻	XRD, BET, TGA, IR, Raman	[96]
Au/NH ₂ -MIL-125(Ti) oder Pt/NH ₂ -MIL-125(Ti)	300 W Xe-Lampe (TEOA)	9.06 μmol oder 12.96 μmol HCOO ⁻	–	[97]
NH ₂ -UiO-66	500 W Xe-Lampe (TEOA)	13.2 μmol HCOO ⁻	XRD, IR, BET	[98]
NH ₂ -UiO-66(Zr/Ti)-120-16	300 W Xe-Lampe (CH ₃ CN und TEOA)	5.8 mmol mol ⁻¹	XRD, BET	[84]
Zr _{4.3} Ti _{1.7} O ₄ (OH) ₄ (C ₈ H ₇ O ₄ N) _{5.17} (C ₈ H ₈ O ₄ N ₂) _{0.83}	300 W Xe-Lampe (CH ₃ CN und TEOA)	33 μmol HCOO ⁻	Wiederverw.	[99]
MIL-101(Fe) oder NH ₂ -MIL-101(Fe)	300 W Xe-Lampe (CH ₃ CN und TEOA)	59 oder 178 μmol	Wiederverw., XRD, IR, TGA, BET	[100]
Cu-Porphyrin (5,10,15,20-Tetrakis(4-carboxyphenyl))	300 W Xe-Lampe (TEA)	HCOO ⁻ 262.6 ppm g ⁻¹ h ⁻¹	–	[101]
MOF-253-Ru(CO) ₂ Cl ₂	Xe-Lampe (CH ₃ CN und TEOA)	0.67 μmol HCOO ⁻	XRD	[102]
Cp*Rh@UiO-67	300 W Xe-Lampe (CH ₃ CN und TEOA)	TON 47	Wiederverw.	[103]
Cu ₃ (BTC) ₂ @TiO ₂	300 W Xe-Lampe (H ₂ O)	2.64 μmol g _{TiO₂} ⁻¹ h ⁻¹	Wiederverw.	[104]
CdS/Co-ZIF-9	300 W Xe-Lampe (TEOA)	CH ₄ CO (50.4 μmol h ⁻¹), H ₂ (11.1 μmol h ⁻¹)	[105]	
g-C ₃ N ₄ + Co-ZIF-9	Xe-Lampe (H ₂ O, CH ₃ CN, TEOA)	20.8 μmol CO	Wiederverw.	[106]
ZIF-8/Zn ₂ GeO ₄	500 W Xe-Lampe	2.44 μmol g ⁻¹ CH ₃ OH	XRD	[107]

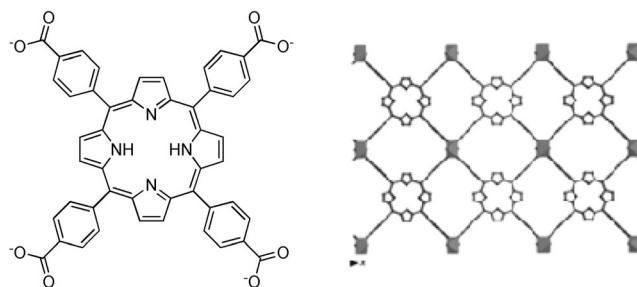
[a] Abkürzungen: MOF-1: Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄(bpdc)_{5.94}(L₁)_{0.06}; MOF-2: Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄(L₂)₆·64DMF; TEA: Triethylamin; PMOF: Porphyrin-MOF; EDTA: Ethylendiamintetraessigsäure; TEOA: Triethanolamin; bpdc: Biphenyldicarboxylat; tcpp: meso-Tetra(4-carboxylphenyl)porphyrin; Ln = Sm, Eu, Gd und Tb; pydc: Pyridin-2,5-dicarbonsäure; tpy: Terpyridin; en: Ethylenediamin; rGO: reduziertes Graphenoxid; BTC: 1,3,5-Benzoltricarboxylat.

**Schema 3.** Strukturen der Komplexe L₁ und L₂, die zur Konstruktion von MOF-1 und MOF-2 verwendet werden.

Verzerrung des MOF-Gerüsts bzw. dessen Abbau während der Pt-Nanopartikelbildung. Es könnte aber auch möglich sein, dass sich die Pt-Nanopartikel über mehr als einen Hohlraum erstrecken. Das Pt/Ir-Verhältnis für Pt@MOF-1 und Pt@MOF-2 wurde durch ICP-MS zu 18.6 bzw. 17.8 bestimmt. Die höchste erreichte Umsatzzahl (TON) für die H₂-Entwicklung basierend auf dem Ir-Gehalt (Ir-TON) ist 730 bzw. 1620 für Pt@MOF-1 und Pt@MOF-2, jeweils nach 6 Stunden. Die Ir-TONs des zurückgewonnenen Pt@MOF-2 waren 1620, 1500, 990 und 1380 für den 1., 2., 3. und 4. Lauf. Pt@MOF-1 und Pt@MOF-2 erreichten einen kumulierten Ir-TON von 3400 bzw. 7000. Diese für die Ir-MOFs gemessenen TON-Werte

sind 1.5- bzw. 4.7-mal höher als die der homogenen Kontrollproben $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}/\text{K}_2\text{PtCl}_4$ unter vergleichbaren Bedingungen (2200 bzw. 1500). Es wurde angenommen, dass die Aktivität der Pt@MOFs in der photokatalytischen H_2 -Entwicklung durch einen effizienteren Elektronentransfer vom photochemisch instabilen $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_2(\text{bpy}^-)]$ -Intermediat erhöht wird, und zwar in dem Sinne, dass der Elektronentransfer nicht nur die H_2 -Reduktion beschleunigt, sondern auch die Zersetzung der Ir-Komplexe verlangsamt. Photozersetzung ist eines der Hauptprobleme bei molekularen Ir-Katalysatoren. Die Geschwindigkeit der Photozersetzung korreliert unmittelbar mit der Lebensdauer dieser Spezies und sollte bei Vorhandensein eines effizienten Quenching-Prozesses zurückgedrängt werden. Ferner führt die hohe Instabilität von $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})$ zu einem Auslaugen von Ir in die Lösung; im Fall von Pt@MOF-2 wurden nach 48 h photokatalytischer H_2 -Entwicklung 25.6 % Auslaugung festgestellt.

Porphyrine sind der Hauptbestandteil der natürlichen Photosynthesenzentren in grünen Pflanzen. Es überrascht nicht, dass Porphyrine auch als Lichtantennen und Photoredoxzentren zur Erzeugung von H_2 wirken können. In diesem Zusammenhang führt die Reaktion von $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit tcpp (tcpp: *meso*-Tetra(4-carboxylphenyl)porphyrin, Schema 4) zur Bildung wasserbeständiger Mikrokristallite

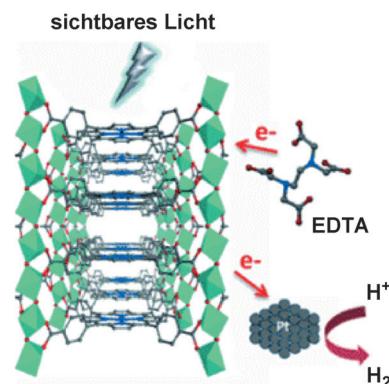


Schema 4. Struktur des TCPP-Linkers (links) und Aufbau von Al-PMOF (rechts). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [81].

der porösen roten Verbindung $\text{H}_2\text{TCPP}[\text{AlOH}]_2 \cdot (\text{DMF}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O}))$ (Al-PMOF), deren photokatalytische Aktivität in der H_2 -Entwicklung aus H_2O mit sichtbarem Licht unter Verwendung von EDTA als Elektronendonator untersucht wurde.^[81] Das Festkörper-UV/Vis-Absorptionsspektrum von Al-PMOF zeigt eine starke Soret-Bande bei 415 nm und vier Q-Banden bei niedrigeren Energien, die charakteristisch für Porphyrine mit freien Basenzentren sind.^[108] Das Fluoreszenzspektrum enthielt eine Bande bei 660 nm. Die Reaktion von Al-PMOF mit wasserfreiem $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ergab ein hochkristallines violette Material der Formel $\text{Zn}_{0.986}\text{TCPP}[\text{AlOH}]_2$, für das mittels energiedispersiver Röntgendiffraktionskristallographie eine Zn^{2+} -Belegung der Porphyrinzentren von > 90 % nachgewiesen wurde. Die BET-Oberfläche wurde zu $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bestimmt. Das UV/Vis-Spektrum von $\text{Zn}_{0.986}\text{TCPP}[\text{AlOH}]_2$ bestätigt die Insertion von Zn^{2+} durch die Beobachtung einer leichten Rotverschiebung in der Soret-Bande von 415 nm nach 425 nm sowie durch das Vorhandensein von nur zwei Q-Banden (anstatt vier für Al-PMOF) aufgrund der höheren Symmetrie des metallierten

Porphyrins. In ähnlicher Weise zeigt auch das Fluoreszenzspektrum von $\text{Zn}_{0.986}\text{TCPP}[\text{AlOH}]_2$ die Auswirkungen der Porphyrinmetallierung auf die Emission durch Beobachtung zweier Maxima bei 620 und 660 nm.

Für die Verwendung von PMOFs als Photokatalysatoren wurden zwei unterschiedliche Ansätze untersucht, im einen Fall basierend auf der Lösung der angeregten Zustände des Porphyrins durch Methylviologen (MV^{2+}), im anderen Fall basierend auf einer Erhöhung der Menge an externem kolloidalem Pt. Zunächst wurde das System MOF/ MV^{2+} /EDTA/Pt untersucht. MV^{2+} wirkt hier als Elektronenakzeptor und vermittelt den Elektronentransfer vom angeregten Zustand des Porphyrins auf kolloidales Pt, das sich außerhalb der Poren des MOF befindet. EDTA agiert als Elektronendonator, indem es die radikalaktionischen Zn -Porphyrineinheiten wieder in den Grundzustand zurückführt. Damit diese Strategie funktioniert, muss MV^{2+} leicht im MOF adsorbiert werden, und EDTA muss in der Lage sein, zu den internen oxidierten Porphyrinspezies zu gelangen. Nach der Lichtabsorption des Zinkporphyrins und der Bildung der elektro-nisch angeregten Spezies wird MV^{2+} durch Elektronentransfer vom angeregten Porphyrin zum Radikalkation (MV^+) reduziert, zugleich wird ein positiv geladenes Porphyrin gebildet (Schema 5). Das kationische Zn -Porphyrin reagiert mit



Schema 5. Mechanismus der photokatalytischen H_2 -Bildung an Al-PMOF bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht unter Verwendung von EDTA als Elektronendonator. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [81].

EDTA, das zum Radikalkation oxidiert wird, welches sich weiter zu Abbauprodukten zersetzt. Das MV^+ sollte dann aus dem MOF-Kristall heraus migrieren und sein mitgeführtes Elektron auf das Pt-Kolloid übertragen, um H_2 aus H_2O zu entwickeln. Allerdings lieferte diese Strategie mit beiden MOFs, d. h. Al-PMOF und $\text{Zn}_{0.986}\text{TCPP}[\text{AlOH}]_2$, nur geringe Mengen H_2 bei Bestrahlung des Systems mit sichtbarem Licht für 15 h. Die schlechte Leistung wurde auf die ineffiziente Diffusion des $\text{MV}^{2+}/\text{MV}^+$ -Redoxpaars in den Poren zurückgeführt; die Pt-Nanopartikel sind zu groß, um in das Poresystem einzudringen.

Im zweiten Ansatz wurde das System PMOF/EDTA/Pt in Abwesenheit von MV^{2+} untersucht. Bei dieser im Prinzip einfachen Strategie reagiert das angeregte Porphyrin im MOF direkt mit EDTA und bildet reduziertes Porphyrin, das ein Elektron auf Pt überträgt. Der Pt-Gehalt wurde erhöht, um

den optimalen Kontakt zwischen Metall und MOF sicherzustellen. Al-PMOF und $Zn_{0.986}TCPP\text{-}[AlOH]_2$ produzierten nach einer Induktionsphase von 3 Stunden 200 bzw. $100 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ H_2 . XRD- und SEM-Messungen ergaben, dass die MOF-Struktur nach der photokatalytischen Reaktion in beiden Fällen unberührt bleibt. Obwohl das Einsparen von MV^{2+} das System offensichtlich vereinfacht und effizienter macht, geschieht dies auf Kosten einer höheren Pt-Beladung.

Es scheint jedoch, dass die photokatalytische Aktivität weiter verbessert werden könnte, wenn man die Pt-Nanopartikel in die MOF-Poren einführt.

Eine Reihe von isomorphen MOFs der Formel $\{[Ln_2Cu_5(OH)_2(pydc)_6(H_2O)_8]\cdot I_8\}$ ($Ln = Sm, Eu, Gd$ und Tb) wurde synthetisiert.^[49] Das Gitter enthält dreieckige Poren, in denen sich die Polyiodidketten befinden, die vermutlich als Templat in der MOF-Synthese gedient haben (Abbildung 10). Interessant ist, dass diese Ln-MOFs eine hohe Gerüststabilität in sauren oder basischen wässrigen Lösungen haben.

Für die Ln-MOFs mit Sm, Eu, Gd bzw. Tb wurden optische Bandlücken von 3.12, 3.16, 3.15 bzw. 2.82 eV bestimmt. Die photokatalytische H_2 -Entwicklung durch Ln-MOFs wurde in einer wässrigen CH_3OH -Lösung (10%) unter UV-Bestrahlung untersucht.^[49] Für Sm-, Eu-, Gd- und Tb-MOF wurden mittlere H_2 -Bildungsgeschwindigkeiten von 1958.0, 2262.8, 2050.4 bzw. 2105.0 $\mu\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$ und entwickelte H_2 -Mengen (über 5 h) von 979.0, 1131.4, 1025.2 bzw. 1052.5 μmol bestimmt. Die Aktivität des Gd-MOF in der H_2 -Entwicklung wurde über sechs Läufe gemessen. In den ersten drei Zyklen wurden 2050.4, 2107.7 und 1973.9 $\mu\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$ gemessen, bei einer über 15 h entwickelten H_2 -Gesamtmenge von 3066 μmol . IR- und XRD-Spektren der frischen und wiederverwendeten Photokatalysatoren zeigten keine signifikanten Veränderungen der Struktur. Unklar ist jedoch, ob die Polyiodidketten, die in der Struktur vorhanden sind und in CH_3OH gelöst werden können, eine Rolle in der Photokatalyse spielen. Dieser Aspekt sollte im Hinblick auf die allgemeine Verwendung von Triiodid als Redox-Elektrolyt in farbstoffsensibilisierten Solarzellen geklärt werden.^[15]

Bifunktionelles MOF-253-Pt wurde durch Modifizierung der unkoordinierten bpy-Linker in MOF-253 mit Pt-Ionen hergestellt. Der resultierende Pt-Komplex wirkt als molekularer Photokatalysator in der Reduktion von H_2O zu H_2 unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht.^[82] Die photokatalytische Aktivität von MOF-253-Pt (0.53 mm bezogen auf Pt) in der H_2 -Entwicklung wurde in Gegenwart von 15 Vol.-% TEOA als Elektronendonator in H_2O bei pH 8.5 unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 420 \text{ nm}$) gemessen. Die H_2 -Produktion stieg zunächst proportional mit der Zeit an und erreichte nach etwa 30 h ein Plateau von 3000 μmol in H_2O/CH_3CN -Lösungsmittelgemisch und 1400 μmol in H_2O . Es wäre interessant zu wissen, weshalb die H_2 -Entwicklung aufhört, und

insbesondere ob der Photokatalysator letztlich deaktiviert wird. Kontrollexperimente konnten belegen, dass ohne MOF-253-Pt oder TEOA keine H_2 -Entwicklung stattfindet. Die H_2 -Entwicklung verlangsamte sich in stärker saurer oder basischer Lösung und wurde schneller mit steigender Menge an Pt in MOF-253-Pt. Die photokatalytische Aktivität hängt außerdem von der Konzentration des Elektronendonors TEOA ab. Bei konstanter Katalysatorkonzentration sank die Menge an entwickeltem H_2 auf 80%, wenn die Konzentration von TEOA von 15 auf 5 % verringert wurde. Verursacht wird dieser Effekt durch die ineffizientere Löschung der angeregten Zustände bei geringerer TEOA-Konzentration. Die mit MOF-253-Pt gebildete H_2 -Menge war unter gleichen experimentellen Bedingungen 4.7-fach höher als mit dem Komplex $Pt(bpydc)Cl_2$, dem molekularen Analogon des aktiven Zentrums in MOF-253-Pt. Die verbesserte photokatalytische Aktivität von MOF-253-Pt im Vergleich zum homogenen Komplex könnte auf eine Kombination von vorteilhaften Effekten der starren MOF-253-Struktur zurückzuführen sein, einschließlich günstiger Wechselwirkungen der räumlich nahe beieinander liegenden Pt···Pt-Paare, einem effizienteren Elektronentransfer im porösen Gerüst sowie einer langsameren Zersetzung des im MOF verankerten $Pt(bpy)Cl_2$ -Komplexes. Die relativen Beiträge dieser möglichen Effekte könnten durch die Analyse der Zeit-Umsatz-Kurven bestimmt werden. Es wäre interessant zu wissen, ob die Aktivitätsunterschiede zwischen dem molekularen und dem MOF-verankerten Pt-Komplex schon zu Beginn der Umsetzung oder nach längeren Reaktionszeiten, wenn der Katalysator deaktiviert werden könnte, auftreten. In einer weiteren Studie wurde die photokatalytische H_2 -Entwicklung mit MOF-253-Pt in Gegenwart des Katalysatorgiftes Quecksilber untersucht. Es wurde beobachtet, dass das Vorhandensein von Hg die photokatalytische Aktivität nicht signifikant beeinflusst, was die Bildung von Pt-Nanopartikeln im Verlauf der Reaktion ausschließt. Die H_2 -Bildung mit zurückgewonnenem MOF-253-Pt in $CH_3CN/TEOA/H_2O$ -Lösungsmittelgemisch (17:2:1) bei pH 8.5 betrug 170 bzw. 85 μmol (über 5 h) in der 1. und 2. Wiederholung.

In Anbetracht der hohen thermischen Stabilität^[109,110] und robusten Natur von UiO-66(Zr) in wässriger Lösung^[111] ist dieses MOF eine gute erste Wahl für die Entwicklung von photokatalytischen Systemen für die H_2 -Produktion. In einem der ersten Berichte zur photokatalytischen Aktivität von MOFs wurden die Zr-MOFs UiO-66 und NH_2 -UiO-66 in CH_3OH oder H_2O/CH_3OH (3:1) in der H_2 -Entwicklung unter einer Xenon-dotierten Hg-Lampe (200 W) getestet.^[83] UiO-66 und NH_2 -UiO-66 sind isoretikulär, wie die vollständige Übereinstimmung der Beugungsmaxima in den Pulver-XRD-Spektren belegt. Das bedeutet, dass die Anwesenheit der NH_2 -Gruppe im organischen Linker keinen Einfluss auf die Struktur des MOF hat und in den leeren Raum der Mikroporen ragen sollte. Die NH_2 -Gruppe scheint der Schlüssel für die photokatalytische Aktivität zu sein. Die Einführung der NH_2 -Gruppe erzeugt eine neue Bande im sichtbaren Bereich bei 420 nm, die in UiO-66 fehlt. In gewisser Weise erinnert der Einfluss der NH_2 -Gruppe in MOFs an den Einfluss von Dotierungen in klassischen Metalloxidhalbleitern. Die Einführung der NH_2 -Gruppen erzeugt einen neuen Zustand in

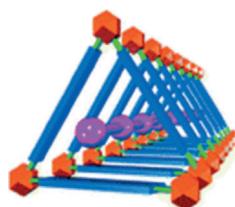


Abbildung 10. Ansicht eines Dreieckskanals in der Struktur von $[Ln_2Cu_5(OH)_2(pydc)_6(H_2O)_8] \cdot I_8$ mit der eingeschlossenen Polyiodidkette. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [49].

der Bandlücke, der eine effektive Verkleinerung der Bandlückenenergie verursacht. Die Bestrahlung von UiO-66-Suspensionen in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ mit sichtbarem Licht ergab keine H_2 -Entwicklung. Ebenfalls keine H_2 -Entwicklung wurde bei Verwendung von UiO-66 als Photokatalysator in Abwesenheit eines sakrifizielles Elektronendonors unter Pyrex-gefiltertem UV-Licht beobachtet. Dagegen wurde unter Pyrex-gefiltertem UV-Licht in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ -Mischungen die photokatalytische Erzeugung von H_2 festgestellt. Erwartungsgemäß wurden deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten und H_2 -Gesamtmengen erzielt, wenn Pt auf UiO-66 und $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ abgeschieden wurde. Die H_2 -Entwicklung über Pt/UiO-66 und Pt/ $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ betrug 2.4 und 2.8 mL jeweils nach 3 h. Zum Vergleich wurden mit der gewichtsmäßig gleichen Menge an platiniertem TiO_2 (P25) unter identischen Versuchsbedingungen 4.5 mL H_2 erhalten. Ein Kontrollexperiment zeigte ferner, dass eines der möglichen Nebenprodukte der Oxidation von CH_3OH , nämlich HCOOH , als Katalysatorgift wirkt. Dies könnte einer der Gründe sein, weshalb die Katalysatoren während ihres Betriebs deaktiviert werden. Es wurde weiter nachgewiesen, dass CH_3OH die wahrscheinlichste Quelle für H_2 bei der dehydrierenden Oxidation (Photoreformierung) ist, die Anwesenheit von H_2O aber die photokatalytische Aktivität steigert. Spektroskopische Hinweise basierend auf Laserblitzphotolyse stützen die Vermutung, dass Zr-MOFs zu einer langlebigen Ladungstrennung in der Lage sind (Abbildung 11). Wie in der

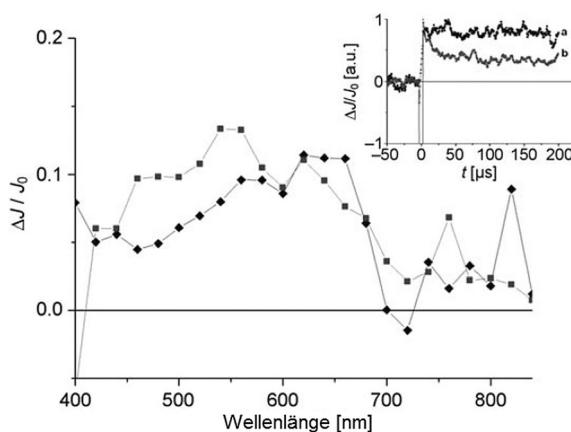


Abbildung 11. Zeitaufgelöstes transientes Signal der photogenerierten Ladungstrennungszustände in UiO-66 (●) und $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ (■), aufgezeichnet 9.5 μs nach einem 355-nm-Laserblitz. Einschub: zeitliche Verläufe der transienten Spektren von $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ bei a) 480 und b) 560 nm; die unterschiedlichen Profile verweisen auf unterschiedliche Ladungsträger. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [83].

Einleitung diskutiert, ist Ladungstrennung, zusammen mit Ladungsträgerbeweglichkeit, das entscheidende Merkmal eines Halbleiters.^[112] Es muss allerdings betont werden, dass Vergleiche der photokatalytischen Aktivität unterschiedlicher Materialien (TiO_2 und MOFs) ausschließlich basierend auf der Katalysatormasse nur grobe Abschätzungen ermöglichen.

Das häufigste UiO-66-Material basiert auf Zr^{4+} . Bedenkt man, dass TiO_2 der am häufigsten verwendete Halbleiter ist,

wäre es entsprechend interessant, die photokatalytische Aktivität eines Ti^{4+} -basierten UiO-66 zu untersuchen. Dank der hohen Flexibilität bei der MOF-Synthese war tatsächlich die Herstellung von Ti-haltigem UiO-66 möglich. Das MOF $\text{NH}_2\text{-UiO-66}(\text{Zr/Ti})\text{-120-16}$ wurde durch Austausch von Zr gegen Ti in $\text{NH}_2\text{-UiO-66}(\text{Zr})$ hergestellt und auf seine photokatalytische Aktivität in der H_2 -Entwicklung untersucht.^[84] Die ICP-Analyse von $\text{NH}_2\text{-UiO-66}(\text{Zr/Ti})\text{-120-16}$ (Austauschbedingungen: 120°C, 16 Tage) ergab, dass nach 16 Tagen etwa 48.7 % des Zr in $\text{NH}_2\text{-UiO-66}(\text{Zr})$ durch Ti ersetzt waren. Die photokatalytische Aktivität von $\text{NH}_2\text{-UiO-66}(\text{Zr/Ti})\text{-120-16}$ in der H_2 -Entwicklung wurde mit TEOA als Elektronendonator unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht gemessen. Mit dem Stammsystem $\text{NH}_2\text{-UiO-66}(\text{Zr})$ wurden nach 9 Stunden Bestrahlung 2.4 mmol H_2/mol Katalysator nachgewiesen. Mit Pt/ $\text{NH}_2\text{-UiO-66}(\text{Zr/Ti})\text{-120-16}$ wurden unter ähnlichen Bedingungen 3.5 mmol H_2/mol Katalysator erhalten, entsprechend der 1.5-fach höheren Menge. Dieses Ergebnis ist vielversprechend für die Herstellung von gemischtmetallischen MOFs mit zwei oder mehr Metallionen mit verbesserter photokatalytischer Aktivität.

Neben der direkten Anregung des Halbleiters ist eine allgemeine Strategie zur Realisierung von Photokatalysen mit sichtbarem Licht die Verwendung von Farbstoffen als Photosensibilisatoren. Bei dieser Methode werden Photonen durch den Farbstoff absorbiert, der Photoanregung unterliegt und ein Elektron aus seinem LUMO in das Leitungsband des Halbleiters injiziert. Dieser Ansatz wurde erfolgreich zur Entwicklung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen sowie auch allgemein in der Photokatalyse angewendet (Abbildung 2).^[115] In diesem Zusammenhang wurde über die photokatalytische H_2 -Produktion mit sichtbarem Licht über Pt@UiO-66(Zr) mit dem Farbstoff RhB und TEOA als Elektronendonator berichtet (Abbildung 12).^[85]

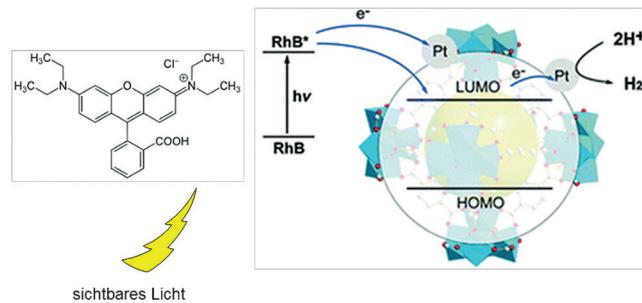


Abbildung 12. Photosensibilisierung des MOF Pt@UiO-66(Zr) mit RhB-Farbstoff. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [85].

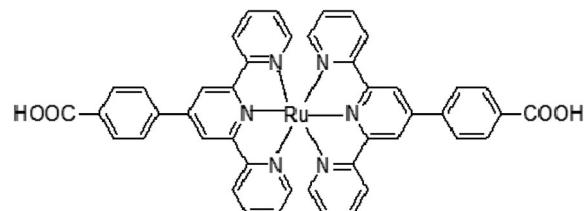
Die HRTEM-Bilder verdeutlichen das Vorliegen von Pt-Nanopartikeln mit der Partikelgröße 3–5 nm auf dem UiO-66(Zr)-Kristall. Für reines UiO-66(Zr)^[83] wurde eine photokatalytische H_2 -Produktion unter UV-Bestrahlung berichtet, mit sichtbarem Licht fand jedoch keine nennenswerte H_2 -Entwicklung statt. Interessant ist, dass 1 Gew.-% Pt@UiO-66(Zr) 3.9 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ H_2 -Produktion ergab. RhB/UiO-66(Zr)-10 (mit 1.63 mg g^{-1} adsorbiertem RhB) in Abwesenheit von Pt-Nanopartikeln zeigte eine vergleichbare photokata-

lytische Aktivität von $2.7 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$. Eine Erhöhung der RhB-Beladung in UiO-66(Zr) (7.43 mg g^{-1} für RhB/Uio-66(Zr)-100) ergab keinen nennenswerten Anstieg der H_2 -Produktion. Wurde die gleiche Menge (7.43 mg g^{-1}) des Farbstoffs unmittelbar vor der Lichtbestrahlung direkt in die Lösung gegeben, erreichte die photokatalytische Aktivität einen Wert von $33.9 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass RhB in Lösung UiO-66(Zr) wirksam sensibilisieren kann und interessanterweise die Menge an Farbstoff einen großen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität hat. Diese Ergebnisse sind etwas überraschend, da die Mechanismen des photoinduzierten Elektronentransfers und der Photosensibilisierung normalerweise einen engen Kontakt zwischen den elektronisch angeregten Spezies und dem Elektronentransferlöscher erfordern und der Farbstoff daher im MOF-Gerüst eingeschlossen sein sollte. In der Tat führte eine Optimierung der RhB-sensibilisierten MOFs durch Waschen von RhB/Pt@UiO-66(Zr)-100 (zur Entfernung von überschüssig adsorbiertem Farbstoff) zur höchsten photokatalytischen Aktivität mit einem Wert von $116 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$, d. h. 30-fach höher als mit Pt@UiO-66(Zr). Eine vergleichbare Photoaktivität wurde erreicht, wenn die gleiche Menge an RhB (11.92 mg g^{-1}) direkt der Lösung zugefügt wurde. Demzufolge konnte die photokatalytische Aktivität von UiO-66(Zr) und Pt@UiO-66(Zr) nicht positiv mit der Menge an adsorbiertem Farbstoff korreliert werden. Dieser Befund sollte weiter dahingehend untersucht werden, ob der angeregte Zustand des RhB-Farbstoffs durch UiO-66-Partikel gelöscht wird. Die Pulver-Röntgenbeugungsmuster von frischem und verwendetem RhB-sensibilisiertem Pt@UiO-66(Zr) sind identisch, was bedeutet, dass Pt@UiO-66(Zr) resistent gegen Bestrahlung mit Licht ist. Die Photostabilität von Pt@UiO-66(Zr) wurde über drei Läufe von insgesamt 15 Stunden untersucht. Ein weiterer Aspekt, den es zu betrachten gibt, ist die Photostabilität des RhB-Farbstoffs.

Kürzlich wurde über die photokatalytische H_2 -Produktion an UiO-66-Octaedern mit Erythrosin B (ErB, siehe Struktur in Abbildung 13) als Sensibilisator berichtet.^[86] Unbehandeltes Pt-UiO-66 (0.5 Gew.-% Pt) zeigte keine Aktivität in der H_2 -Produktion mit sichtbarem Licht. Interessanterweise lieferte eine ErB-Suspension (5 mg) in H_2PtCl_6 -Lösung Spu-

renmengen von H_2 . Von den verschiedenen untersuchten Katalysatoren erzielte Pt-UiO-66-30 (die Ziffer 30 bezeichnet die Menge an ErB-Farbstock) die höchste H_2 -Entwicklung mit etwa $37 \mu\text{mol}$.^[86] Nach drei Photoreaktionsläufen lag die H_2 -Produktion noch immer bei über 80 %, was auf die Photostabilität von ErB und Pt-UiO-66 hinweist. Allerdings konnte ein Auslaugen des ErB nicht vermieden werden. Ferner wurden durch ICP-AES Spuren von Zr^{4+} -Ionen in der wässrigen Lösung nachgewiesen. Die Zersetzung des Farbstoffs ist ein allgemeiner Nachteil dieser Methode, mit dem man sich dringend befassen müsste.

In den zwei letztgenannten Studien lag der Farbstoff in Suspension vor, war aber nicht in das MOF-Gitter eingebaut. Die große Vielfalt an Strategien für die postsynthetische Modifikation ermöglicht die Herstellung von MOFs, in denen der Chromophor einen Teil der Struktur bildet. Demzufolge wurde das Ti-basierte MOF Ti-MOF-Ru(tpy)₂ hergestellt, das einen Bis(4'-(4-carboxyphenyl)terpyridin)Ru^{II}-Komplex (Ru(tpy)₂; Schema 6) als organischen Linker und Lichtsammel-



Schema 6. Struktur des Ru(tpy)₂-Komplexes, der als Baustein zur Synthese von Ti-MOF-Ru(tpy)₂ eingesetzt wurde.

einheit enthält. Die photokatalytische Aktivität von Ti-MOF-Ru(tpy)₂ in der H_2 -Produktion unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (bis 620 nm) wurde in einer wässrigen Lösung mit TEOA als Elektronendonator untersucht.^[87] Die Auswahl von Ru(tpy)₂ als Linker beruhte auf dessen breiter Absorptionsbande im sichtbaren Bereich und der niedrigen Energie des HOMO (etwa im Vergleich zu 22-atp). Somit konnte erwartet werden, dass die photokatalytische H_2 -Entwicklung bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht langer Wellenlängen in Gegenwart von TEOA, EDTA, CH_3OH oder anderen Elektronendonoren erreicht werden kann. Die Oberfläche des Ti-MOF-Ru(tpy)₂ wurde zu $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bestimmt, was darauf hinweist, dass die Probe nicht porös ist. Pt/Ti-MOF-Ru(tpy)₂ (1 Gew.-% Pt) ermöglichte eine stetige H_2 -Produktion ($5.1 \mu\text{mol}$) unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht, ohne einen signifikanten Verlust der photokatalytischen Aktivität über mindestens drei Zyklen. Interessanterweise erzeugte Ti-MOF-Ru(tpy)₂ sogar ohne Pt-NPs $2.1 \mu\text{mol}$ H_2 . Der organische Linker, Ru(tpy)₂, zeigte dagegen keine photokatalytische Aktivität unter den gleichen Bedingungen. Auch die Adsorption von Ru(tpy)₂ an die TiO_2 -Form Degussa P25 (Ru(tpy)₂- TiO_2) ergab keine H_2 -Entwicklung. Die fehlende photokatalytische Aktivität wurde darauf zurückgeführt, dass Ru(tpy)₂ unter den Reaktionsbedingungen von der TiO_2 -Oberfläche abgelöst wird, was den Transfer der photogenen Elektronen vom angeregten Ru(tpy)₂ in das Leitungsband des TiO_2 behindert. Dieser Umstand verdeutlicht

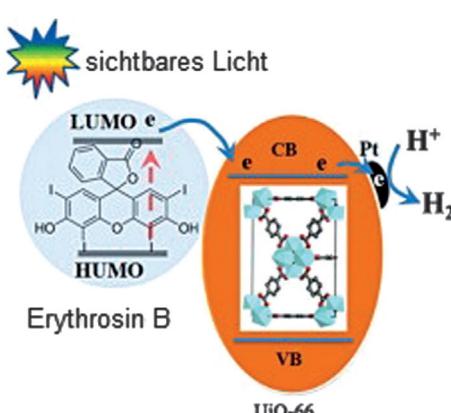


Abbildung 13. Photosensibilisierung von Pt-haltigem UiO-66 mit ErB-Farbstock. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [86].

auch den spezifischen Vorteil des photokatalytischen MOF-Systems, bei dem Titan-Oxo-Cluster und Ru(tpy)₂ gut immobilisiert sind. Unter den verschiedenen untersuchten sakrifiellen Reagentien bewirkte TEOA eine stärkere H₂-Entwicklung als EDTA und CH₃OH im Fall von Ti-MOF-Ru(tpy)₂. NH₂-MIL-125(Ti) bewirkte unter den gleichen Bedingungen keine H₂-Entwicklung. Dieser Befund kann auf die höhere Oxidationskraft von Ru(tpy)₂ im Vergleich zu 2-atp zurückgeführt werden, obwohl auch andere Faktoren, insbesondere der große Extinktionskoeffizient von Ru(tpy)₂, eine effizientere Lichtsammlung und eine längere Lebensdauer des angeregten Zustands gewährleisten und eine entscheidende Rolle für die Gesamteffizienz des photokatalytischen Prozesses spielen können. Das Pulver-XRD-Spektrum von Ti-MOF-Ru(tpy)₂ war nach der Reaktion unverändert.

Die zwei MOFs [Cu(en)₂]₄[PNb₁₂O₄₀(VO)₆]_·(OH)₅·8H₂O und [Cu(enMe)₂]₄[PNb₁₂O₄₀(VO)₆]_·(OH)₅·6H₂O (enMe = 1,2-Diaminopropan) wurden auf ihre photokatalytische Aktivität in der H₂-Produktion untersucht (Abbildung 14).^[88]

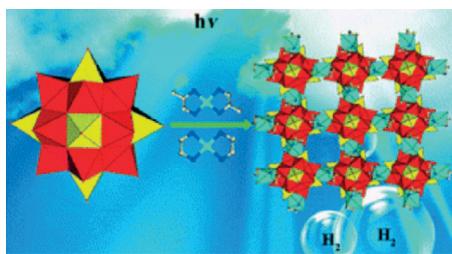


Abbildung 14. Darstellung von Keggin-Phosphoniobat als Sekundärbaustein und der beiden davon abgeleiteten photokatalytischen MOFs. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [88].

Beide MOFs enthalten die Keggin-Phosphoniobate [PNb₁₂O₄₀(VO)₆]³⁻, die als Baustein für die Konstruktion der 3D-Gerüststrukturen verwendet wurden.^[88] Die photokatalytische Aktivität von [Cu(en)₂]₄[PNb₁₂O₄₀(VO)₆]_·(OH)₅·8H₂O (100 mg) für die H₂-Entwicklung wurde mit 0.75 Gew.-% Pt als Kokatalysator in 20% wässriger CH₃OH-Lösung (100 mL) untersucht. Es wurde eine kontinuierliche Entwicklung von H₂ mit 44.35 μmol g⁻¹ h⁻¹ beobachtet, bei einer Gesamtmenge an H₂ von 33.26 μmol nach 7.5 h unter UV-Bestrahlung (125 W Hg-Lampe) mit einem TON-Wert von 1.05. [Cu(en)₂]₄[PNb₁₂O₄₀(VO)₆]_·(OH)₅·8H₂O ergab eine kontinuierliche H₂-Entwicklung von 43.86 μmol g⁻¹ h⁻¹ und 10.45 μmol g⁻¹ h⁻¹ unter Bestrahlung mit einer Hg- bzw. Xe-Lampe. Bei keinem der beiden MOFs war eine nennenswerte Veränderung im Pulver-XRD-Spektrum nach den Photokatalyse-Experimenten festzustellen.

In einem anderen Ansatz wurden MOFs als Vorläufer von Photokatalysatoren verwendet. In einem Fall wurde Fe-haltiges MIL-101(Fe) mit amorphem Titandioxid beschichtet und anschließend kalziniert, um kristalline Fe₂O₃@TiO₂-NPs zu erhalten (Abbildung 15). Die photokatalytische Aktivität dieses Kern-Schale-Nanokomposit wurde in der H₂-Produktion aus H₂O unter sichtbarem Licht untersucht.^[89] Für die amorphe Titandioxidhülle wurde eine Dicke von 1.2 nm ermittelt, und es wurde angenommen, dass sie eine kontinu-

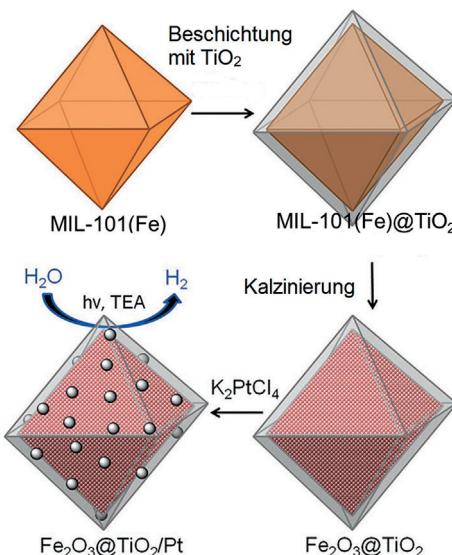


Abbildung 15. Herstellung von Fe₂O₃@TiO₂/Pt-Kern@Schale-NPs mit MIL-101(Fe) als Vorstufe des Fe₂O₃-Kerns. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [89].

ierliche Schale auf den durch die Kalzinierung von MIL-101(Fe) erzeugten Fe₂O₃-Partikeln bildet. Obwohl die Pulver-XRD-Spektren einen gewissen Verlust der Kristallinität anzeigen, ließen sich die zu MIL-101(Fe) gehörenden Peaks in den beschichteten Partikeln gut ausmachen, was bedeutet, dass MIL-101(Fe) unter den zur Erzeugung der TiO₂-Beschichtung erforderlichen Bedingungen nicht zersetzt wird. Ferner erschienen die entsprechenden TiO₂-Peaks nicht im Pulver-XRD-Spektrum der Kern-Schale-Partikel, demzufolge ist die im Beschichtungsschritt hergestellte Titandioxidschale amorph. Nach der Kalzinierung besteht das Nanokomposit dann laut Pulver-XRD aus einer Hülle aus Anatas-TiO₂ und einem Hämatit-Kern (α -Fe₂O₃). Die Menge an Fe und Ti in den kalzinierten Partikeln wurde durch ICP-MS zu 80 Gew.-% Fe₂O₃ und 20 Gew.-% TiO₂ bestimmt. TEM-Aufnahmen ermöglichen keine Unterscheidung von TiO₂- und Fe₂O₃-Bereichen. Für die BET-Oberfläche von Fe₂O₃@TiO₂ wurden 11.6 m² g⁻¹ bestimmt. TiO₂ ist ein hochaktiver Photokatalysator im UV,^[113] und Fe₂O₃ absorbiert sichtbares Licht, allerdings hat das Leitungsband von Fe₂O₃ kein ausreichend hohes Potential, um die H₂-Entwicklung anzutreiben. Die photokatalytische Aktivität des Fe₂O₃@TiO₂-Materials in der H₂-Entwicklung wurde nach Abscheidung von Pt-Partikeln untersucht. Hierzu wurde K₂PtCl₄ der Lösung zugefügt, das in der Anfangsstufe der Reaktion homogen dispergierte Pt-Nanopartikel (2–4 nm) bildete. Die H₂-Entwicklung stieg während der Bestrahlungszeit linear an und erreichte nach 48 h 30 μmol H₂ pro mg Material unter Verwendung von TEA als Elektronendonator. Im zweiten und dritten Zyklus blieb die Aktivität des Fe₂O₃@TiO₂/Pt weitgehend unverändert. Das Pulver-XRD-Spektrum war ebenfalls unverändert, allerdings zeigten TEM-Bilder ein Aufbrechen der äußeren Schalen, was darauf hinweist, dass der Fe₂O₃@TiO₂/Pt-Photokatalysator im Verlauf der H₂-Entwicklung nicht stabil ist.

Aufgrund ihres großen Porenvolumens können MOFs auch eine passive Rolle als Matrix für photokatalytisch relevante Spezies einnehmen. In einem Beispiel für diese Strategie wurde MIL-101(Cr) verwendet, das sehr widerstandsfähig gegen Luft, H₂O, übliche Lösungsmittel und thermische Behandlung ist.^[111,114] Das System Pt@CdS/MIL-101(Cr) (0.5 Gew.-% Pt) bewirkte als Photokatalysator die H₂-Entwicklung in wässriger Milchsäurelösung unter sichtbarem Licht ($\lambda > 420$ nm).^[190] Ohne CdS wurde hingegen keine H₂-Entwicklung wahrgenommen, da MIL-101(Cr) selbst kein wirksamer Photokatalysator ist. TEM-Bilder von Pt@CdS/MIL-101(Cr) unmittelbar nach der Photoreduktion von Pt zeigten das Vorhandensein vieler kleiner Pt-Nanopartikel auf der CdS-Oberfläche, aber nicht auf MIL-101(Cr). Die Geschwindigkeit der H₂-Entwicklung hängt von der CdS-Beladung ab. Die maximale H₂-Entwicklung von 150 $\mu\text{mol h}^{-1}$ wurde mit 10 Gew.-% (10 % w/w) CdS erreicht. Unter den optimierten Reaktionsbedingungen stieg die Geschwindigkeit der H₂-Produktion in der Reihenfolge: CdS/MIL-101(Cr)-Gemisch < reines CdS < CdS/MIL-101(Cr) (10 Gew.-%). Die Photostabilität von CdS/MIL-101(Cr) (10 Gew.-%) wurde in vier aufeinanderfolgenden Durchläufen untersucht, wobei kein merklicher Rückgang der H₂-Entwicklung festgestellt wurde. Die Pulver-XRD-Spektren von frischem und benutztem CdS/MIL-101(Cr) (10 Gew.-%) waren nahezu identisch, was bedeutet, dass das Material während der photokatalytischen Reaktion stabil ist. Wie wichtig die Wahl des robusten MOF^[115] ist, wurde durch die Herstellung eines analogen Materials aus CdS in MOF-5 aufgezeigt: Das erhaltene CdS/MOF-5 hatte eine vernachlässigbare Aktivität in der photokatalytischen H₂-Entwicklung unter den gleichen Versuchsbedingungen, was durch die mangelnde Stabilität von MOF-5 und den Zusammenbruch der Gerüststruktur nach Einbau des CdS erklärt werden kann. MCM-41 zeigte eine verringerte H₂-Entwicklung im Vergleich zu reinem CdS, obwohl es eine mesoporöse Struktur mit einer beträchtlichen spezifischen Oberfläche besitzt. Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass MOF-basierte Materialien leistungsfähiger sind als mesoporöse Materialien, die Ursache hierfür muss aber noch genauer untersucht werden.

Basierend auf einer ähnlichen Strategie wurde das ternäre Komposit UiO-66/CdS/rGO (rGO = reduziertes Graphenoxid) entworfen und, mit Zusatz von 1 Gew.-% Pt, auf seine photokatalytische Aktivität in der H₂-Produktion unter sichtbarem Licht untersucht (Abbildung 16).^[91] Die Verwendung von Graphenoxid und anderen Arten von Graphen zur

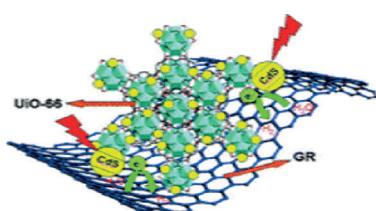


Abbildung 16. Zusammensetzung und Funktionsweise eines ternären photokatalytischen Systems mit CdS-Halbleiterquantenpunkten, UiO-66 und rGO als Elektronenakzeptor für photogenerierte Elektronen. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [91].

Steigerung der photokatalytischen Aktivität von Halbleitern durch Begünstigung der Ladungstrennung wurde kürzlich in einer Vielzahl von Beispielen dokumentiert.^[116–120] Auch die Kombination der Eigenschaften von MOFs und rGO sollte zu äußerst nützlichen Materialien führen. Die photokatalytische Aktivität von UiO-66/CdS/rGO wurde mit Halbleiter-basierten CdS-Systemen wie P25/CdS/1% rGO verglichen. Für die H₂-Entwicklung mit UiO-66/CdS/1% rGO und UiO-66/CdS wurden Werte von 13.8 mmol g_{CdS}⁻¹ h⁻¹ (105 $\mu\text{mol h}^{-1}$) bzw. 11.2 mmol g_{CdS}⁻¹ h⁻¹ ermittelt, während P25/CdS/1% rGO nur 7 mmol g_{CdS}⁻¹ h⁻¹ ergab. UiO-66/CdS/rGO zeigte eine 13.8-mal schnellere H₂-Produktion als unmodifiziertes CdS.

Der Einfluss der rGO-Menge auf die H₂-Entwicklung wurde ebenfalls untersucht. Das beste Ergebnis wurde mit 1 Gew.-% rGO im ternären Hybrid erreicht, das ist in etwa der Prozentsatz, der häufig für optimierte photokatalytische GO-Komposite berichtet wird.^[121] Die erhöhte Aktivität von UiO-66/CdS/1% rGO kann auf dessen größere spezifische BET-Oberfläche (705 m² g⁻¹) relativ zu P25/CdS/1% rGO (62 m² g⁻¹) zurückgeführt werden. Die TEM-Aufnahmen zeigen ferner, dass CdS homogener auf UiO-66 als auf P25 verteilt ist. Auf P25 abgeschiedene CdS-Partikel neigen zu stärkerem Agglomerieren, während UiO-66 mit seiner größeren spezifischen Oberfläche eine bessere Dispersion des CdS im Vergleich zu P25 ermöglichen sollte. Durch Messungen des Photostroms wurde die Effizienz der Ladungstrennung an der Grenzfläche untersucht (höhere Photoströme werden oft mit besserer photokatalytischer Aktivität assoziiert). Die Photostromspektren zeigten eine höhere Photostromintensität von UiO-66/CdS/1% rGO als von P25/CdS/1% rGO, was, in guter Übereinstimmung mit den photokatalytischen Experimenten, eine bessere Ladungstrennung an der UiO-66-Grenzfläche offenbart. Die beobachtete hohe Aktivität von UiO-66/CdS/1% rGO in der H₂-Produktion leitet sich somit hauptsächlich aus dem Zusammenspiel der günstigen Eigenschaften von MOF und rGO ab, nämlich einer erhöhten Oberfläche und minimierter Ladungsträgerrekombination. Das XRD-Muster belegte, dass die UiO-66-Struktur im Verlauf der Reaktion unbeschädigt blieb.

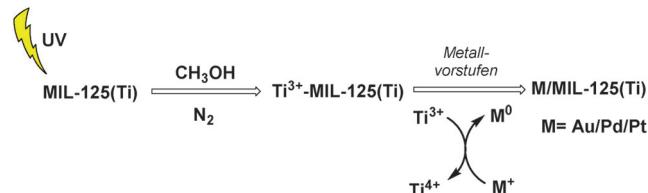
Matsuoka und Mitarbeiter synthetisierten ein NH₂-funktionalisiertes Ti^{IV}-MOF, NH₂-MIL-125(Ti), das 2-atp statt des in der Stammverbindung (MIL-125) vorliegenden bdc enthält. TiO₂ ist der meistuntersuchte Photokatalysator, und für nanometrische Cluster von Ti_xO_y wurde ebenfalls eine hohe photokatalytische Aktivität unter UV-Bestrahlung berichtet.^[122] Wie in den vorigen Abschnitten diskutiert wurde, erzeugt die Anwesenheit der NH₂-Gruppe im Linker eine zusätzliche Absorptionsbande, die eine Anregung im sichtbaren Bereich ermöglicht. Die photokatalytische Aktivität von NH₂-MIL-125(Ti) in der H₂-Entwicklung wurde unter Verwendung von TEOA als Elektronendonator untersucht.^[92] Bei Bestrahlung mit $\lambda > 420$ nm wurde ohne Induktionsphase eine stetige H₂-Entwicklung beobachtet. Die Gesamtentwicklung von H₂ erreichte 33 μmol nach 9 h, was die Wirkung des Pt/NH₂-MIL-125(Ti) als Photokatalysator im sichtbaren Bereich bestätigt. Die photokatalytische Aktivität von Pt/NH₂-MIL-125(Ti) blieb über drei Zyklen bestehen. Der zurückgewonnene Photokatalysator wies eine etwas niedrigere

BET-Oberfläche auf ($742 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und ließ eine geringfügige Abnahme der Beugungssignalintensitäten der MIL-125(Ti)-Struktur erkennen, entsprechend einem teilweisen Abbau des porösen Netzwerks; der Verlust an Kristallinität hatte jedoch nur geringe Auswirkungen auf die photokatalytische Aktivität. Hingegen zeigt Pt/MIL-125(Ti) keine photokatalytische Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht, was klar aufzeigt, dass die Photoreaktion mit sichtbarem Licht mit dem 2-atp-Fragment zusammenhängt. Der wahrscheinliche photophysikalische Mechanismus beginnt mit dem organischen Linker 2-atp, der einfallendes sichtbares Licht absorbiert und aus seinem angeregten Zustand Elektronen in das Leitungsband des oktameren Titan-Oxoclusters injiziert. Erwartungsgemäß zeigte NH₂-MIL-125(Ti) (5 $\mu\text{mol H}_2$) eine geringere photokatalytische Aktivität als Pt/NH₂-MIL-125(Ti) (10 $\mu\text{mol H}_2$) nach 3 h, in Übereinstimmung mit der Funktion der Pt-Nanopartikel als Kokatalysator der H₂-Entwicklung. Mit anderen Elektronendonoren wie TEA, EDTA und CH₃OH katalysierte Pt/NH₂-MIL-125(Ti) interessanterweise nicht die H₂-Entwicklung, was der geringen Oxidationskraft des organischen 2-atp-Linkers zugeschrieben wurde. Allerdings müsste diese Hypothese in Anbetracht der ähnlichen Reduktionskraft von TEOA und TEA erst noch bestätigt werden. Eine solche Selektivität in der photokatalytischen H₂-Entwicklung in Abhängigkeit vom Elektronendonator ist sehr selten und könnte genutzt werden, um in verschiedenen photokatalytischen Prozessen Selektivität zu erzielen. Im Allgemeinen sind Photokatalysen wenig selektiv und unabhängig vom Elektronendonator, da bei den meisten Halbleitern ein hohes Oxidationspotential der photoerzeugten Löcher vorliegt ist. Andererseits zeigte Pt/NH₂-MIL-125(Ti) eine wesentlich höhere H₂-Entwicklung (11.7 $\mu\text{mol h}^{-1}$) unter UV-Bestrahlung ($\lambda > 300 \text{ nm}$), wahrscheinlich als Folge der direkten Anregung von Titan-Oxoclustern.

NH₂-MIL-125(Ti) wurde mittels Photoabscheidung mit unterschiedlichen Pt-Mengen beladen und in wässriger TEOA-Lösung (0.01 M) bezüglich der Photoaktivität in der H₂-Produktion mit sichtbarem Licht ($\lambda > 420 \text{ nm}$) untersucht.^[93] XAFS-Messungen belegten, dass das auf NH₂-MIL-125(Ti) abgeschiedene Pt in Form gemischter metallischer und ionischer Zustände existiert. Einer der möglichen Vorteile der Verwendung poröser Festkörper als Matrix für Pt-Nanopartikel ist die mögliche geringe Partikelgröße, die durch die Porenabmessungen beschränkt wird. Dementsprechend zeigten TEM-Bilder bei Pt-Beladungen bis zu 2 Gew.-% keine Anwesenheit von Pt-Nanopartikeln. Unter optimierten Reaktionsbedingungen stieg die H₂-Entwicklung mit steigender Pt-Beladung und erreichte ein Maximum von 15.5 μmol bei 1.5 Gew.-% Pt-Beladung nach 3 h unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. In Übereinstimmung mit dem bekannten Effekt von Pt-Nanopartikeln^[123] auf die photokatalytische Aktivität von Halbleitern wurde vorgeschlagen, dass Pt-Kokatalysatoren die H₂-Entwicklung durch Einfang der photogenerierten Elektronen beschleunigen, indem sie eine effiziente Ladungstrennung induzieren. Der zeitliche Verlauf der photokatalytischen H₂-Entwicklung an Pt(1.5)/NH₂-MIL-125(Ti) unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht wurde über insgesamt 9 h verfolgt, wobei die Reaktionskammer alle 3 h evakuiert und Atomsphärenbedingungen

ausgesetzt wurde. Die photokatalytische Aktivität blieb dabei weitgehend stabil, was als erster Beleg für die Photostabilität von Pt/NH₂-MIL-125(Ti) gewertet wurde. Sicher sind deutlich längere Belichtungszeiten notwendig, um einen überzeugenden Beweis für die vollständige Photostabilität dieser MOFs zu bekommen. Hingegen zeigte Pt/MIL-125(Ti) keine photokatalytische Aktivität unter identischen Bedingungen, was abermals die Rolle der NH₂-Substituenten für die Photoreaktion mit sichtbarem Licht demonstriert. In-situ-ESR-Messungen liefern Belege dafür, dass die Reaktion durch photoinduzierten Elektronentransfer vom organischen Linker über Titan-Oxocluster zum abgeschiedenen Pt-Kokatalysator erfolgt.

Es ist klar ersichtlich, dass das Herstellungsverfahren des Photokatalysators, und insbesondere die Erzeugung der Pt-Nanopartikel sowie deren Lage und Größe, die photokatalytische Aktivität des resultierenden MOF stark beeinflusst. In diesem Zusammenhang wurde vor kurzem eine einfache und allgemeine Methode zur Herstellung von hochdispersen Au-, Pd- und Pt-Nanopartikeln auf MIL-125(Ti) ohne Verwendung von Reduktionsmitteln oder oberflächenstabilisierenden Reagentien vorgestellt.^[94] Die Bildung der Edelmetall-NPs erfolgt durch In-situ-Redoxreaktion zwischen den Ti³⁺-Zentren im reduktiven MIL-125(Ti) und oxidativen Metallsalzen (Schema 7). Die photokatalytische Aktivität des erhaltenen MOF in der H₂-Entwicklung wurde in einer wässrigen Lösung mit TEOA als Elektronendonator bestimmt.

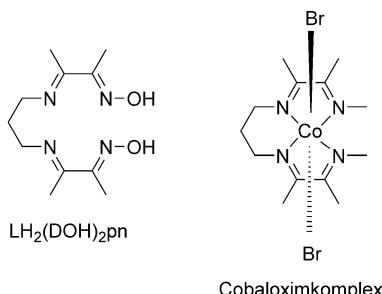


Schema 7. Herstellung von Metall-Nanopartikeln auf MIL-125(Ti).

Laut TEM-Analyse haben die Pt-Partikel einen mittleren Durchmesser von 3 nm. Pt/MIL-125(Ti) lieferte nach 5 h Bestrahlung insgesamt 38.68 $\mu\text{mol H}_2$.^[94] Pt-freies MIL-125(Ti) zeigte eine sehr niedrige Photoaktivität in der H₂-Entwicklung. Das durch dieses Ti³⁺-unterstützte Verfahren erzeugte Pt/MIL-125(Ti) hatte eine ca. 80 % höhere Aktivität (TON von 30.2) als eine „Pt/MIL-125(Ti)-PD“-Probe, die durch direkte Photoabscheidung (PD) hergestellt wurde. Diese verbesserte Aktivität könnte der Tatsache zugeschrieben werden, dass der Einbau von Edelmetallen in MIL-125(Ti) eine Schottky-Barriere erzeugt und der innige Grenzflächenkontakt bewirkt, dass die Photoelektronen vom MIL-125(Ti) mit niedriger Austrittsarbeit leicht auf die Au-, Pd- und Pt-Nanopartikel übertragen werden, entsprechend einer effizienten Trennung und folglich erhöhten Lebensdauer der photogenerierten Ladungsträger.

Kürzlich wurde das von Cobaloxim abgeleitete MOF Co@NH₂-MIL-125(Ti) für die photokatalytische H₂-Produktion beschrieben.^[95] Co@NH₂-MIL-125(Ti) wurde durch Adsorption des flexiblen organischen Liganden LH₂(DOH)₂pn auf den Poren von NH₂-MIL-125(Ti) und nachfolgende

Zugabe von CoBr_2 unter aeroben Bedingungen synthetisiert. Der Cobaloximkomplex wurde dabei innerhalb der großen Hohlräume von $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ gebildet (Schema 8). Die ICP-Analyse bestätigte die Anwesenheit von Cobaltspezies im MOF mit einem Cobaltgehalt im Bereich 1.1–2.7 Gew.-%.



Schema 8. Struktur des $\text{LH}_2(\text{DOH})_2\text{pn}$ -Liganden und des Cobaloximkomplexes.

Während unmodifiziertes $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ ein Gesamt-porenvolumen von $0.58 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ aufwies, zeigte $\text{Co@NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ ein Porenvolumen von $0.46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Laut TEM besteht $\text{Co@NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ ebenso wie unmodifiziertes $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ aus wohldefinierten Kristalliten mit einem Durchmesser von etwa 400 nm und bildet weder Agglomerate noch Kern/Schale-Strukturen. Im UV/Vis-Spektrum von $\text{Co@NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ treten zwei neue Absorptionsbanden bei 440 und 585 nm auf, die von den eingeschlossenen Cobaloximkomplexen hervorgerufen werden. Die photokatalytischen Experimente zur H_2 -Entwicklung wurden mit einer Suspension von $\text{Co@NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ in einer Lösung aus Acetonitril, Triethylamin und Wasser (5:1:0.1 v/v) unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht durchgeführt. Cobaloxim ist ein bekannter Elektrokatalysator, kann aber in Abwesenheit eines Photosensibilisators nicht als Photokatalysator wirken. Eine homogene Cobaloximlösung bewirkt folglich keine H_2 -Entwicklung. Unmodifiziertes $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ produziert eine moderate Menge an H_2 (ca. 2 μmol nach 20 h), während $\text{Co@NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ (37 μmol nach 20 h) rund 20-fach aktiver ist. Interessanterweise hält $\text{Co@NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ auch nach 65 h Gesamtbetrieb einen konstanten TOF-Wert von 0.8 h^{-1} . Ähnliche TOFs (pro Co-Atom) wurden für Katalysatoren mit unterschiedlichen Mengen an Cobalteinheiten beobachtet, bis hin zu Systemen mit einem Cobaltatom pro MOF-Hohlraum. Dieser Befund belegt die Abwesenheit von Diffusionsbeschränkungen und eine effiziente Ladungsübertragung auch bei relativ hohen Beladungen. Die Stabilität des $\text{Co@NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ unter den Versuchsbedingungen wurde dadurch nachgewiesen, dass der Katalysator mehrere Male ohne Aktivitätsverlust wiederverwendet werden konnte und kein Auslaugen von Co zu erkennen war. Der besondere Vorteil von $\text{Co@NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ als Photokatalysator ist die Verwendung von Cobaloxim als Kokatalysator und die damit verbundene Vermeidung von Edelmetallen, zugleich wird eine moderate Effizienz im Vergleich zu aktuellen halbleiterbasierten Systemen erreicht.^[124,125] Die photokata-

lytische Aktivität lässt Spielraum für die Entwicklung neuer und modifizierter MOFs mit verbesserter Leistung.

9. Photoreduktion von CO_2

Die Abscheidung und effiziente Nutzung von CO_2 könnte eine tragfähige Strategie sein, um die Menge des in die Atmosphäre freigesetzten CO_2 zu reduzieren. Eine besonders attraktive Perspektive ist die Umwandlung von CO_2 mittels Solarenergie in Brennstoffe.^[23,126–128] Eine intensive Forschung widmet sich daher der Entwicklung effizienter heterogener Photokatalysatoren für die CO_2 -Reduktion unter Sonnenlicht. Eines der langfristigen Ziele ist es, eine künstliche Photosynthese für die Umwandlung von CO_2 und H_2O in nützliche Chemikalien zu entwickeln.

$\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ wurde als photoaktiver Katalysator für die Reduktion von CO_2 unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht beschrieben.^[96] Sowohl $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ als auch $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ ^[83] besitzen eine zusätzliche Absorptionsbande im sichtbaren Bereich bei 450 nm, welche die gelbe Farbe dieser Feststoffe verursacht. Neben der Wirkung als Lichtsammleinheit besteht eine andere positive Funktion der NH_2 -Gruppe darin, die CO_2 -Adsorption im MOF zu verstärken, indem die schwach basischen NH_2 -Zentren mit dem acidischen CO_2 wechselwirken. Für $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ und $\text{MIL-125}(\text{Ti})$ wurden eine maximale CO_2 -Aufnahme von 132.2 bzw. $98.6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ gemessen. Die photokatalytische Reduktion von CO_2 wurde in CH_3CN mit TEOA als Elektronendonator unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht durchgeführt. Die zeitliche Entwicklung der HCOO^- -Konzentration in Gegenwart von $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ wurde als Funktion der Bestrahlungszeit gemessen, und nach 10 h waren 8.14 μmol HCOO^- erreicht. Die physikochemische Charakterisierung mittels XRD, BET und TGA sowie IR- und Raman-Spektren von $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ nach der photokatalytischen Reaktion ergab, dass das MOF im Verlauf der photokatalytischen CO_2 -Reduktion stabil geblieben war. In einem Kontrollversuch unter Verwendung von Benzylalkohol als Elektronendonator wurde kein HCOO^- gebildet. Neben seiner Wirkung als Elektronendonator kann TEOA zusätzlich durch seine Fähigkeit zur CO_2 -Adsorption die photokatalytische CO_2 -Reduktion befördern. $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ zeigt in der photokatalytischen CO_2 -Reduktion bei 365 nm (UV-Bereich) eine höhere Aktivität als die Stammverbindung $\text{MIL-125}(\text{Ti})$, was der höheren CO_2 -Aufnahme des NH_2 -modifizierten MOF zugeschrieben wurde. Ein Isotopenmarkierungsexperiment unter Verwendung von $^{13}\text{CO}_2$ bestätigte, dass das gebildete HCOO^- aus CO_2 stammt, und nicht etwa von zufälligen organischen Adsorbaten auf der MOF-Oberfläche. Ein mögliches Szenario, das stets untersucht und ausgeschlossen werden sollte, ist die Rolle des Linkers als Quelle für HCOO^- durch photochemischen Abbau. Ein schlüssiger Beweis, dass tatsächlich CO_2 reduziert wird, kann durch Isotopenmarkierungsexperimente mit $^{13}\text{CO}_2$ erhalten werden (Bildung von 100% $\text{H}^{13}\text{COO}^-$). Obwohl die Aktivität des $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ -Katalysators in der CO_2 -Reduktion noch recht niedrig ist, bilden die Ergebnisse eine vielversprechende Basis für die gezielte Entwick-

lung hocheffizienter MOF-basierter Photokatalysatoren für die CO₂-Reduktion.

Metall-Nanopartikel (Pt und Au) wurden in NH₂-MIL-125(Ti) abgeschieden, und die photokatalytische Aktivität des dotierten MOF in der CO₂-Reduktion wurde mit TEOA als Elektronendonator unter sichtbarem Licht untersucht.^[97] Die Größe der Pt-Cluster in Pt/NH₂-MIL-125(Ti) wurde auf etwa 30 Å bestimmt, für die Au-NPs in Au/NH₂-MIL-125(Ti) wurden etwa 25 Å angegeben. Die Abscheidung von Pt und Au in NH₂-MIL-125(Ti) führte zu einer Verringerung der CO₂-Adsorption von 132.2 cm³ g⁻¹ in NH₂-MIL-125(Ti) zu 90.2 cm³ g⁻¹ in Pt/NH₂-MIL-125(Ti) bzw. 117.4 cm³ g⁻¹ in Au/NH₂-MIL-125(Ti). Undotiertes NH₂-MIL-125(Ti) ergab eine HCOO⁻-Bildung von 10.75 µmol nach 8 h. Mit Au/NH₂-MIL-125(Ti) wurden nach 8 h 9.06 µmol HCOO⁻ gemessen (16% weniger als mit undotiertem NH₂-MIL-125(Ti)), während Pt/NH₂-MIL-125(Ti) eine deutlich erhöhte HCOO⁻-Bildung von 12.96 µmol nach 8 h lieferte (21% mehr als mit undotiertem NH₂-MIL-125(Ti)). Für beide metalldotierte NH₂-MIL-125(Ti)-MOFs wurde gefunden, dass die HCOO⁻-Menge fast linear mit der Bestrahlungszeit ansteigt. Das bedeutet, dass offenbar beide metalldotierten NH₂-MIL-125(Ti) im Verlauf der photokatalytischen Reaktion stabil bleiben, die geringere Menge an HCOO⁻ im Fall von Au/NH₂-MIL-125(Ti) also wohl nicht auf eine Katalysatordeaktivierung zurückzuführen ist. In absoluten Zahlen ist der Einfluss des Metall-Kokatalysators sehr gering und rechtfertigt sicher nicht die Verwendung eines teuren Edelmetalls. Bezuglich des Reaktionsmechanismus wird vorgeschlagen, dass HCOO⁻ aus der Reaktion von entwickeltem H₂ mit CO₂ stammt. Als aktive Spezies für die photokatalytische HCOO⁻-Produktion mit NH₂-MIL-125(Ti) wurde Ti³⁺ identifiziert, das durch Reduktion von Ti⁴⁺ erzeugt wird.^[96] Da H₂ ein gutes Reduktionsmittel ist, kann spekuliert werden, dass das photokatalytisch über M/NH₂-MIL-125(Ti) gebildete H₂ an der photokatalytischen HCOO⁻-Produktion beteiligt ist, und vor allem die Gegenwart der Edelmetall-NPs die Dissoziation und Aktivierung von H₂ fördern sollte. Diese Hypothese wurde durch ESR-Spektroskopie untermauert und könnte die unterschiedlichen Aktivitäten der Pt- und Au-dotierten NH₂-MIL-125(Ti) erklären. Zu beachten ist jedoch, dass die Löslichkeit von H₂ in H₂O niedrig ist und dieser Mechanismus zur Anreicherung einer hohen H₂-Konzentration im Photoreaktor führen müsste; ob dies der Fall ist, sollte daher überprüft werden.

Vor kurzem wurden mehrere Fe-haltige MOFs, darunter MIL-101(Fe), MIL-53(Fe) und MIL-88B(Fe), als Photokatalysatoren für die CO₂-Reduktion zu HCOO⁻ beschrieben.^[100] Von den drei untersuchten Fe-MOFs zeigte MIL-101(Fe) die höchste Aktivität, was auf das Vorliegen ungesättigter Koordinationsstellen an den Eisenionen in dieser Struktur zurückgeführt wurde. Ursache der verbesserten Aktivität der Fe-MOFs ist die direkte Anregung der Fe-O-Cluster, die einen Elektronentransfer vom O²⁻ zu Fe³⁺ unter Bildung von Fe²⁺ induziert, das die photokatalytische CO₂-Reduktion bewirkt. Die Aktivität der Fe-MOFs wurde mit den jeweiligen NH₂-substituierten MOFs bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht verglichen. Erwartungsgemäß zeigten alle drei NH₂-funktionalisierten Fe-MOFs (NH₂-MIL-101(Fe), NH₂-

MIL-53(Fe) und NH₂-MIL-88B(Fe)) eine verbesserte photokatalytische Aktivität (Tabelle 2) im Vergleich zu den unfunktionalisierten MOFs. Die NH₂-funktionalisierten MOFs zeichnen sich durch das Vorliegen zweier Anregungswege aus, d.h. Anregung der NH₂-substituierten Linker mit an-

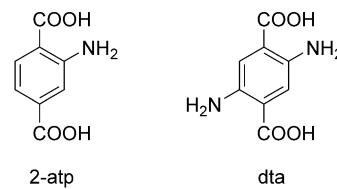
Tabelle 2: Vergleich der photokatalytischen Aktivität von Fe-haltigen MOFs und entsprechenden NH₂-funktionalisierten MOFs in der CO₂-Reduktion nach 8 h.^[a]

Photokatalysator	HCOO ⁻ [µmol]
NH ₂ -MIL-101(Fe)	178.0
MIL-101(Fe)	59.0
NH ₂ -MIL-53(Fe)	46.5
MIL-53(Fe)	29.7
NH ₂ -MIL-88(Fe)	30.0
MIL-88(Fe)	9.0

[a] Die Daten wurden Lit. [100] entnommen.

schließendem Elektronentransfer auf das Fe-Zentrum zusätzlich zur direkten Anregung der Fe-O-Cluster.

Die große Flexibilität bei der MOF-Synthese bietet die Möglichkeit, MOFs mit mehr als einem Linker („mixed-ligand MOFs“) und/oder mehr als ein Metall („mixed-metal MOFs“) herzustellen. In diesem Zusammenhang kann die photokatalytische Aktivität von NH₂-UiO-66(Zr) in der Photoreduktion von CO₂ mit sichtbarem Licht durch die Einführung von 2,5-Diaminoterephthalat (dta) in die Gerüststruktur verbessert werden. Die photokatalytische Aktivität des dta-modifizierten NH₂-UiO-66(Zr) wurde mit TEOA als Elektronendonator bestimmt (Schema 9).^[98] Im



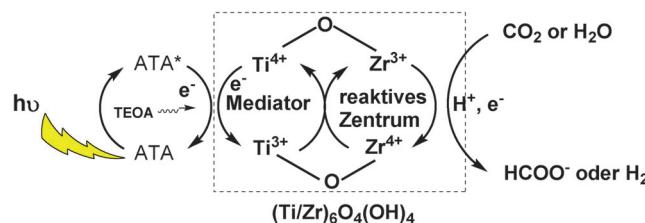
Schema 9. Strukturen von 2-atp und dta, die als Liganden zur Konstruktion von UiO-66 eingesetzt wurden.

Vergleich zum reinen 2-atp-NH₂-UiO-66(Zr) ist das Absorptionsmaximum des gemischten 2-atp/dta-NH₂-UiO-66(Zr) zu kürzeren Wellenlängen verschoben, was auf die Wechselwirkung zwischen dem Liganden und dem Zr-O-Cluster zurückgeführt werden kann. Andererseits beeinflusst die Gegenwart der NH₂-Gruppen die CO₂-Adsorptionskapazität des MOF, dementsprechend zeigte NH₂-UiO-66(Zr) eine höhere Adsorptionskapazität für CO₂ als die Stammverbindung UiO-66(Zr). Bei 1 atm und 273 K erreichte NH₂-UiO-66(Zr) eine maximale CO₂-Aufnahme von 68 cm³ g⁻¹, während für UiO-66(Zr) 53 cm³ g⁻¹ gemessen wurden. Die Konzentration des über dem NH₂-UiO-66(Zr)-Photokatalysator erzeugten HCOO⁻ stieg mit der Bestrahlungszeit und erreichte nach 10 h 13.2 µmol. Dieser Wert ist höher als typische Werte verwandter photoaktiver MOFs (NH₂-MIL-

125(Ti): 8.14 μmol). Basierend auf Photolumineszenzstudien wurde als Ursache für die höhere Effizienz des gemischten 2-atp/dta-NH₂-UiO-66(Zr) ein photoinduzierter Elektronentransfer vom angeregten 2-atp auf den Zr-Oxo-Cluster und die Bildung von Zr^{III} vorgeschlagen. Es muss jedoch angemerkt werden, dass Schlussfolgerungen bezüglich der relativen Aktivität verschiedener Photokatalysatoren, die auf den Daten unterschiedlicher Forschungsgruppen basieren, mit Vorsicht zu behandeln sind. Die Intensität und das Emissionsspektrum der Lichtquelle, die Reaktionstemperatur und insbesondere das Photoreaktordesign und die Art der Abscheidung des Photokatalysators sind experimentelle Parameter, die einen großen Einfluss auf die beobachtete Effizienz einer photokatalytischen Reaktion haben und die oftmals schwierig zu reproduzieren sind. Diese Problematik bei der Beschaffung absoluter Aktivitätsdaten in der Photokatalyse stellt ein erhebliches Hindernis dar, das den Fortschritt auf diesem Gebiet erschwert hat. Die Stabilität von NH₂-UiO-66(Zr) wurde durch XRD, IR-Spektroskopie und Messung der BET-Oberfläche vor und nach der photokatalytischen CO₂-Reduktion überprüft, und es wurden keine signifikanten Veränderungen beobachtet. Bei einer längeren Reaktionszeit von 24 h stieg die HCOO⁻-Produktion auf 25 μmol , und diese lineare Entwicklung der HCOO⁻-Menge bestätigt weiterhin die Stabilität des NH₂-UiO-66(Zr) in der photokatalytischen CO₂-Reduktion. Die photokatalytische CO₂-Reduktion mit dem gemischten 2-atp/dta-NH₂-UiO-66(Zr) lieferte 20.7 μmol HCOO⁻ nach 10 h, also über 50 % mehr als mit dem einfachen 2-atp-NH₂-UiO-66(Zr) (13.2 μmol) unter gleichen Bedingungen. Die höhere photokatalytische Aktivität des gemischten 2-atp/dta-NH₂-UiO-66(Zr) kann auf die hohe Lichtabsorption und erhöhte CO₂-Adsorption aufgrund der Anwesenheit zusätzlicher NH₂-Gruppen zurückgeführt werden. Ferner ergab die photokatalytische Reaktion bei Wellenlängen über 515 nm 7.28 μmol HCOO⁻ mit dem gemischten 2-atp/dta-NH₂-UiO-66(Zr), während mit dem einfachen NH₂-UiO-66(Zr) kein HCOO⁻ gebildet wurde. Dieser Befund bekräftigt, dass die breitere Lichtabsorption, die durch die zusätzliche NH₂-Gruppe im 2-atp-Liganden einge-führt wird, die photokatalytische Aktivität steigert.

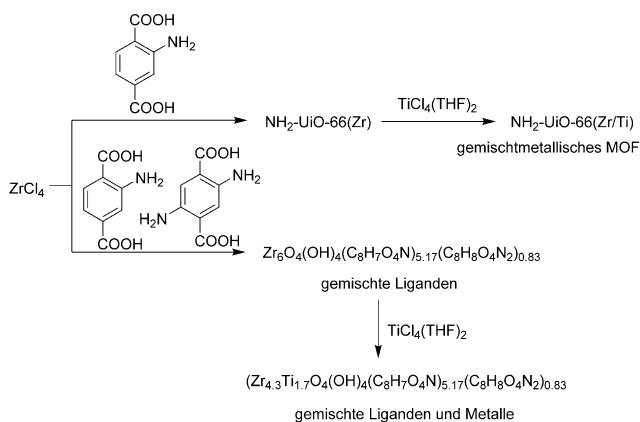
In Anbetracht der vielversprechenden photokatalytischen Aktivität von MOFs mit gemischten Liganden war es nahe-liegend, auch die gemischtmetallische Spezies NH₂-UiO-66-(Zr/Ti)-120-16 als Photokatalysator für die CO₂-Reduktion zu testen. TEOA wurde als Elektronen- und H₂-Donor für die CO₂-Reduktion in diesen Studien eingesetzt,^[84] und die Photokatalyse wurde unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht durchgeführt. Gasförmige Produkte wie CO, CH₄, Ethan oder H₂ wurden nicht nachgewiesen. Die HCOO⁻-Konzentration stieg mit der Zeit fast linear an, und nach 10 h wurden 5.8 mmol mol⁻¹ mit NH₂-UiO-66(Zr/Ti)-120-16 erreicht, d.h. 1.7-mal mehr als mit NH₂-UiO-66(Zr) (3.4 mmol mol⁻¹) unter gleichen Bedingungen. Eine mit ¹³CO₂ durchgeführte Reaktion bestätigte, dass CO₂ die Quelle des HCOO⁻ ist. Die Pulver-XRD-Spektren und isotherme N₂-Adsorptions/Desorptions-Messungen bestätigten, dass NH₂-UiO-66(Zr/Ti)-120-16 im Verlauf der CO₂-Photoreduktion stabil bleibt. In einem Kontrollexperiment lieferte NH₂-UiO-66(Zr/Ti)-100-4 (bei vergleichbarer CO₂-Adsorptionskapazität (80 cm³ g⁻¹)

wie NH₂-UiO-66(Zr/Ti)-120-16) 4.2 mmol mol⁻¹ HCOO⁻ nach gleicher Reaktionszeit, was mehr ist als mit reinem NH₂-UiO-66(Zr), jedoch weniger als mit NH₂-UiO-66(Zr/Ti)-120-16. Daraus geht hervor, dass die erhöhte CO₂-Adsorption von NH₂-UiO-66(Zr/Ti)-120-16 allein nicht ausreicht, um die höhere photokatalytische Aktivität zu erklären, sondern dass zusätzliche Faktoren, wie etwa der Einfluss des Ti auf die Photophysik des Materials, eine wichtige Rolle für die ge-steigerte photokatalytische Leistung des NH₂-UiO-66(Zr/Ti)-120-16 spielen. Die Ursache für die erhöhte Aktivität des NH₂-UiO-66(Zr/Ti)-120-16 sowohl in der photokatalytischen CO₂-Reduktion als auch in der H₂-Entwicklung wurde durch DFT-Studien untersucht. Die Berechnungen offenbaren einen begünstigten Elektronentransfer vom angeregten 2-atp auf die Ti-Komponente im Ti-dotierten NH₂-UiO-66(Zr) unter Bildung von (Ti³⁺/Zr⁴⁺)₆O₄(OH)₄. Durch die Überlap-pung der Elektronenzustände der Zr- und Ti-Atome im Ti-dotierten NH₂-UiO-66(Zr) kann Ti³⁺ Elektronen auf Zr⁴⁺ weiterleiten und so die photokatalytisch aktiven Zr³⁺-Zen-tren bilden. Damit wurde vorgeschlagen, dass die substituierte Ti-Einheit als Elektronenmediator den Elektronen-transfer von 2-atp zum Zr-Zentrum beschleunigt (Schema 10).



Schema 10. Ein möglicher Mechanismus der Photoreduktion von CO₂ durch NH₂-UiO-66(Zr/Ti)-120-16, der die höhere photokatalytische Aktivität des gemischtmetallischen MOF erklären kann.

Kürzlich wurde das UiO-66-MOF ($\text{Zr}_{4.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_4(\text{OH})_4\cdot(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_{5.17}(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2)_{0.83}$ mit gemischten Liganden und Metallen durch postsynthetische Austauschreaktionen her-gestellt und als effizienter Photokatalysator für die CO₂-Photoreduktion unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht identifiziert.^[99] Der entscheidende Aspekt der Substitution von Ti^{IV}-Ionen in NH₂-UiO-66 ist, dass die SBUs eine höhere Kapazität für die Aufnahme der photogenerierten Elektronen erhalten. Außerdem erzeugt die Einführung geringerer Anteile von dta als Koligand neue Energieniveaus in der Bandstruktur des MOF und begünstigt einen breiteren Wel-lenlängenbereich für die Lichtabsorption (Schema 11). Die Zr/Ti-Verhältnisse sind 2.52 für ($\text{Zr}_{4.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_4(\text{OH})_4\cdot(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_{5.17}(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2)_{0.83}$ und 3.03 für NH₂-UiO-66(Zr/Ti), jeweils bestimmt durch ICP-MS. Die photokatalytische Aktivität von ($\text{Zr}_{4.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_{5.17}(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2)_{0.83}$ zeigte identische TON-Werte über drei Photokatalysezyklen (jeweils 6 h), was die Stabilität des Katalysators im Verlauf der Photokatalyse belegt. Für drei unabhängige Stichproben wurde ein mittlerer TON-Wert von 6.27 ± 0.23 ermittelt. NH₂-UiO-66(Zr/Ti) ergab einen niedrigeren TON-Wert (4.66 ± 0.17) als ($\text{Zr}_{4.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_{5.17}$



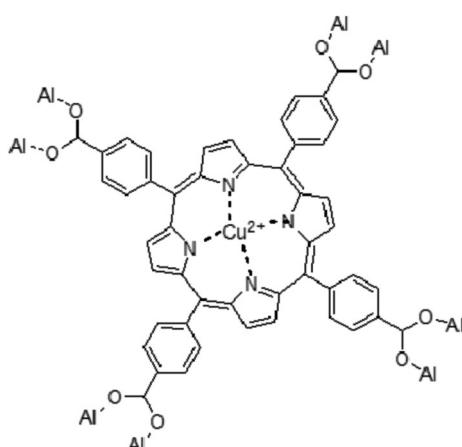
Schema 11. Herstellung von $(\text{Zr}_{4.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_{5.17}(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2)_{0.83}$ und $\text{NH}_2\text{-UiO-66}(\text{Zr}/\text{Ti})$ mit gemischten Metallen und Liganden.

$(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2)_{0.83}$. Mit den Stammverbindungen $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_{5.17}(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2)_{0.83}$ und $\text{NH}_2\text{-UiO-66}(\text{Zr})$ wurde keine HCOO^- -Bildung nachgewiesen, was auf die entscheidende Rolle des Ti für die photokatalytische Aktivität verweist. Interessanterweise führte die CO_2 -Photoreduktion mit $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu einem TON-Wert von 1.52 nach 6 h. Dieser Wert ist deutlich niedriger im Vergleich zu $(\text{Zr}_{4.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_{5.17}(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2)_{0.83}$ und $\text{NH}_2\text{-UiO-66}(\text{Zr}/\text{Ti})$. Diese Beobachtung einer verbesserten photokatalytischen Aktivität des gemischtmetallischen MOF bietet somit Perspektiven für die systematische Untersuchung von MOFs mit zwei oder drei unterschiedlichen Metallsorten.

Ein auf einem Cu-Porphyrin (5,10,15,20-Tetrakis(4-carboxyphenyl)) (S_{Cu} , Schema 12) basiertes MOF wurde in der photokatalytischen CO_2 -Reduktion mit sichtbarem Licht ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$; in 100 mL H_2O und 1 mL TEA) untersucht und bezüglich seiner Aktivität mit dem analogen Cu^{2+} -freien MOF (S_{P}) verglichen.^[101] Die UV/Vis-Spektren von S_{P} und S_{Cu} zeigen eine starke Absorption im Bereich 200–800 nm. S_{P} besitzt eine starke Soret-Bande und vier Q-Banden, die

charakteristisch für Porphyrine sind. Nach Metallierung des Porphyrinrings mit Cu^{2+} fallen die typischen vier Q-Banden zu zwei Banden zusammen, aufgrund der höheren Symmetrie des S_{Cu} . Interessanterweise zeigt S_{Cu} im Vergleich zu S_{P} eine leichte Rotverschiebung der S-Bande von 420 nm nach 430 nm, was ein weit verbreitetes Phänomen bei Metallporphyrinen ist.^[129] Das energiedispersive Elektronenmikroskopiespektrum ergab ein Al/Cu-Verhältnis von 2, entsprechend einer 100-%igen Belegung des Porphyrinzentrums mit Cu^{2+} . SEM-Aufnahmen belegen, dass S_{Cu} und S_{P} aus Nanoplättchen mit einer Dicke von 20–30 nm bestehen. Für die BET-Oberflächen von S_{P} und S_{Cu} wurden 1187 bzw. $932 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ ermittelt. Mit S_{P} wurde eine photokatalytische CH_3OH -Bildung von $37.5 \text{ ppm g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ erreicht, mit S_{Cu} resultierte ein 7-fach höherer Wert von $262.6 \text{ ppm g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Der positive Effekt der Cu-Komplexierung auf die photokatalytische CO_2 -Reduktion kann auf die höhere CO_2 -Adsorption durch S_{Cu} im Vergleich zu S_{P} zurückgeführt werden. In N_2 -Atmosphäre, bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht ohne Photokatalysator und in Gegenwart des Photokatalysators ohne Bestrahlung wurde keine nennenswerte CH_3OH -Bildung beobachtet. Die Bildung von CH_3OH als Produkt der CO_2 -Reduktion ist bemerkenswert, und der Mechanismus dieser Reaktion sollte daher genauer untersucht werden, um den Ursprung dieser Selektivität zu verstehen. Ein Kontrollexperiment, bei dem HCOO^- unter den gleichen Bedingungen wie CO_2 eingesetzt wird, wäre wichtig, um die Möglichkeit einer vollständigen HCOO^- -Reduktion beurteilen zu können. Es sollte angemerkt werden, dass es aufgrund der höheren Reaktivität von CH_3OH im Vergleich zu CO_2 unwahrscheinlich ist, unter photokatalytischen Bedingungen hohe CH_3OH -Konzentrationen zu erhalten, ohne dass gleichzeitig die Zersetzung gefördert wird. Demnach dürfte man unter diesen Bedingungen bestenfalls eine stationäre CH_3OH -Konzentration erreichen.

MOFs können mit Derivaten molekularer Photokatalysatoren als Linker hergestellt werden. In diesem Zusammenhang sind Ru-Carbonylkomplexe mit bpy-Liganden bekannte homogene Katalysatoren für die CO_2 -Reduktion.^[130] MOF-253-Ru(CO)₂Cl₂ wurde durch Einbau eines Ru-Carbonylkomplexes in MOF-253 hergestellt und als Photokatalysator für die CO_2 -Reduktion mit sichtbarem Licht in MeCN/TEOA-Gemisch (10:1) untersucht.^[102] Die ICP-OES-Analyse ergab ein Ru/Al-Verhältnis im MOF-253-Ru(CO)₂Cl₂ von 6.3 %, ein wenig niedriger als das theoretische Ru/Al-Atomverhältnis, das dem Reaktionssystem zugefügt wurde (Ru/Al von 10 %). Nach 8 h Bestrahlung in Gegenwart von MOF-253-Ru(CO)₂Cl₂ als Photokatalysator unter optimierten Reaktionsbedingungen wurde die Bildung von 0.67 μmol HCOO^- , 1.86 μmol CO und 0.09 μmol H₂ beobachtet. Der berechnete TON-Wert für die Bildung von HCOO^- , CO und H₂ betrug 2.9, 7.1 bzw. 0.4. In Kontrollexperimenten mit der Stammverbindung MOF-253 und Lichtbestrahlung oder mit MOF-253-Ru(CO)₂Cl₂ ohne Lichtbestrahlung wurden keine Produkte nachgewiesen, was bedeutet, dass die Produktbildung tatsächlich auf der Photokatalyse durch MOF-253-Ru(CO)₂Cl₂ beruht. Die photokatalytische CO_2 -Reduktion mit dem homogenen Ru(5,5'-dcbpy)(CO)₂Cl₂ ergibt nur 0.06 μmol HCOO^- , 1.27 μmol CO und 0.12 μmol H₂ unter ähnlichen Bedingungen, was signifi-



Schema 12. Strukturmotiv von S_{Cu} , hergestellt durch Reaktion von AlCl_3 mit S_{P} .

kant weniger ist als mit dem heterogenen Katalysator. Diese verbesserte Aktivität des MOF-253-Ru(CO)₂Cl₂ verdeutlicht erneut den positiven Effekt der Immobilisierung des Chromophors in einem starren Gerüst zur Vermeidung von Desaktivierungswegen. Die Pulver-XRD-Spektren von MOF-253-Ru(CO)₂Cl₂ zeigten keine Veränderung nach der Reaktion, was die Stabilität des Photokatalysators in der photokatalytischen CO₂-Reduktion bestätigt. In einer weiteren Studie wurde Ru(bpy)₂Cl₂ verwendet, um photosensibilisiertes MOF-253-Ru(CO)₂Cl₂ herzustellen. Ru(bpy)₂Cl₂ kann mit den N,N-chelatisierten Oberflächenzentren reagieren, um MOF-253-geträgertes [Ru(bpy)₂(X₂bpy)²⁺] zu bilden, von dem Absorption im sichtbaren Bereich erwartet wird (Abbildung 17).

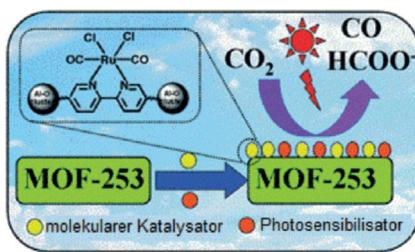


Abbildung 17. Photosensibilisierung von modifiziertem MOF-253, das Ru(CO)₂Cl₂-Linker enthält, die als Kokatalysator für die CO₂-Reduktion zu HCOO⁻ wirken, durch [Ru(bpy)₂(X₂bpy)²⁺]. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [102].

Die photokatalytische Aktivität des [Ru(bpy)₂(X₂bpy)²⁺]-sensibilisierten MOF-253-Ru(CO)₂Cl₂ war deutlich größer als die des MOF-253 ohne den Ru-Polypyridylkomplex als Photosensibilisator. Mit dem sensibilisierten MOF-253-Ru(CO)₂Cl₂ (Verhältnis Ru(bpy)₂Cl₂/Ru-Komplex 2:1) wurden in 8 h 4.84 µmol HCOO⁻, 1.85 µmol CO und 0.72 µmol H₂ erzeugt, deutlich mehr als mit dem unsensibilisierten MOF-253-Ru(CO)₂Cl₂ unter ähnlichen Bedingungen. Weiterhin wurde festgestellt, dass die photokatalytische Leistung des sensibilisierten MOF-253-Ru(CO)₂Cl₂ durch die Menge an immobilisiertem Ru(bpy)₂Cl₂ maßgeblich beeinflusst wird. Die optimale Aktivität erreichte das sensibilisierte MOF-253-Ru(CO)₂Cl₂ bei einem Verhältnis Ru(bpy)₂Cl₂/Ru-Komplex von 1:1, entsprechend der Bildung von HCOO⁻, CO und H₂ in Mengen von 8.23 µmol, 2.73 µmol bzw. 1.91 µmol nach 8 h. Während die CO-Bildung im Vergleich zum nicht-sensibilisierten Katalysator nahezu unverändert blieb, war die HCOO⁻-Produktion mit dem sensibilisierten System etwa 12-mal höher als mit dem nicht-sensibilisierten (0.67 µmol), entsprechend einem TON-Wert von 35.8 für HCOO⁻-Bildung.

Das MOF UiO-67, das bdc-Liganden in seiner Gerüststruktur enthält, wurde mit dem bpy-haltigen Rhodium-Komplex Cp*Rh(bpydc)Cl₂ modifiziert, um das Rhodiumfunktionalisierte MOF Cp*Rh@UiO-67 zu erhalten.^[103] Die photokatalytische Aktivität von Cp*Rh@UiO-67 (das 10% Cp*Rh enthält, entsprechend 0.09 µmol Rh) in der CO₂-Reduktion wurde in CH₃CN/TEOA-Medium untersucht und ein TON-Wert von 47 für die HCOO⁻-Bildung ermittelt. Dieses

Ergebnis ist vergleichbar mit dem für den freien Cp*Rh(bpydc)Cl₂-Komplex (0.08 µmol Rh) gemessenen TON-Wert von 42.^[103] Für die zeitabhängige photokatalytische HCOO⁻-Entwicklung unter Bestrahlung in Gegenwart von 10%-Cp*Rh@UiO-67 und Cp*Rh(bpydc)Cl₂ wurden vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeiten mit TOFs von 7.5 h⁻¹ bzw. 10 h⁻¹ ermittelt. Der 10%-Cp*Rh@UiO-67-Katalysator konnte ohne Aktivitätsverlust bis zu sechsmal wiederverwendet werden. Photokatalysatoren mit höheren Rh-Beladungen zeigten schlechtere Leistungsdaten.

Cu₃(BTC)₂@TiO₂-Kern-Schale-Strukturen wurden hergestellt und auf ihre photokatalytische Leistung in der CO₂-Reduktion untersucht.^[104] Die Grundidee der Verwendung von Cu₃(BTC)₂@TiO₂ bestand darin, die bekannte photokatalytische Aktivität des TiO₂ für die Umwandlung von CO₂ in CH₄^[131] mit der hervorragenden CO₂-Speicherkapazität des Cu₃(BTC)₂^[132] zu kombinieren. Das gezielt entworfene Hybridmaterial hat hierfür eine optimale Struktur. Die TiO₂-Schalen (210 nm dick) können Ladungsträger erzeugen, während die Kernstruktur gasförmige Moleküle einfangen kann. SEM-Analysen zeigen, dass die Kern-Schale-Strukturen die oktaedrische Morphologie des Cu₃(BTC)₂-Kerns besitzen und eine relativ rauhe Oberfläche aufweisen (Abbildung 18). Laut ICP-MS-Analyse ist das Verhältnis von TiO₂

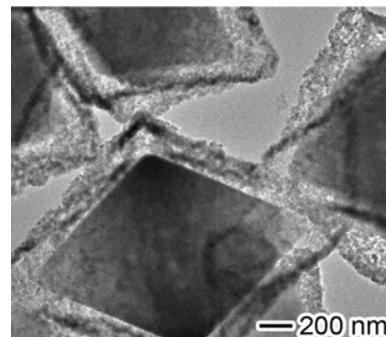


Abbildung 18. TEM-Aufnahme von Cu₃(BTC)₂@TiO₂-Kern-Schale-Strukturen, welche die regelmäßige Geometrie der großen Cu₃(BTC)₂-Kristalle mit den kleineren TiO₂-NPs als Schalenkomponente zeigt. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [104].

zu Cu₃(BTC)₂ ungefähr 0.5. Für die CO₂-Absorption des unbehandelten Cu₃(BTC)₂ und der Cu₃(BTC)₂@TiO₂-Kern-Schale-Struktur wurden 80.75 bzw. 49.17 cm³ g⁻¹ gemessen.

Reines TiO₂ katalysierte die CH₄- und H₂-Bildung mit 0.52 bzw. 2.29 µmol g_{TiO2}⁻¹ h⁻¹ nach jeweils 4 h unter UV-Bestrahlung. Demgegenüber lieferte Cu₃(BTC)₂@TiO₂ ausschließlich 2.64 µmol g_{TiO2}⁻¹ h⁻¹ CH₄ unter identischen Versuchsbedingungen. Diese Aktivitätsdaten demonstrieren die überlegene Leistung des Cu₃(BTC)₂@TiO₂-Katalysators in der selektiven Reduktion von CO₂, mit einer fünfmal höheren CH₄-Ausbeute im Vergleich zu TiO₂ und einer vollständigen Selektivität für CH₄ ohne Bildung von unerwünschtem H₂. Obwohl sowohl TiO₂ als auch Cu₃(BTC)₂ UV-Licht absorbieren können, hat Cu₃(BTC)₂ aufgrund fehlender Halbleitereigenschaften keine photokatalytische Aktivität. Neben der effizienten CO₂-Photoreduktion zeigen die Heterostruk-

turen eine ausgezeichnete photokatalytische Stabilität in Rezyklierungstests. Nach drei Durchläufen wurden weder ein Rückgang der CH_4 -Ausbeute noch eine nennenswerte Veränderung der Morphologie und Zusammensetzung festgestellt. Durch Ultrakurzzeitspektroskopie wurde nachgewiesen, dass die photogenerierten Elektronen sehr effektiv vom Halbleiter auf das MOF übertragen und dem darauf adsorbierten CO_2 zugeführt werden. Es wäre interessant, auch die umgekehrte Situation zu prüfen, d.h. mit TiO_2 als Kern und $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ als Schale.

Die Kombination aus CdS und Co-ZIF-9 als Photokatalysator bzw. Kokatalysator wurde für die Umwandlung von CO_2 zu CO mit sichtbarem Licht in Anwesenheit von bpy und TEOA unter milden Reaktionsbedingungen verwendet (Abbildung 19).^[105] Dieses photokatalytische System erzeugt CO

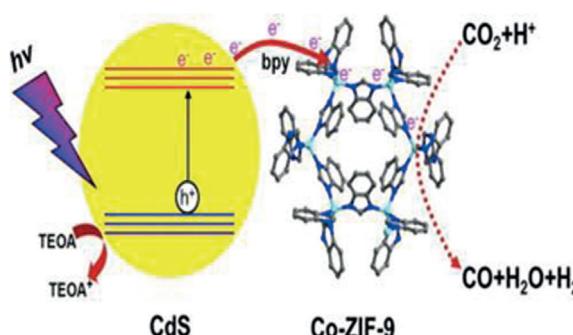


Abbildung 19. Photokatalytisches System mit CdS als Halbleiter und Co-ZIF-9 als Kokatalysator. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [105].

($50.4 \mu\text{mol h}^{-1}$) und H_2 ($11.1 \mu\text{mol h}^{-1}$) unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht.^[105] In einem Kontrollexperiment, das zur Bestimmung der Rolle des Co-ZIF-9 durchgeführt wurde, ergab die physikalische Mischung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Benzimidazolat mit CdS unter identischen Bedingungen $40.3 \mu\text{mol h}^{-1}$ CO und $7.5 \mu\text{mol h}^{-1}$ H_2 . Diese Ergebnisse demonstrieren eine gewisse Überlegenheit des strukturierten Co-ZIF-9 in der Reduktion von CO_2 zu CO im Vergleich zu den Vorstufenverbindungen. Es wurde postuliert, dass der Co-ZIF-9-Kokatalysator die photokatalytische Umsetzung von CO_2 zu CO mit CdS befördert, indem er sowohl als CO_2 -Adsorber/Aktivator als auch als Redox-Kokatalysator für die photoinduzierte Ladungstrennung fungiert. Neben CO wurden keine anderen Produkte wie HCOOH , CH_3OH oder C-C-Kupplungsprodukte nachgewiesen. Der kumulierte TON-Wert in Bezug auf Co-ZIF-9 für die photokatalytische CO_2 -Reduktion war größer als 30. Die Zugabe einer geringen Menge (0.2 mg) des Co-ZIF-9 zu CdS verbesserte die photokatalytische Leistung in der CO -Entwicklung um das 45-fache im Vergleich zum kokatalysatorfreien Experiment. Dieser Vergleich belegt die positive Wirkung des Co-ZIF-9 in der CO_2 -Umwandlung durch CdS -Photokatalyse. Eine maximale CO -Ausbeute von $50.4 \mu\text{mol}$ wurde erreicht, wenn 1 mg Co-ZIF-9 dem System zugefügt wurde. Die H_2 -Produktion stieg allmählich mit zunehmender Menge an Co-ZIF-9 unter gleichzeitiger Verringerung der CO -Entwicklung an, was belegt, dass die Bildungspfade für CO und H_2 konkur-

rieren. Es wurde auch festgestellt, dass die Gesamtmenge an produziertem CO und H_2 deutlich anstieg, wenn die Reaktionstemperatur von 10°C auf 40°C erhöht wurde, entsprechend einem Maximalwert von $68.2 \mu\text{mol}$ bei 40°C . Es wäre sinnvoll gewesen, die Temperaturen noch über die 40°C zu erhöhen und zu prüfen, ob eine weitere Produktivitätssteigerung erreicht werden kann. Der Einfluss der Reaktionstemperatur deutet auf das Vorhandensein einer relevanten Aktivierungsenergie im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des photokatalytischen Prozesses hin, der thermisch beschleunigt werden kann. Ferner wurde beobachtet, dass die Produktselektivität stark vom H_2O -Gehalt abhängt. Wurde die Reaktion gänzlich in H_2O durchgeführt, war das photokatalytische System fast inaktiv in der CO_2 -Umwandlung zu CO , stattdessen wurde ausschließlich H_2 -Entwicklung beobachtet. Dieser Befund kann auf die geringe Löslichkeit des CO_2 in H_2O bei neutralen oder sauren pH-Werten zurückgeführt werden.

Ein edelmetallfreies System für die photochemische CO_2 -Reduktion mit sichtbarem Licht wurde durch Einführung von graphitischem Kohlenstoffnitrid ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) in ein cobalthaltiges zeolithisches Imidazolat (Co-ZIF-9) entwickelt (Abbildung 20).^[106] Die Idee hinter diesem Hybridkatalysator ist,

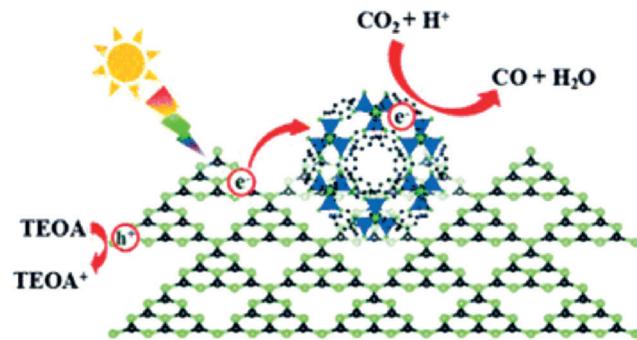


Abbildung 20. Strukturprinzip von Co-ZIF-9 auf dem metallfreien $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Halbleiter als Trägermaterial. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ist als einzelne Schicht mit dreieckigen eckenverknüpften melon-Einheiten dargestellt. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [106].

dass $\text{g-C}_3\text{N}_4$ als metallfreier Halbleiterphotokatalysator wirkt, während Co-ZIF-9 die Absorption/Anreicherung von CO_2 erleichtert und die lichtinduzierte Ladungstrennung fördert. Unter optimierten Reaktionsbedingungen ergab das physikalische Gemisch aus $\text{g-C}_3\text{N}_4$ und Co-ZIF-9 $20.8 \mu\text{mol}$ CO und $3.3 \mu\text{mol}$ H_2 nach 2 h Bestrahlung in TEOA-Medium. Auch ohne die Verwendung von Edelmetallen zeigte dieses System noch eine effektive Quantenausbeute von 0.9 %. Es war außerdem stabil und konnte ohne Aktivitätsverlust und ohne merkliche Veränderungen in der chemischen Struktur von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ und der Kristallstruktur von Co-ZIF-9 siebenmal wiederverwendet werden.

$\text{Zn}_2\text{GeO}_4/\text{ZIF}-8$ -Nanostäbchen wurden durch die Erzeugung von ZIF-8-Nanopartikeln auf Zn_2GeO_4 -Nanostäbchen synthetisiert und auf ihre photokatalytische Aktivität in der Reduktion von CO_2 zu CH_3OH untersucht (Abbildung 21).^[107] Unbehandelte Zn_2GeO_4 -Nanostäbchen ergaben

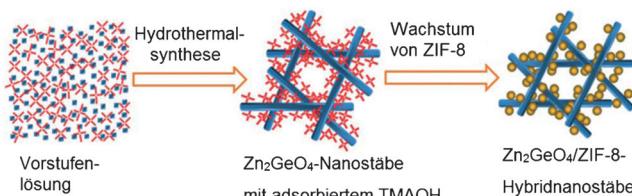
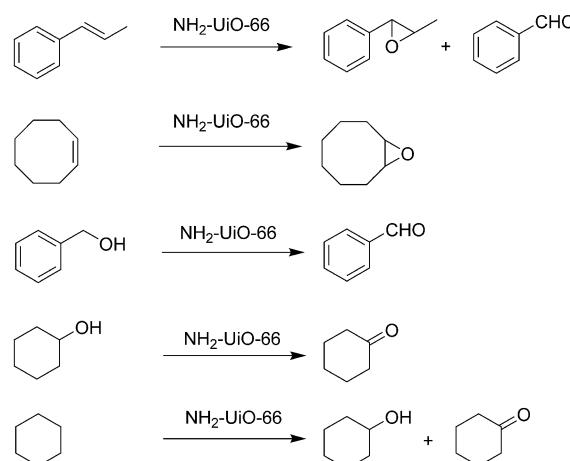


Abbildung 21. Herstellung von Zn₂GeO₄/ZIF-8. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [107].

eine CH₃OH-Ausbeute von 1.43 μmol g⁻¹ nach für 10 h Bestrahlung mit einer Xenon-Bogenlampe (500 W). Zn₂GeO₄/ZIF-8 lieferte hingegen eine Ausbeute von 2.44 μmol g⁻¹, entsprechend einer Bildungsrate für CH₃OH von 0.22 μmol g⁻¹ h. Mit Zn₂GeO₄/ZIF-8 als Photokatalysator wurde somit eine 62 % höhere CH₃OH-Ausbeute im Vergleich zu Zn₂GeO₄ nach 10 h erzielt. Die höhere photokatalytische Aktivität des Zn₂GeO₄/ZIF-8 in der CO₂-Reduktion kann auf den positiven Einfluss des ZIF-8 zurückgeführt werden. Es wurde postuliert, dass ZIF-8 in H₂O gelöstes CO₂ wirksam adsorbieren kann, und dass Zn₂GeO₄/ZIF-8 eine höhere Lichtabsorption aufweist, wie ein Vergleich der UV/Vis-Spektren belegt. Interessanterweise wurde die CH₃OH-Ausbeute weiter verbessert – 3 μmol g⁻¹ h –, wenn die Zn₂GeO₄/ZIF-8-Nanostäbchen mit 1 Gew.-% Pt beladen wurden. Die XRD-Spektren der Zn₂GeO₄/ZIF-8-Nanostäbchen waren vor und nach der photokatalytischen Reaktion unverändert, was ihre Stabilität unter Reaktionsbedingungen belegt. Bezuglich der Wiederverwendbarkeit liegen allerdings keine Daten vor.

10. Photooxidation

Die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden ist eine der wichtigsten Reaktionen in der organischen Synthese.^[133] Aldehyde und Ketone sind Ausgangsmaterialien für viele Synthesen in der Feinchemie, insbesondere für die Herstellung von Duft- und Aromastoffen.^[134] Tabelle 3 fasst die Berichte zur Verwendung von MOFs in photokatalytischen Oxidationen in entweder der Abwesenheit oder Gegenwart zusätzlicher Halbleiter zusammen.



Schema 13. Photooxidation verschiedener Substrate mit NH₂-UiO-66 als Katalysator.

Amin-funktionalisiertes UiO-66 (NH₂-UiO-66) wirkt als effizienter und selektiver Photokatalysator unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht in der selektiven aeroben Oxygenierung verschiedener organischer Verbindungen, einschließlich Alkoholen, Olefinen und Cycloalkanen (Schema 13).^[135] Wie oben erwähnt, sind NH₂-UiO-66 und UiO-66 isostrukturell, und das Vorhandensein der NH₂-Gruppe im bdc-Linker erzeugt eine neue Absorptionsbande bei 450 nm im UV/Vis Spektrum von NH₂-UiO-66. Während im Dunkeln keine Reaktion stattfand, wurde bei Bestrahlung von NH₂-UiO-66 mit sichtbarem Licht ein linearer Anstieg der eingesetzten Alkene mit der Bestrahlungszeit beobachtet. Kontrollexperimente ergaben, dass UiO-66 und ZrO₂ katalytisch inaktiv für alle Substrate sind, was die einzigartige Rolle der NH₂-Gruppen bestätigt. Die Experimente zeigen, dass die Selektivität des Endprodukts von der Art des verwendeten Lösungsmittels und der reagierenden Substrate abhängt. So wurden z. B. aus β-Methylstyrol, Styrol und 1,2-Diphenylethen Epoxide mit Selektivitäten von 15–65 % erhalten. Demgegenüber reagierte Cycloocten, dessen kinetischer Durchmesser größer ist als die Porengröße des NH₂-UiO-66 (5.1 Å), nur mit geringem Umsatz, dafür aber mit 100 % Selektivität zugunsten des Cyclooctenepoxids. Diese Ergebnisse

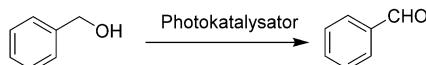
Tabelle 3: Zusammenfassung von Photooxidationsreaktionen mit MOF-basierten Photokatalysatoren.

Katalysator	Photolysequelle	Photoaktivität	Nachweis der Stabilität	Lit.
NH ₂ -UiO-66	Xe-Lampe (300 W)	1.234 h ⁻¹ (TOF) ^[a]	–	[135]
Cds-NH ₂ -UiO-66	Xe-Lampe (300 W)	31 % Umsatz ^[b]	XRD, XPS, Wiederverw.	[136]
NH ₂ -UiO-66-F	Glühwendellampe (26 W)	53.9 % Umsatz ^[b]	–	[137]
Mehrkerne-Au@ZIF-8	Xe-Lampe (500 W)	51.6 % Umsatz ^[b]	–	[138]
Au/MIL-125(Ti)	Xe-Lampe (300 W) ($\lambda = 320\text{--}780\text{ nm}$)	36 % Umsatz ^[b]	–	[94]
NH ₂ -MIL-125(Ti)	Xe-Lampe (300 W)	73 % Umsatz ^[c]	XRD, Wiederverw.	[139]
MR-MIL-125(Ti) ^[d]	Xe-Lampe (150 W)	86.7 nmol g ⁻¹ min ⁻¹ ^[b]	Wiederverw.	[140]
TiO ₂ @HKUST-1 ^[e]	Sonnenlicht	89 % Umsatz ^[b]	IR, XRD, Wiederverw.	[141]
UiO-67-[Ru(bpy) ₃] _{0.1}	Photochemischer Reaktor ($\lambda = 365\text{ nm}$)	81 % Ausbeute	Wiederverw., ICP-OES	[142]

[a] Daten für die Oxidation von β-Methylstyrol. [b] Oxidation von Benzylalkohol. [c] Oxidation von Benzylamin. [d] MR: Methylrot. [e] HKUST-1: Hong Kong University of Science and Technology.

legen nahe, dass die Selektivität für die Epoxidbildung eng mit der chemischen Stabilität der im photokatalytischen Prozess gebildeten Zwischenprodukte verknüpft ist. Ein ^{18}O -Isotopenmarkierungsexperiment für die photokatalytische Epoxidierung von Cycloocten bestätigte, dass der Sauerstoff im Produkt aus dem molekularem Sauerstoff der Gasphase stammt, was das Stattfinden einer photokatalytischen Oxidationsreaktion überzeugend beweist. Weiterhin wurden Benzylalkohol, Cyclohexanol, 1-Hexanol und Cyclohexan als Substrate eingesetzt, um den Anwendungsbereich des $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ als Photokatalysator in Oxidationsreaktionen auszuloten. Für die vier Substrate wurde vollständige Selektivität erreicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt im Wesentlichen von der Energie der $\alpha\text{-C-H}$ -Bindung ab und sinkt in der Reihenfolge Benzylalkohol > Cyclohexanol > 1-Hexanol > Cyclohexan. Mittels ESR-Spektroskopie wurde ebenfalls die Bildung des Superoxidradikalalanions ($\text{O}_2^{\cdot-}$) nachgewiesen. Diese Spezies könnte in den Hohlräumen des $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ durch Wechselwirkung mit den NH_2 -Gruppen oder organischem Lösungsmittel stabilisiert werden. Die lange Lebensdauer des $\text{O}_2^{\cdot-}$ sollte vorteilhaft für die photokatalytische Oxygenierungen der C-H- und C=C-Bindungen sein. Untersuchungen zur Stabilität des Katalysators und seiner Wiederverwendbarkeit sollten durchgeführt werden, um zu prüfen, ob die reaktiven Sauerstoffspezies, die in der photokatalytischen Oxidation erzeugt werden, das $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ nicht zersetzen oder abbauen.

CdS -Nanostäbchen wurden auf der Oberfläche des $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ über eine einfache Photoabscheidung bei Raumtemperatur gebildet, um $\text{CdS-NH}_2\text{-UiO-66}$ -Nanokomposite zu erhalten, die als Photokatalysator für die selektive Oxidation verschiedener Alkohole mit molekularem Sauerstoff verwendet wurden (Schema 14).^[136] Eine Serie von CdS-NH_2 -



Schema 14. Photokatalytische Oxidation von Benzylalkohol.

UiO-66 -Spezies wurde durch Anwendung unterschiedlicher Depositionszeiten hergestellt. Laut einer ICP-Analyse betrug der Anteil von Cd im CdS-U6 ($\text{CdS-NH}_2\text{-UiO-66}$ mit 6 h Bestrahlungszeit) 30.02 %. TEM-Aufnahmen zeigten, dass $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ als Träger fungiert und seine charakteristische Struktur beibehält. HRTEM-Aufnahmen von CdS-U6 beleben ferner eine gut definierte Kristallstruktur des CdS (Abbildung 22). UV/Vis-Absorptionsspektren der $\text{CdS-NH}_2\text{-UiO-66}$ -Nanokomposite zeigen eindeutig einen Anstieg der Absorptionsintensität und eine zunehmende Rotverschiebung der Absorptionskante von 450 nm auf fast 520 nm mit zunehmender Bestrahlungszeit, verursacht durch das Wachstum der CdS -Nanostäbchen durch die Belichtung.

Die photokatalytische Aktivität der unbehandelten $\text{CdS-NH}_2\text{-UiO-66}$ -Nanokomposite wurde in der selektiven Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht untersucht. Der optimale Photokatalysator war CdS-U6 , das nach 4 h Bestrahlung 31 % Umsatz des

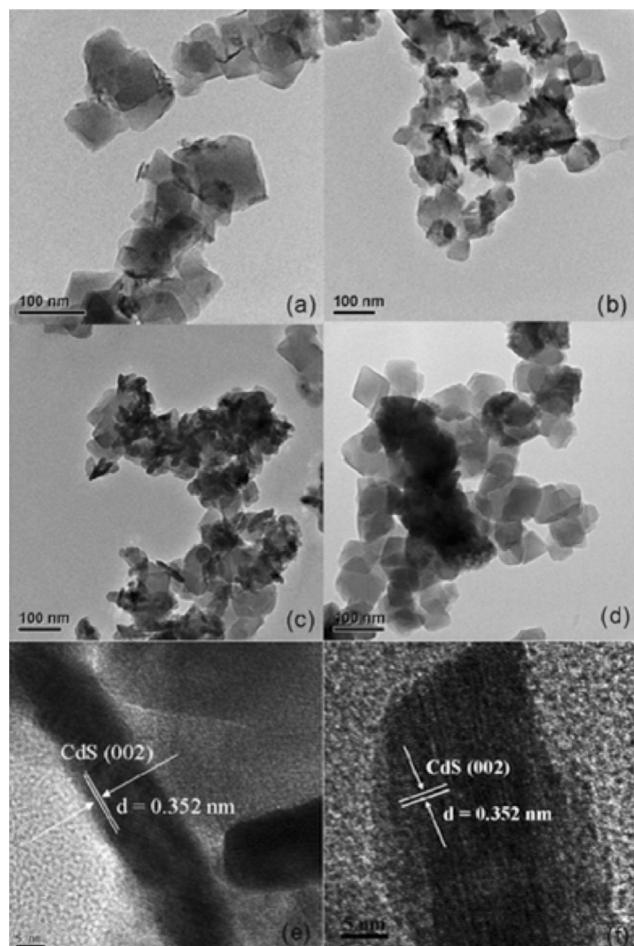


Abbildung 22. TEM-Aufnahmen der $\text{CdS-NH}_2\text{-UiO-66}$ -Nanokomposite, die mit Depositionszeiten von 2, 4, 6 und 8 h (a–d) hergestellt wurden, sowie HRTEM-Bilder von CdS-U6 (e,f). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [136].

Benzylalkohols mit 100 %iger Selektivität für Benzaldehyd ergab. CdS-U8 erbrachte nur 13 % Umsatz des Benzylalkohols und weniger als 50 % Selektivität für Benzaldehyd. Diese Daten zeigen deutlich, dass sich ab einer bestimmten Depositionszeit des CdS die photokatalytische Aktivität verschlechtert. Der Grund dürfte sein, dass die CdS -Nanokristalle ab einer gewissen Größe auf der MOF-Oberfläche aggregieren, wodurch sich ihre spezifische Oberfläche reduziert. Unter den gleichen Bedingungen lieferten $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$, CdS und eine physikalische Mischung aus $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ und CdS jeweils 20, 9 bzw. 17 % Umsatz des Benzylalkohols, bei einer Benzaldehyd-Selektivität von weniger als 60 %. Diese Ergebnisse beweisen deutlich die überlegene Leistung des CdS-U6 bezüglich Umsatz und Produktselektivität. In weiteren Studien wurde die photokatalytische Aktivität des CdS-U6 an einer Reihe von Alkoholen getestet. Dabei wurden moderate Umsätze und hohe Selektivitäten erreicht. In der selektiven Oxidation von Benzylalkohol konnte CdS-U6 fünfmal ohne erkennbaren Aktivitätsverlust wiederverwendet werden. Im Gegensatz dazu sank die photokatalytische Aktivität von kommerziellem CdS in den Rezyklierungs-

experimenten. Diese Ergebnisse bestätigen die höhere Stabilität des CdS-U6 im Vergleich zum reinen CdS, bedingt durch die Wechselwirkung mit der NH₂-UiO-66-Oberfläche. XRD- und XPS-Messungen an CdS-U6 vor und nach dessen Einsatz als Photokatalysator ließen keine signifikanten Veränderungen erkennen.

Verschiedene Zirconium-MOFs mit gemischten Linkern (2-Amino-1,4-benzoldicarboxylat als primärer Linker und 2-X-1,4-Benzoldicarboxylat (X = H, F, Cl, Br) als sekundärer Linker) wurden synthetisiert und auf ihre Photoaktivität in der Oxidation von Benzylalkohol unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht untersucht. Die Pulver-XRD-Spektren zeigten, dass die mit gemischten Linkern synthetisierten Zr-MOFs kristallin und isoretikulär zum Vorläufer UiO-66 sind. Mit NH₂-UiO-66 als Katalysator wurde nach 24 h ein Umsatz an Benzylalkohol von 18.4 % erreicht. Wurde die Konzentration des 2-atp-Linkers auf die Hälfte reduziert – wie in NH₂-UiO-66, das 45 % 2-atp enthält, die übrigen 55 % werden vom bdc-Linker eingenommen –, sank der Umsatz des Benzylalkohols auf 11.7 %. Die drei Katalysatoren NH₂-UiO-66-F, NH₂-UiO-66-Cl und NH₂-UiO-66-Br erreichten unter den gleichen Bedingungen 53.9 %, 38.2 % und 43.4 % Umsatz an Benzylalkohol. Diese Versuche bestätigen eindeutig, dass der Ersatz des bdc-Linkers durch halogenierte Homologe (X-bdc, X = F, Cl, Br) zu einer vier- bis fünfachen Steigerung der photokatalytischen Aktivität in der Oxidation von Benzylalkohol im Vergleich zu NH₂-UiO-66 führt. Der Grund könnte sein, dass der halogenierte Linker das Superoxidradikal anion am Zr³⁺ stabilisiert und dadurch die Rekombinationsrate der photogenerierten Elektronen und Löcher vermindert. Ein anderer Grund für die erhöhte katalytische Aktivität könnte auch die bevorzugte Wechselwirkung der Halogengruppen mit Benzylalkoholmolekülen sein, die das Reaktionsgleichgewicht hin zum Benzaldehyd verschiebt.

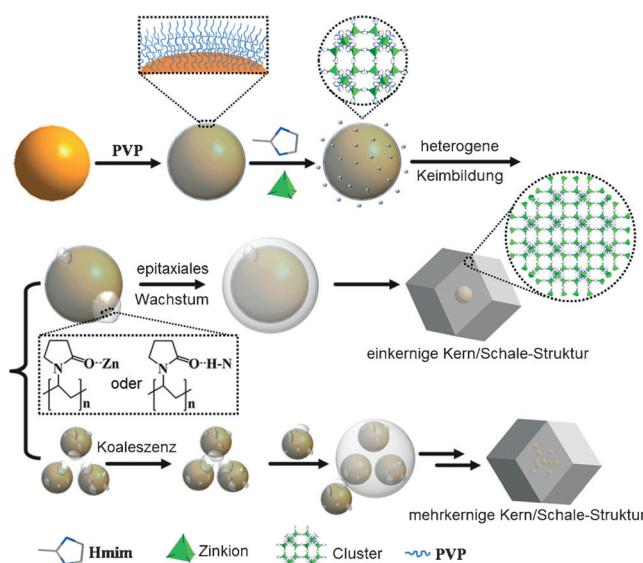


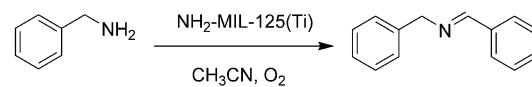
Abbildung 23. Syntheseverfahren zur Herstellung von ein- oder mehrkernigen Polyvinylpyrrolidon-stabilisierten Au-NPs, eingebettet in der Kristallstruktur von ZIF-8. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [138].

Verschiedene Au-haltige ZIF-8-MOFs (Au@ZIF-8), die sphärische oder stabförmige Au-NPs in einer ZIF-8-Matrix enthalten (Abbildung 23), wurden hergestellt und auf ihre photokatalytische Aktivität in der Oxidation von Benzylalkohol untersucht (Schema 14).^[138] TEM-Bilder zeigen, dass die Au@ZIF-8-Probe mit Kern-Schale-Struktur aus ZIF-8-Nanokristallen mit einem einzelnen Au-Kern (48 %) sowie mit Doppel- und Dreifachkernen (45 %) bestand, neben Au-freiem ZIF-8 (7 %). Die Größenverteilung der MOF-Komponente im Au@ZIF-8-Komposit reicht von 135–200 nm, und die Durchmesser der Au-NPs blieben bei der Herstellung des Kompositos unverändert.

Das Pulver-XRD-Spektrum von Au@ZIF-8 zeigte keinen Unterschied zu ZIF-8-143, während TEM-Aufnahmen deutlich erkennen ließen, dass die ZIF-8-Schale die Form eines thermodynamisch günstigen rhombischen Dodekaeders hat.^[143] Die photokatalytische Oxidation von Benzylalkohol wurde in CH₃CN in Gegenwart von ein- oder mehrkernigen Au@ZIF-8-Photokatalysatoren mit einer Xe-Lampe mit Cutoff-Filter ($\lambda > 400$ nm) untersucht. Einkern- und Mehrkern-Au@ZIF-8 zeigten 25.8 und bzw. 51.6 % Umsatz nach 24 h Bestrahlung bei einer Selektivität für Benzaldehyd von > 99 %. Dieser Unterschied im Umsatz verdeutlicht die günstigen Eigenschaften der Kombination von plasmonischer Lichtabsorption durch die Au-NPs mit mehrkernigen ZIF-8-Strukturen. Zum Vergleich führte Au-SiO₂ zu einem höheren Umsatz von 56.9 % unter den gleichen Reaktionsbedingungen. Dieser Befund kann dadurch erklärt werden, dass ZIF-8 die Diffusion des Benzylalkohols in die Poren, wo sich die Au-NPs befinden, beschränkt.

Die photokatalytische Aktivität von MIL-125(Ti) und M/MIL-125(Ti) (M = Au-, Pd- und Pt-NPs) wurde in der Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd untersucht.^[94] TEM-Aufnahmen zeigten, dass die Au-, Pd- und Pt-NPs auf dem MIL-125(Ti) homogen verteilt sind, bei mittleren Durchmessern der Au-, Pd- und Pt-NPs von 6, 3 bzw. 3 nm. MIL-125(Ti) bewirkte einen Umsatz von 18.9 % bei > 99 % Selektivität für Benzaldehyd. Unter gleichen Bedingungen ergaben Au/MIL-125(Ti), Pd/MIL-125(Ti) und Pt/MIL-125(Ti) Umsätze von 36 %, 32.7 % bzw. 26.4 % bei jeweils > 99 % Selektivität für Benzaldehyd. Diese Versuche belegen eindeutig den förderlichen Effekt der Metall-Nanopartikel für die photokatalytische Oxidation von Benzylalkohol.

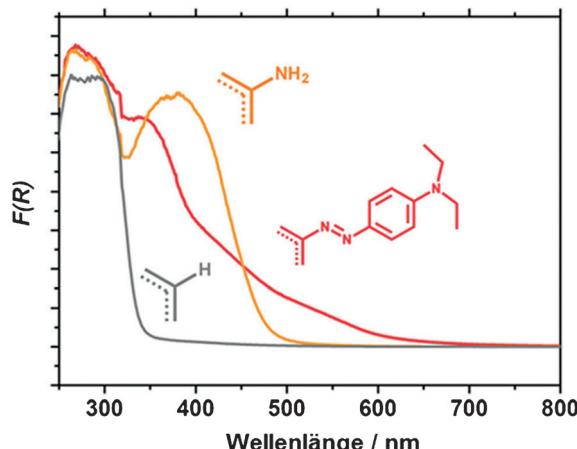
Kürzlich wurde das MOF NH₂-MIL-125(Ti) vorgestellt, das photokatalytische Aktivität in der aeroben Oxidation von Aminen zu Iminen unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht aufweist.^[139] Unter optimierten Reaktionsbedingungen ergab NH₂-MIL-125(Ti) 73 % Umsatz des Benzylamins bei 86 % Selektivität für N-Benzylidenbenzylamin (Schema 15). Weiterhin wurden mit diesem Photokatalysator unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht primäre und sekundäre Amine mit moderaten Umsätzen (53–73 %) und Selektivitäten (70–



Schema 15. Photokatalytische Oxidation von Benzylamin mit NH₂-MIL-125(Ti) unter aeroben Bedingungen.

94 %) zu den entsprechenden Iminen oxidiert. Benzaldoxim und Benzaldehyd fielen als Nebenprodukte dieser Reaktionen an. Kontrollexperimente ergaben, dass die Reaktion heterogen ist. Das Röntgenbeugungsmuster von NH₂-MIL-125(Ti) nach der photokatalytischen Reaktion war ähnlich wie das des frischen Katalysators. Der Katalysator konnte in drei Durchläufen wiederverwendet werden, ohne dass ein Rückgang der Aktivität festzustellen war.

NH₂-MIL-125(Ti) wurde postsynthetisch mit farbstoffartigen Molekülfragmenten funktionalisiert, um Methylrot-MIL-125(Ti) zu erhalten (Abbildung 24).^[140] Das resultie-



rende MR-MIL-125(Ti) wurde als Photokatalysator für die selektive Oxidation von Benzaldehyd unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht untersucht.^[140] Eine quantitative Analyse ergab, dass 26–30 % der Linker funktionalisiert sind. Dieser relativ niedrige Grad an Funktionalisierung ist in Anbetracht der Sperrigkeit der MR-Einheit nicht unerwartet. NH₂-MIL-125(Ti) zeigt zwei Absorptionsbanden bei 325 nm und 465 nm, die auf den elektronischen Übergang von den 2-atp²⁺Ti⁴⁺- auf die 2-atp²⁺Ti³⁺-Untereinheiten in der Gerüststruktur zurückzuführen sind,^[96,144] während MR-MIL-125(Ti) eine deutliche Rotverschiebung der Absorptionskante zeigt, die fast bis 700 nm reicht (Abbildung 24). Diese signifikante Verbesserung der Absorption von sichtbarem Licht kann durch das Vorhandensein der MR-Einheit erklärt werden. Diese relativ langwellige Absorption lässt darauf schließen, dass die meisten der modifizierten Linker die Azagruppe in der *trans*-Form enthalten, da die *cis*- und *trans*-Isomere des analogen, in starren Polymeren eingebetteten MR-Moleküls bei < 400 bzw. 565 nm absorbieren.^[145]

Die photokatalytische Aktivität von MR-MIL-125(Ti) wurde in der selektiven Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd in CH₃CN mit Licht > 400 nm untersucht. Sowohl NH₂-MIL-125 als auch MR-MIL-125 erwiesen sich als aktive Photokatalysatoren unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht, mit Benzaldehydbildungen von 77.6 nmol g⁻¹ min⁻¹ bzw. 86.7 nmol g⁻¹ min⁻¹. MR-MIL-125(Ti) wurde zweimal

ohne Aktivitätsverlust wiederverwendet. Zu beachten ist hier, dass Bulk-TiO₂ in einer ähnlichen Photooxidation aufgrund irreversibler Adsorption des Produkts deaktiviert wurde.^[146] Die verbesserte photokatalytische Aktivität des MR-MIL-125(Ti) im Vergleich zum Vorläufer-MOF wurde auf die höhere Lichtabsorption durch die ausgedehnte Konjugation des aromatischen MR-modifizierten Systems zurückgeführt. Die absolute Verstärkung der photokatalytischen Aktivität fällt jedoch niedriger aus als man erwarten könnte, was nahelegt, dass das System weiteren Optimierungen unterzogen werden könnte.

Mesoporöses HKUST-1, das mit amorphem TiO₂ dekoriert wurde, fungierte als Photokatalysator in der selektiven aeroben Oxidation von Alkoholen unter Bestrahlung mit Sonnenlicht (Schema 16).^[141] Verschiedene Mengen P123



Schema 16. Aerobe photokatalytische Oxidation von 4-Methylbenzylalkohol mit TiO₂-modifizierterem SHK.

wurden verwendet, um das optimale Tensid in der tensidunterstützten Synthese von HKUST-1 (SHK) zu ermitteln. Auch eine Kontrollprobe von HKUST-1 wurde in Abwesenheit des strukturdirezierenden P123 synthetisiert. Pulver-XRD-Spektren der mit und ohne P123 hergestellten Proben stimmten mit dem Spektrum von HKUST-1 überein.^[147] TEM-Aufnahmen zeigen, dass SHK aus geordneten mesoporösen Domänen des Vorstufen-MOF mit mikroporöser Struktur besteht (Abbildung 25). Die Oberfläche des SHK wurde durch schichtweise Abscheidung mit amorphem Ti-tandioxid belegt.^[148] Pulver-XRD-, IR- und SEM-Analysen bestätigen, dass die kristalline Natur und die Struktur des Vorstufen-MOF im Verlauf der TiO₂-Abscheidung intakt bleiben.

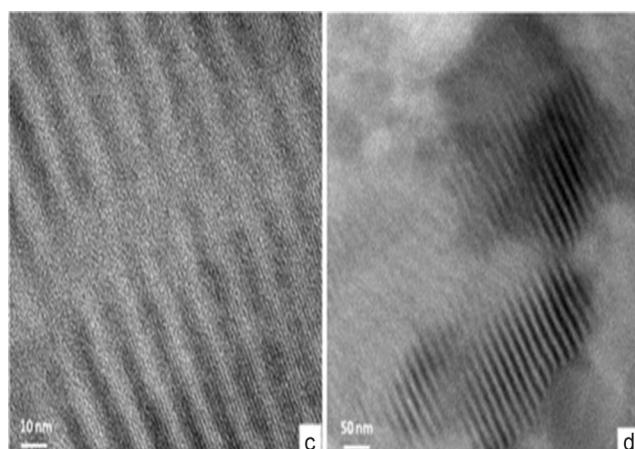


Abbildung 25. Zwei repräsentative TEM-Aufnahmen von TiO₂ auf SHK-Träger. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [141].

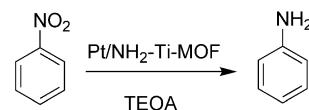
Die photokatalytische Aktivität dieser Nanokompositmaterialien wurde in der aeroben Oxidation von 4-Methylbenzylalkohol als Modellsubstrat in CH₃CN unter Bestrahlung mit Sonnenlicht bestimmt. Die Photokatalysatoren liefern bis zu 89 % 4-Methylbenzaldehyd mit hoher Selektivität (> 93 %).^[141] Ein Kontrollexperiment mit reinem HKUST-1 ergab keinerlei photokatalytische Aktivität nach 15 h Bestrahlung. Die photokatalytische Aktivität des TiO₂-modifizierten SHK resultiert weitgehend aus dessen einheitlicher Mesostruktur und setzt voraus, dass die Reaktion innerhalb der Poren der mesoporösen Struktur erfolgt. TiO₂-modifiziertes SHK erwies sich ebenfalls als aktiver Photokatalysator für die Oxidation von primären und sekundären Benzylalkoholen, die mit hohen Selektivitäten (93–99 %) und mittleren bis hohen Umsätzen (32–100 %) in die Carbonylverbindungen überführt wurden.^[141] Der zurückgewonnene Photokatalysator zeigte eine leicht verminderte Aktivität im Vergleich zum ursprünglichen Material. Obwohl die Herstellung von Ti@SHK einen wichtigen Fortschritt in der Entwicklung von Mehrkomponentenphotokatalysatoren darstellt, welche die Vorteile der MOFs (Porosität, große Oberfläche, Aktivität) mit denen konventioneller Halbleiter vereinen, existieren offensichtlich noch einige Einschränkungen, die zur Erzielung höherer Effizienzen überwunden werden müssen. Insbesondere ist allgemein bekannt, dass amorphes TiO₂ eine geringe Aktivität im Vergleich zur hochkristallinen Anatasphase hat, und es wäre lohnend, entsprechende Komposite mit hoher TiO₂-Kristallinität zu untersuchen.

Vor kurzem wurde der photokatalytisch aktive [Ru(bpy)₂(dcbpy)]²⁺-Komplex (dcbpy: 5,5'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin) durch postsynthetische Modifikation in ein UiO-67-MOF eingeführt, um UiO-67-[Ru(bpy)₃]_{0.1} mit ca. 10 % Ru-Beladung zu erhalten. Die photokatalytische Aktivität von UiO-67-[Ru(bpy)₃]_{0.1} wurde in der aeroben Oxidation von Arylboronsäuren zu den entsprechenden Phenolen unter Bestrahlung mit Nah-UV- und sichtbarem Licht untersucht.^[142] Bei optimierten Reaktionsbedingungen wurden in MeOH in einem photochemischen Reaktor ($\lambda = 365 \text{ nm}$) nach 24 h 81 % Ausbeute an Phenol erzielt. Allerdings war diese Ausbeute etwas niedriger als mit einem homogenen Katalysator, Ru(bpy)₃Cl₂, der 95 % Ausbeute erreichte. Unbehandeltes UiO-67-bpy_{0.25} ergab nur 22 % Umsatz unter UV-Bestrahlung nach 24 h. Es wurde nachgewiesen, dass Sauerstoff das Oxidationsmittel ist, da die Reaktion in inerter Atmosphäre nicht abließ. Der Katalysator wurde viermal wiederverwendet und zeigte eine leicht abnehmende Aktivität. Auslaugexperimente bewiesen, dass UiO-67-[Ru(bpy)₃]_{0.1} als heterogener Katalysator wirkt. Die ¹H-NMR-Spektren verwiesen auf ein geringes Auslaugen des Ruthenium-Komplexes aus dem MOF nach einem katalytischen Lauf. Weiterhin ergab die ICP-OES-Analyse ein Zr/Ru-Atomverhältnis von 1:0.106 im fünfmal wiederverwendeten UiO-67-[Ru(bpy)₃]_{0.1}, was rund 10 % niedriger ist als im frischen Katalysator (Zr/Ru 1:0.118).

11. Photoreduktion

Ein photokatalytischer Prozess, der eine Ladungstrennung verursacht, kann entweder Oxidation (durch die Reaktion mit positiven Elektronenlöchern) oder Reduktion (mit Leitungsbandelektronen) bewirken. Tatsächlich sollten beide Prozesse mit der gleichen Geschwindigkeit stattfinden, je nach Substrat wird sich aber nur eine der beiden Halbreaktionen, Oxidation oder Reduktion, ereignen. Im Rahmen dieses Aufsatzes sind wir vor allem an Reduktionen interessiert, da die Produktion von Solarbrennstoffen im Allgemeinen ein reduktiver Prozess ist. Wie in den vorigen Abschnitten diskutiert, handelt es sich bei der Erzeugung von H₂ aus H₂O und von CH₄, CO und HCO₂H aus CO₂ um Reduktionsreaktionen. Eine weitere photokatalytische Reduktion, die der aromatischen Nitrogruppe, wird im Folgenden vorgestellt.

Pt/NH₂-Ti-MOF wirkt als Photokatalysator in der Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (500 W Xe-Lampe) mit TEOA als Elektronendonator (Schema 17).^[193] Als Zwischenprodukt wurde



Schema 17. Photokatalytische Reduktion von Nitrobenzol mit Pt(1.5)/NH₂-Ti-MOF.

Nitrosobenzol nachgewiesen. Unter den optimierten Bedingungen zeigte Pt(1.5)/NH₂-Ti-MOF (3.3 μmol h⁻¹) eine höhere photokatalytische Aktivität als NH₂-Ti-MOF (2.3 μmol h⁻¹), was bedeutet, dass abgeschiedenes Pt auch in diesem System als Kokatalysator wirkt. Die Selektivitäten der Reaktion waren mit beiden Katalysatoren nahezu gleich und somit unabhängig von der Anwesenheit von Pt-Spezies. In einem Experiment ohne Lichteinstrahlung wurde keine Reaktion festgestellt. Auch mit Pt(1.5)/Ti-MOF oder einer physikalischen Mischung von Pt(1.5)/Ti-MOF und 2-atp fand keine Reaktion statt. Diese Kontrollexperimente belegen klar, dass die Kristallstruktur des NH₂-Ti-MOF, bestehend aus einem Koordinationsnetzwerk von Ti-Oxo-Clustern und 2-atp-Einheiten, für die photokatalytische Reaktion verantwortlich ist. Rezyklierungstests ergaben keinen signifikanten Verlust an photokatalytischer Aktivität nach vier Zyklen. Auch Pulver-XRD- und FT-IR-Messungen des viermal wiederverwendeten Pt(1.5)/NH₂-Ti-MOF-Photokatalysators zeigten keine nennenswerten Veränderungen.

12. Zusammenfassung und abschließende Bemerkungen

Die Verwendung von MOFs als Photokatalysatoren ist ein hochaktuelles Thema in der Photokatalyse. In diesem Zusammenhang zeichnen sich MOFs vor allem dadurch aus, dass sie relativ einfache Möglichkeiten bieten, mit dem organischen Linker eine gezielte Funktionalität einzuführen und das

Material an eine spezifische Anwendung anzupassen – eine Eigenschaft, über die TiO₂ und anorganische Halbleiter nicht ohne Weiteres verfügen. Wie wir gesehen haben, gibt es noch einen erheblichen Spielraum für die Nutzbarmachung von MOFs als Photokatalysatoren in der Synthese von Feinchemikalien, insbesondere für Oxidationen und Reduktionen. Bezuglich der photokatalytischen H₂-Produktion und CO₂-Reduktion zeigt sich klar, dass es viele mögliche Strategien für die Verbesserung der Effizienz der MOF-Photokatalysatoren gibt. Ein beträchtliches Hindernis ist, dass valide Vergleiche der photokatalytischen Aktivität verschiedener Materialien schwierig anzustellen sind. Mit Blick auf Tabelle 1 kann gefolgert werden, dass die höchste bisher berichtete H₂-Entwicklung 2–3.5 mmol beträgt, erzielt mit dem modifizierten UiO-66 und [Ln₂Cu₅(OH)₂(pydc)₆(H₂O)₈]·I₈. Die meisten Studien der CO₂-Photoreduktion wurden in Wasser oder Acetonitril durchgeführt, was zur Bildung von HCOO[−] führt. Hier sind die aktivsten Photokatalysatoren erneut modifiziertes UiO-66 sowie MIL-101(Fe) mit Werten von 13 µmol bis etwa 175 µmol. Zu beachten ist, dass in fast allen bisher beschriebenen Beispielen „sakrifielle“ Elektronendonoren eingesetzt wurden, um den Nachweis einer photokatalytischen Aktivität zu erbringen. Für die praktische Anwendung in der H₂-Erzeugung oder CO₂-Reduktion ist die Verwendung sakrifieller Reagenzien jedoch nicht möglich, stattdessen müssen Prozesse wie die Gesamtwasserspaltung oder die photokatalytische CO₂-Reduktion von H₂O verwendet werden, insbesondere mit natürlichem Sonnenlicht. In der Gesamtwasserspaltung sollten H₂ und O₂ (in entsprechender Stöchiometrie) nur durch Sonnenlicht und ohne Amine, Alkohole oder andere Additive erzeugt werden. Im Moment gibt es kaum Beispiele, die darauf verweisen, dass MOFs die photokatalytische Gesamtwasserspaltung fördern können.

Ähnlich muss die CO₂-Reduktion zu CH₄, CH₃OH, HCOO[−] oder CO mit H₂O als Elektronendonator durchgeführt werden, wie es bei der natürlichen Photosynthese geschieht, ohne die Verwendung von Aminen oder sakrifiellen Reagenzien. Auch diese fundamentale Reaktion wurde bisher nicht mit MOFs beschrieben. Das Ziel ist die Entwicklung von Materialien und Verfahren, welche die wirtschaftliche Produktion von Solarbrennstoffen ermöglichen. Ferner sollten MOFs auch für andere photokatalytische Reaktionen getestet werden, die für eine integrierte „Solarraffinerie“ von Interesse sein könnten, insbesondere für die photounterstützte Reduktion von CO₂ durch H₂, das elektrochemisch mit erneuerbaren Energien erzeugt wurde.

Wir sind noch sehr weit von diesem langfristigen Ziel entfernt, das einen Sprung in der photokatalytischen Aktivität von einer oder zwei Größenordnungen im Fall der H₂-Produktion und vier oder mehr Größenordnungen für die CO₂-Reduktion erfordern würde. Der aktuelle Stand der Forschung zeigt uns, dass MOFs zu den verheißungsvollsten Materialien gehören, denen man dies zutrauen darf.

Danksagung

Wir danken dem Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (CTQ-2015-69153-C2-1-R und Severo Ochoa), der

Generalidad Valenciana (Prometeo 2013-014) und dem European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013, 228.862) für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungen. A.D.M. dankt der University Grants Commission, Neu-Delhi, für ein Assistant Professorship im Rahmen des Faculty Recharge Programme und dem indischen Department of Science and Technology für die finanzielle Unterstützung durch das Fast Track-Projekt (SB/FT/CS-166/2013).

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5414–5445
Angew. Chem. **2016**, *128*, 5504–5535

- [1] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*, University Science Books, New York, **2010**.
- [2] E.-Z. M. Ebeid, *Photophysical and Laser Based Techniques in Chemistry, Biology, and Medicine*, BookSurge Publishing, Charleston, **2006**.
- [3] V. Ramamurthy, *Photochemistry in Confined Spaces*, VCH, New York, **1991**.
- [4] L. J. Johnston, P. De Mayo, S. K. Wong, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 20.
- [5] P. de Mayo, K. Okada, M. Rafalska, A. C. Weedon, G. S. K. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 820.
- [6] V. Ramamurthy, N. Turro, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, *21*, 239.
- [7] J. C. Scaiano, H. García, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 783.
- [8] V. Ramamurthy, D. R. Corbin, N. J. Turro, Z. Zhang, M. A. García Garibay, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 255.
- [9] A. Corma, H. García, *Chem. Commun.* **2004**, 1443.
- [10] V. Ramamurthy, D. F. Eaton, J. V. Caspar, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 299.
- [11] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- [12] A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
- [13] M. A. Nasalevich, M. van der Veen, F. Kapteijn, J. Gascon, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 4919.
- [14] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
- [15] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [16] M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841.
- [17] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269.
- [18] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [19] N. Bao, L. Shen, T. Takata, K. Domen, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 110.
- [20] H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 41; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 43.
- [21] M. Anpo, M. Takeuchi, *J. Catal.* **2003**, *216*, 505.
- [22] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2834.
- [23] S. C. Roy, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, *Acs Nano* **2010**, *4*, 1259.
- [24] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191.
- [25] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388.
- [26] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705.
- [27] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469.
- [28] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477.
- [29] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, *300*, 1127.

- [30] K. G. M. Laurier, F. Vermoortele, R. Ameloot, D. E. De Vos, J. Hofkens, M. B. J. Roeffaers, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14488–14491.
- [31] A. Corma, H. Garcia, F. X. Llabres i Xamena, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606.
- [32] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126.
- [33] S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276.
- [34] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781.
- [35] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, A. Corma, H. Garcia, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6344.
- [36] M. de Miguel, F. Ragon, T. Devic, C. Serre, P. Horcajada, H. Garcia, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 3651.
- [37] K. G. M. Laurier, E. Fron, P. Atienzar, K. Kennes, H. Garcia, M. Van der Auweraer, D. E. De Vos, J. Hofkens, M. B. J. Roeffaers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5044.
- [38] F. X. L. i. Xamena, A. Corma, H. Garcia, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 80.
- [39] T. Zhang, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5982.
- [40] C.-C. Wang, J.-R. Li, X.-L. Lv, Y.-Q. Zhang, G. Guo, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2831.
- [41] K. Meyer, M. Ranocchiai, J. A. van Bokhoven, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1923.
- [42] S. Wang, X. Wang, *Small* **2015**, *11*, 3097.
- [43] T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Sekino, T. Majima, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14055.
- [44] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373.
- [45] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10857.
- [46] Q. Liu, Y.-N. Li, H.-H. Zhang, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 620.
- [47] Y. Yamakoshi, N. Umezawa, A. Ryu, K. Arakane, N. Miyata, Y. Goda, T. Masumizu, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12803.
- [48] H. G. Baldovi, M. Krueger, H. Reinsch, M. Alvaro, N. Stock, H. Garcia, *J. Mater. Chem.* **2015**, *25*, 3607.
- [49] X.-L. Hu, C.-Y. Sun, C. Qin, X.-L. Wang, H.-N. Wang, E.-L. Zhou, W.-E. Li, Z.-M. Su, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3564.
- [50] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* **2001**, *293*, 269.
- [51] C. Burda, Y. B. Lou, X. B. Chen, A. C. S. Samia, J. Stout, J. L. Gole, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1049.
- [52] D. Panayotov, P. Kondratyuk, J. J. T. Yates, *Langmuir* **2004**, *20*, 3674.
- [53] M. Jin, X. T. Zhang, A. V. Emeline, Z. Y. Liu, D. A. Tryk, T. Murakami, A. Fujishima, *Chem. Commun.* **2006**, 4483.
- [54] S. Yanagida, A. Nakajima, T. Sasaki, Y. Kameshima, K. Okada, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3757.
- [55] Y. Hou, X. Y. Li, Q. D. Zhao, X. Quan, G. H. Chen, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 5098.
- [56] P. D. Tran, L. H. Wong, J. Barber, J. S. C. Loo, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5902.
- [57] H. Y. Yang, S. F. Yu, S. P. Lau, X. W. Zhang, D. D. Sun, G. Jun, *Small* **2009**, *5*, 2260.
- [58] W. J. Youngblood, S.-H. A. Lee, K. Maeda, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1966.
- [59] H. Hagiwara, T. Inoue, K. Kaneko, T. Ishihara, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12862.
- [60] J. Yano, V. Yachandra, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4175.
- [61] K. Watanabe, D. Menzel, N. Nilius, H.-J. Freund, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4301.
- [62] E. V. Chulkov, A. G. Borisov, J. P. Gauyacq, D. Sanchez-Portal, V. M. Silkin, V. P. Zhukov, P. M. Echenique, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4160.
- [63] M. E. Stewart, C. R. Anderton, L. B. Thompson, J. Maria, S. K. Gray, J. A. Rogers, R. G. Nuzzo, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 494.
- [64] K. Kneipp, H. Kneipp, J. Kneipp, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 443.
- [65] W. A. Murray, W. L. Barnes, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3771.
- [66] P. K. Jain, X. H. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1578.
- [67] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293.
- [68] X. B. Cao, L. Gu, L. J. Zhuge, W. J. Gao, W. C. Wang, S. F. Wu, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 896.
- [69] H. R. Moon, D.-W. Lim, M. P. Suh, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1807.
- [70] A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5262.
- [71] T. Ishida, M. Nagaoka, T. Akita, M. Haruta, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8456.
- [72] R. Ameloot, M. B. J. Roeffaers, G. De Cremer, F. Vermoortele, J. Hofkens, B. F. Sels, D. E. De Vos, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1788.
- [73] D. Bryce-Smith, A. Harriman, *Photochemistry* **1987**, *18*, 523.
- [74] J. de Wild, A. Meijerink, J. K. Rath, W. G. J. H. M. van Sark, R. E. I. Schropp, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4835.
- [75] P. S. Bassi, G. Gurudayal, L. H. Wong, J. Barber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11834.
- [76] Y. Horiuchi, T. Toyao, M. Takeuchi, M. Matsuoka, M. Anpo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 13243.
- [77] S. Wang, X. Wang, *Small* **2015**, *11*, 3097–3112.
- [78] M. Zhao, S. Ou, C.-D. Wu, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1199.
- [79] C. Zou, C.-D. Wu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3879.
- [80] C. Wang, K. E. deKrafft, W. Lin, J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 7211–7214.
- [81] A. Fateeva, P. A. Chater, C. P. Ireland, A. A. Tahir, Y. Z. Khimyak, P. V. Wiper, J. R. Darwent, M. J. Rosseinsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7440; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7558.
- [82] T. Zhou, Y. Du, A. Borgna, J. Hong, Y. Wang, J. Han, W. Zhang, R. Xu, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3229.
- [83] C. Gomes Silva, I. Luz, F. X. Llabres i Xamena, A. Corma, H. Garcia, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11133.
- [84] D. Sun, W. Liu, M. Qiu, Y. Zhang, Z. Li, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2056.
- [85] J. He, J. Wang, Y. Chen, J. Zhang, D. Duan, Y. Wang, Z. Yan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7063.
- [86] Y.-P. Yuan, L.-S. Yin, S.-W. Cao, G.-S. Xu, C.-H. Li, C. Xue, *Appl. Catal. B* **2015**, *168–169*, 572.
- [87] T. Toyao, M. Saito, S. Dohshi, K. Mochizuki, M. Iwata, H. Higashimura, Y. Horiuchi, M. Matsuoka, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6779.
- [88] J.-Q. Shen, Y. Zhang, Z.-M. Zhang, Y.-G. Li, Y.-Q. Gao, E.-B. Wang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6017.
- [89] K. E. deKrafft, C. Wang, W. Lin, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2014.
- [90] J. He, Z. Yan, J. Wang, J. Xie, L. Jiang, Y. Shi, F. Yuan, F. Yu, Y. Sun, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6761.
- [91] R. Lin, L. Shen, Z. Ren, W. Wu, Y. Tan, H. Fu, J. Zhang, L. Wu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8533.
- [92] Y. Horiuchi, T. Toyao, M. Saito, K. Mochizuki, M. Iwata, H. Higashimura, M. Anpo, M. Matsuoka, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20848–20853.
- [93] T. Toyao, M. Saito, Y. Horiuchi, K. Mochizuki, M. Iwata, H. Higashimura, M. Matsuoka, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 2092.
- [94] L. Shen, M. Luo, L. Huang, P. Feng, L. Wu, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1191.
- [95] M. A. Nasalevich, R. Becker, E. V. Ramos-Fernandez, S. Castellanos, S. L. Veber, M. V. Fedin, F. Kapteijn, J. N. H. Reek, J. I. van der Vlugt, J. Gascon, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 364.
- [96] Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3364; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3420.
- [97] D. Sun, W. Liu, Y. Fu, Z. Fang, F. Sun, X. Fu, Y. Zhang, Z. Li, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4780.
- [98] D. Sun, Y. Fu, W. Liu, L. Ye, D. Wang, L. Yang, X. Fu, Z. Li, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14279.
- [99] Y. Lee, S. Kim, J. K. Kang, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5735.

- [100] D. Wang, R. Huang, W. Liu, D. Sun, Z. Li, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 4254.
- [101] Y. Liu, Y. Yang, Q. Sun, Z. Wang, B. Huang, Y. Dai, X. Qin, X. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 7654–7658.
- [102] D. Sun, Y. Gao, J. Fu, X. Zeng, Z. Chen, Z. Li, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2645.
- [103] M. B. Chambers, X. Wang, N. Elgrishi, C. H. Hendon, A. Walsh, J. Bonnefoy, J. Canivet, E. A. Quadrelli, D. Farrusseng, C. Mellot-Draznieks, M. Fontecave, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 603–608.
- [104] R. Li, J. Hu, M. Deng, H. Wang, X. Wang, Y. Hu, H.-L. Jiang, J. Jiang, Q. Zhang, Y. Xie, Y. Xiong, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4783.
- [105] S. Wang, X. Wang, *Appl. Catal. B* **2015**, *162*, 494.
- [106] S. Wang, J. Lin, X. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14656.
- [107] Q. Liu, Z.-X. Low, L. Li, A. Razmjou, K. Wang, J. Yao, H. Wang, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11563.
- [108] D. Marsh, L. Mink, *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 1188.
- [109] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- [110] L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, C. Lamberti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1700.
- [111] A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri, H. Garcia, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12800.
- [112] C. G. Silva, A. Corma, H. García, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3141.
- [113] T. L. Thompson, J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4428.
- [114] N. V. Maksimchuk, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin, O. A. Khodeeva, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2943.
- [115] M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. X. Llabres i Xamena, H. Garcia, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5106.
- [116] Q. Li, B. Guo, J. Yu, J. Ran, B. Zhang, H. Yan, J. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10878.
- [117] N. Zhang, Y. Zhang, Y.-J. Xu, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5792.
- [118] M. Latorre-Sánchez, A. Primo, H. García, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11813; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12029.
- [119] S. Linley, Y. Liu, C. J. Ptacek, D. W. Blowes, F. X. Gu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 4658.
- [120] T.-F. Yeh, J. Cihlář, C.-Y. Chang, C. Cheng, H. Teng, *Mater. Today* **2013**, *16*, 78.
- [121] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 782.
- [122] S. Corrent, G. Cosa, J. C. Scaiano, M. S. Galletero, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 715.
- [123] B. Ma, F. Wen, H. Jiang, J. Yang, P. Ying, C. Li, *Catal. Lett.* **2010**, *134*, 78.
- [124] N. Bao, L. Shen, T. Takata, K. Domen, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 110.
- [125] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9987.
- [126] A. Corma, H. Garcia, *J. Catal.* **2013**, *308*, 168.
- [127] G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1957.
- [128] R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4436; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4512.
- [129] *The Porphyrins: Physical Chemistry, Part A, Bd. III* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 106.
- [130] P. Voyame, K. E. Toghill, M. A. Mendez, H. H. Girault, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10949.
- [131] A. Dhakshinamoorthy, S. Navalón, A. Corma, H. Garcia, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9217.
- [132] C. Montoro, E. García, S. Calero, M. A. Pérez-Fernández, A. L. López, E. Barea, J. A. R. Navarro, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10155.
- [133] S. V. Ley, A. Madin, in *Comprehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: M. T. Barry, F. Ian), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 251–289.
- [134] S. Higashimoto, N. Kitao, N. Yoshida, T. Sakura, M. Azuma, H. Ohue, Y. Sakata, *J. Catal.* **2009**, *266*, 279.
- [135] J. Long, S. Wang, Z. Ding, S. Wang, Y. Zhou, L. Huang, X. Wang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11656.
- [136] L. Shen, S. Liang, W. Wu, R. Liang, L. Wu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11473.
- [137] T. W. Goh, C. Xiao, R. V. Maligal-Ganesh, X. Li, W. Huang, *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *124*, 45.
- [138] L. Chen, Y. Peng, H. Wang, Z. Gu, C. Duan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8651.
- [139] D. Sun, L. Ye, Z. Li, *Appl. Catal. B* **2015**, *164*, 428.
- [140] M. A. Nasalevich, M. G. Goesten, T. J. Savenije, F. Kapteijn, J. Gascon, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10575.
- [141] S. Abedi, A. Morsali, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1398–1403.
- [142] X. Yu, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9880–9883.
- [143] P. Y. Moh, P. Cubillas, M. W. Anderson, M. P. Attfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13304.
- [144] J. Gascon, M. D. Hernandez-Alonso, A. R. Almeida, G. P. van Klink, F. Kapteijn, G. Mul, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 981.
- [145] G. J. Lee, D. Kim, M. Lee, *Appl. Opt.* **1995**, *34*, 138.
- [146] A. R. Almeida, M. Calatayud, F. Tielens, J. A. Moulijn, G. Mul, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14164.
- [147] S. S.-Y. Cui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- [148] S. Dai, W. Yan, M. Mahurin, S. H. Overbury, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1923–1925.

Eingegangen am 17. Juni 2015,
veränderte Fassung am 6. August 2015
Online veröffentlicht am 16. März 2016