

POSITIONSPAPIER

Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs)

**Temporärer ProcessNet-Arbeitskreis
„Metallorganische Gerüstverbindungen“**

IMPRESSUM

Autoren

S. Kaskel/Technische Universität Dresden
B. Böhringer/Blücher GmbH
J. Caro/Leibniz Universität Hannover
M. Fröba/Universität Hamburg
C. Göbbert/KSM Water GmbH
N. Klein/Fraunhofer IWS
M. Hartmann/Universität Erlangen-Nürnberg
S. Henninger/Fraunhofer ISE
S. Löbbecke/Fraunhofer ICT
E. Schieferstein/Fraunhofer UMSICHT
R. Staudt/Hochschule Offenburg
A. Lieb/Universität Magdeburg

Herausgeber

Temporärer ProcessNet-Arbeitskreis
„Metallorganische Gerüstverbindungen“

Verantwortlich im Sinne des Presserechts

DECHEMA e.V.
Dr. Silke Megelski
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt am Main

Erschienen im Oktober 2014

ISBN: 978-3-89746-163-5

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	2
2. Standort Deutschland und internationale Aktivitäten	3
3. Stand der Forschung	5
4. Herstellung von MOFs	8
5. Ausgewählte Anwendungsfelder	10
5.1 Stofftrennung/Separationstechniken	10
5.2 Energie	13
5.3 Katalyse	18
5.4 Analytik/Messtechnik - Sensorik	20
6. Roadmap	24
7. Lösungsvorschläge und Empfehlungen	25
Auflistung der Forschungsinstitute und Arbeitsgruppen in Deutschland	26

1. Einleitung

Metallorganische Gerüstverbindungen (engl. Metal-Organic Frameworks, MOFs) haben sich in den letzten Jahren als eine neue Klasse hochporöser Materialien etabliert. Sie zeichnen sich durch sehr hohe spezifische Oberflächen aus (bis 7.000 m²/g). Des Weiteren ist durch den modularen Aufbau aus anorganischen Knotenpunkten und organischen Bausteinen eine gezielte, anwendungsspezifische Einstellung von Porengröße sowie chemischer Beschaffenheit der Porenwände (Funktionalität) möglich (siehe Abbildung 1). In diesen herausragenden Eigenschaften übertreffen MOF-Substanzen traditionelle Adsorbentien wie Zeolithe und Aktivkohlen signifikant und sind prädestiniert für Anwendungen u.a. im Bereich der Gasspeicherung, für Trennverfahren, in der Katalyse sowie der Sensorik.

So zeigen ausgewählte MOFs im Vergleich zu herkömmlichen Aktivkohlen für den Atemschutz eine verbesserte Leistung für polare Schadstoffe. Auch im Bereich der Trennung verschiedenster Verbindungen (z.B. Olefine/Paraffine, chirale Verbindungen oder Edelgase) werden Vorteile im Vergleich zu den klassischen Zeolithen diskutiert, die durch die gezielte Funktionalisierung der organischen sowie anorganischen Bausteine ermöglicht werden.

Durch das DFG-Schwerpunktprogramm SPP 1362 (Metallorganische Gerüstverbindungen, www.metal-organic-

frameworks.de, 2008-2014 koordiniert von Prof. Kaskel (TU Dresden)) konnte Deutschland innerhalb weniger Jahre eine Spitzenposition in der MOF-Forschung erreichen. Aktuell werden 36 deutsche Gruppen gefördert, die in interdisziplinär aufgestellten Teams MOF-Materialien in unterschiedlichsten Funktionen evaluieren. Gleichzeitig zeigt sich in den letzten Jahren ein zunehmendes industrielles Interesse, MOFs in unterschiedlichen Anwendungsgebieten wie Gasreinigung, Trennprozesse, Wärmespeicherung und Katalyse einzusetzen. Aufgrund der eingeschränkten Verfügbarkeit und der noch wenig etablierten Formgebungsprozesse konnten MOFs bis heute aber keine gängigen Adsorbentien verdrängen.

Innerhalb der letzten zwei Dekaden gab es eine rasante Entwicklung in der MOF-Synthese und -Entwicklung. MOFs sind sehr vielseitige Materialien. Sie besitzen Eigenschaften, die in diversen Anwendungsbereichen, sowohl chemischer als auch physikalischer Natur, zum Einsatz kommen können. Die Möglichkeit der postsynthetischen Modifikation eröffnet zusätzliche Freiheitsgrade in der synthetischen Variabilität und folglich der Modularität von MOFs. Bis heute ist die Forschung auf dem Gebiet der MOFs überwiegend grundlagenorientiert. Dadurch sind die Verbindungen bezüglich ihrer strukturellen und charakteristischen physikochemischen Eigenschaften gut untersucht. In der Zukunft gilt es, die postulierten Potentiale in reale Anwendungen und Produkte zu überführen.

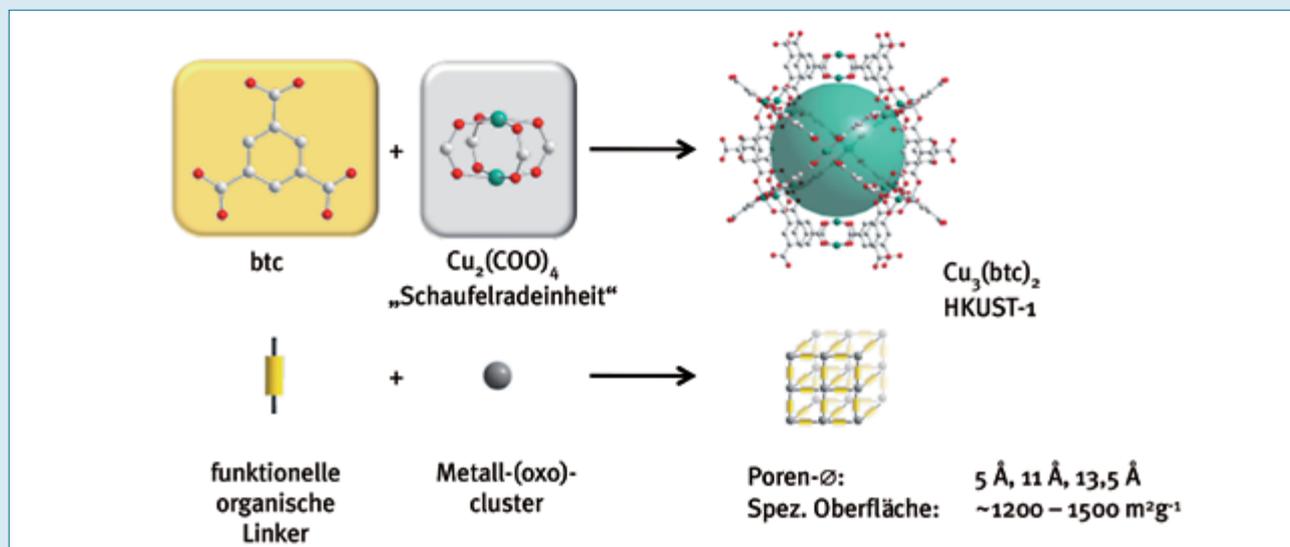


Abbildung 1: Aufbau von MOFs am Beispiel von $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ (btc = Benzentricarboxylat).

2. Standort Deutschland und internationale Aktivitäten

In Deutschland beschäftigen sich heute ca. 50 universitäre Einrichtungen mit der Entwicklung und Funktion neuer MOFs. Diese Entwicklung wurde 2008-2014 durch die Initiative der DFG gefördert. In Abbildung 2 sind die Standorte der MOF-Forschung in Deutschland verzeichnet. Eine alphabetische Auflistung aller Arbeitsgruppen ist im Anhang zu finden.

Im Mittelpunkt der universitären Forschung steht die strukturelle Charakterisierung neuer MOF-Materialien, der Nachweis grundlegender Funktionen in Trennverfahren und Sensorik, der Funktionalisierung von Oberflächen sowie der spektroskopischen Charakterisierung von Wechselwirkungsmechanismen kleiner Moleküle mit MOF-Oberflächen. Es ist davon auszugehen, dass allein in Deutschland in den letzten drei Jahren über 100 graduierte Wissenschaftler in diesem Themenfeld ausgebildet wurden.

In der angewandten Forschung wird das Thema von mehreren Fraunhofer-Instituten prominent vertreten (IWS Dresden, IKTS Dresden, ISE Freiburg, UMSICHT Oberhausen, IGB Stuttgart und ICT Pfinztal). Die Anwendungsschwerpunkte liegen in den Themenfeldern Energie, Stofftrennung, Sensorik, Messtechnik, Formgebung und skalierbare Synthesen.

Zusätzlich finden sich Schwerpunkte der deutschen MOF-Forschung an zahlreichen Universitätsstandorten. Neben Gruppen aus der anorganischen Chemie sind auch Gruppen im Bereich der physikalischen und technischen Chemie involviert. Ein besonderes Merkmal der MOF-Forschung in Deutschland ist die – vom Schwerpunkt SPP1362 geförderte – gute Vernetzung über Fach- und Universitätsgrenzen hinaus. In Europa gehen vergleichbar starke Impulse vor allem von einzelnen Gruppen an französischen, englischen, niederländischen und belgischen Universitäten aus, welche unterschiedliche Akzente in den Bereichen Katalyse, Life Science, Trennverfahren und Koordinationschemie setzen. In Spanien und Italien ist die MOF-Forschung stärker auf grundlegende koordinationschemische Fragestellungen fokussiert oder an prominente Gruppen z.B. aus der heterogenen Katalyse angebunden. In der Schweiz und Großbritannien beschäftigen sich Gruppen, die auch in der Zeolithchemie aktiv waren, mit der Synthese und Anwendung von porösen MOFs.

Repräsentative europäische MOF-Projekte wurden 2009-2013 gefördert (NanoMOF, Macademia). Generell ist zu erkennen, dass die Thematik eine breitere Durchdringung bei Gruppen findet, die Funktionen und Systemintegration der Materialien avisiert. Dies



Abbildung 2: Übersichtskarte der Standorte in Deutschland, an denen Forschung zu MOFs betrieben wird. Zur Verfügung gestellt von © stepmap.de

spiegelt sowohl die steigende Zahl an akademischen Publikationen sowie die stark expandierende Patentliteratur wider.

Auf industrieller Seite wurde die Thematik bereits sehr früh von der BASF aufgegriffen. Die Zusammenarbeit mit O. Yaghi (University of California, Berkeley, USA) führte zu einer großen Zahl von Patenten. Zudem wurde die großtechnische Synthese von MOFs als machbar eingestuft. Eine erfolgreiche Vermarktung durch die BASF ist bis heute nicht publik, der Geschäftsbereich wurde mit dem Schwerpunkt Gasspeicherung für mobile Anwendungen in die USA verlagert. Aus Patentrecherchen ist ersichtlich, dass sich in den USA zahlreiche größere Firmen mit der Anwendung von MOFs befassen (Exxon Mobil, DuPont, 3M, etc.). Die Applikationen reichen dabei von der Gasreinigung bis zu Gummiadditiven.

In Europa wird die Entwicklung insbesondere von Spezialchemikalienherstellern (z.B. Merck, STRENGTH, TCI), Ad-

sorbentienherstellern (z.B. Johnson Matthey) und Anwendern von Adsorbentien (z.B. Linde, SIAD) verfolgt. Etwa zehn MOFs sind heute kommerziell verfügbar. Einige Spezialanbieter im universitären Umfeld (z.B. Materials Center Dresden) bieten eine größere Bandbreite von MOFs für Forschungszwecke an. Seit 2010 ist zudem in Europa und USA eine steigende Zahl von Start-ups zu verzeichnen (MOF Technologies, ENOVEX, Framergy, NuMat).

Die Stärke des F&E-Standortes Deutschland besteht folglich in der engen Verzahnung von zahlreichen Forschungsinstituten der angewandten und Grundlagenforschung, Universitäten und Unternehmen, welche zielgerichtet und spezifisch das wirtschaftliche Potenzial von MOFs erforschen. Demgegenüber ist die MOF-Forschung in anderen Ländern eher clusterartig konzentriert und wenig auf Kooperationen zwischen Industrie und Forschung ausgerichtet. Zudem existieren in Deutschland innovative KMUs in den Märkten Umwelt- und Energietechnik, die profitable Anwendungen neuer Materialien erschließen.

3. Stand der Forschung

Seit den Pionierarbeiten von Gérard Férey, Susumu Kitagawa, Omar Yaghi und anderen wurde eine Vielzahl an unterschiedlichsten MOF-Materialien entwickelt, deren Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten weit über die klassischer Adsorbentien hinausgehen. Nicht zuletzt aufgrund der großen Variationsmöglichkeiten von metallischen Clustern und organischen Brückenmolekülen steigt die Anzahl an publizierten MOF-Substanzen seit Jahren unvermindert. Dabei ist die Synthese und Erforschung der metallorganischen Gerüstverbindungen bislang zum Großteil im universitären Bereich angesiedelt.

Den vornehmlich akademischen Arbeiten ist gemein, dass der Syntheseaufwand für MOFs i.d.R. sehr hoch ist und die generierten Substanzmengen typischerweise sehr gering sind. Fragen zur Aufskalierung von MOF-Synthesen, zur reaktions- und verfahrenstechnischen Optimierung sowohl der MOF-Synthesen selbst als auch des zugehörigen Downstream-Processing sowie drängende Fragen zur wirtschaftlichen Herstellung von MOFs und deren Integration in ein industrielles Umfeld blieben bislang weitestgehend unbeachtet. Die Beantwortung dieser Fragen ist jedoch eine zwingende Voraussetzung, um metallorganische Gerüstverbindungen für die Herstellung von neuen, MOF-basierten Produkten nachhaltig und kostengünstig verfügbar zu machen. Nur so kann die MOF-Forschung von den akademischen Grundlagen zu erfolgreichen Anwendungen und Produkten weiterentwickelt werden. Der kommerzielle Zugang zu MOFs und ihre mengenmäßige Verfügbarkeit stellen somit gegenwärtig die entscheidenden Engpässe für die weitere Anwendungserprobung dieser vielversprechenden Substanzklasse dar.

Das Hauptaugenmerk einer Vielzahl an Publikationen im Bereich der technischen Anwendungen und deren potenzieller Vermarktung von MOFs richtet sich dabei auf die Anwendungsfelder Trennprozesse (Membrantechnologie), Energie, Mobilität, Katalyse und Sensorik.

Als nanoporöse Materialien können MOFs - analog zu den Zeolithen - in der Form von geträgerten Membranen oder auch Mixed-Matrix-Membranen in Trennprozessen wie der Druckwechseladsorption eingesetzt werden. Dabei können funktionelle Wechselwirkungen zwischen dem MOF und einem jeweiligen Adsorptiv auf molekularer Ebene maßgeschneidert werden. Sowohl frei zugängliche

Metall-/Metalloxidzentren als auch Substituenten an den Linkermolekülen können spezifische Adsorptionswechselwirkungen mit Gemischbestandteilen bewirken. Im Unterschied zu diesen funktionsbestimmenden Atomen und funktionellen Gruppen der MOFs sind die Gitter-Atome Si, Al, P der Zeolithe durch große Sauerstoff-Ionen abgeschirmt. Im Fall der Zeolithe besteht ggf. die Möglichkeit des Kationenaustausches und damit eine Option, spezifische adsorptive Wechselwirkungen herbeizuführen.

Trotz des hohen Potenzials für MOFs in diversen Trennprozessen gibt es noch entscheidende Herausforderungen, um einen industriellen Einsatz zu realisieren. Die Stabilität gegenüber feuchter, basischer oder saurer Atmosphäre wird in vielen Prozessen verlangt. Des Weiteren sind die Produktion im kg-Maßstab als auch die Formgebung zu Extrudaten/Pellets oder Halbzeugen eine essentielle Voraussetzung, um den Erfolg des industriellen Einsatzes dieser Materialien zu gewährleisten.

Die Speicherung von Energie gewinnt zunehmend an Bedeutung für die zukünftige Energieversorgung Deutschlands. Ungefähr 75 % der in Deutschland verbrauchten Energie wird zu Heizzwecken benötigt. Nur mit neuen Speichertechnologien ist die Umsetzung der Energiewende möglich, anders ist eine zuverlässige Energieversorgung auf Basis kurzfristig und saisonal schwankender Versorgungsleistung nicht zu gewährleisten. Hierzu sind nicht nur Stromspeicher, sondern auch Entwicklungen von Wärme- und stofflichen Speichern erforderlich.

Metallorganische Gerüstverbindungen bieten mit ihrer enormen Porosität und ihren unerreichten inneren Oberflächen ein hohes Potenzial für den Einsatz als Sorptionswärmespeicher oder Sorptionswärmepumpe mit Wasser als Adsorptiv oder für die Verwendung als mobile stoffliche Speicher für verschiedene Gase, wie z.B. Erdgas (Adsorbed Natural Gas, ANG). Hierbei stellt die sorptive Speicherung durch die geringeren erforderlichen Drücke einen deutlichen Vorteil gegenüber der Anwendung von komprimiertem Erdgas dar. So könnten einerseits die erforderlichen Apparaturen und Speichergeräte leichter und damit kostengünstiger konzipiert werden, vor allem aber der zur Kompression des Erdgases erforderliche Energiebedarf deutlich geringer ausfallen. Die technischen Herausforderungen an ANG-Systeme bestehen zum einen in

der Entwicklung von wirtschaftlich herstellbaren Adsorbentien mit hoher Adsorptionskapazität und zum anderen im Wärmemanagement der sorptiven Systeme. Für beide beschriebenen Anwendungsgebiete sind bezüglich der MOFs noch viele Fragestellungen hinsichtlich der Stabilität, der Kinetik und der Kapazität offen.

In jüngerer Zeit hat sich die heterogene Katalyse an MOFs zu einem wichtigen und dynamischen Forschungsgebiet entwickelt. Vorteile von MOFs beim Einsatz als feste Katalysatoren sind insbesondere das durch die Kristallstruktur streng definierte Porensystem mit z.T. höherer Zugänglichkeit als bei konventionellen Zeolithen, die hoch disperse Verteilung katalytisch aktiver Zentren über das Feststoffgerüst sowie die durch die Methoden der mole-

kularen Koordinationschemie einstellbaren Eigenschaften der katalytischen Zentren. Dadurch rückt auch die Umsetzung biomimetischer Ansätze beim Design von MOF-Katalysatoren in greifbare Nähe.

Motivation für weitere Entwicklungen ist die Aussicht, die Vorteile der konventionellen heterogenen Katalyse an porösen Feststoffen mit denen der molekularen Komplexkatalyse in einem Materialsystem zu verknüpfen.

MOFs sind insbesondere aufgrund ihrer maßgeschneiderten Porengröße und der Präsenz von Metallen mit offen zugänglichen Zentren ideale Materialien für die selektive Aufnahme kleiner Moleküle. Die Aufnahme von NO beispielsweise spielt für medizinische Anwendun-

Tabelle 1: Überblick möglicher Anwendungsbereiche und korrelierende Eigenschaften von MOFs

Themenfeld	Anwendungsbereiche	Korrelierende MOF-Eigenschaften
Energie und Mobilität	<ul style="list-style-type: none"> » Physikalische Gasspeicherung (z.B. Erdgas) » Latentwärmespeicher / Wärmepumpen 	<ul style="list-style-type: none"> » hohe spezifische Oberflächen und Porenvolumina » organische Modifikation/ Funktionalisierung zur Einstellung optimaler Adsorptionswechselwirkungen
Stofftrennung	<ul style="list-style-type: none"> » Trennverfahren (CO₂, Klimagase) » Gasreinigung » Luftreinhaltung » Chromatographie 	<ul style="list-style-type: none"> » Gitterflexibilität » Modifikation/ Funktionalisierung der organischen Linker zur Einstellung optimaler Adsorptionswechselwirkungen » Porenweiteneinstellung durch Linkerdesign » postsynthetische Hydrophobisierung/Hydrophilierung möglich
Katalyse	<ul style="list-style-type: none"> » Wirkstoffsynthese » Effektchemikalien » Photokatalyse » enantioselektive Katalyse » heterogene Molekularkatalysatoren 	<ul style="list-style-type: none"> » definierte Porensysteme mit hoher Zugänglichkeit » hoch disperse Verteilung katalytisch aktiver Zentren über das Feststoffgerüst » einstellbare Eigenschaften der katalytischen Zentren
Sensorik	<ul style="list-style-type: none"> » Schwellenwertsensorik » Optische Sensorik » Gebäudemanagement » Raumluftqualität 	<ul style="list-style-type: none"> » strukturelle Flexibilität, flexibles Netzwerk » Änderung der visuellen Farbgebung/lumineszenten Eigenschaften durch Analyt » Änderung optischer Konstanten (z.B. Brechungsindex) » effektives Aufnehmen und Anreichern von Analytmolekülen in höheren Konzentrationen

gen eine Rolle. Ebenso werden MOFs für Drug-Delivery-Anwendungen diskutiert. Da mit der Aufnahme kleiner Moleküle Eigenschaftsänderungen einhergehen, stehen hier Applikationen in der Sensorik im Mittelpunkt. Bemerkenswert ist, dass bereits bei sehr geringen Konzentrationen polarer Moleküle diese selektiv in MOFs aufgenommen werden. Dieses Merkmal kann zur Anwendung in Luftfiltrationsprozessen, z.B. bei der Dekontamination von Raumluft, genutzt werden.

4. Herstellung von MOFs

Der aktuell sehr eingeschränkte, durch die geringe mengenmäßige Verfügbarkeit bedingte, kommerzielle Zugang zu MOFs stellt derzeit noch einen entscheidenden Engpass für die weitere Anwendungserprobung dieser vielversprechenden Substanzklasse dar.

Die gegenwärtige Herausforderung, MOFs kostengünstig mit hohen Ausbeuten und insbesondere Raum/Zeit-Ausbeuten herstellen zu können, umfasst eine Vielzahl von Faktoren. Kostentreiber sind nicht selten die teuren Linker-Bausteine, der Einsatz von Lösungsmitteln in extrem hohen Überschüssen, z.T. lange Reaktionszeiten oder der hohe Trenn- und Reinigungsaufwand. Synthesen, die hohe Überschüsse an einzelnen Reaktanden oder Lösungsmitteln erfordern, werden fernab einer atomeffizienten Reaktionsführung prozessiert und führen zu entsprechendem Mehraufwand und Kosten bei der Aufarbeitung, Rückführung oder Entsorgung. Im industriellen Umfeld treffen solche MOF-Syntheseverfahren auf wenig Akzeptanz und müssen sich zudem einer kritischen Analyse im Hinblick auf Betriebssicherheit und Zulassungsfragen (z.B. REACH) stellen.

Die zukünftige MOF-Forschung wird den Weg von den akademischen Grundlagen zur anwendungsnahen Produktentwicklung einschlagen müssen. Eine wichtige Voraussetzung ist, die Verfügbarkeit von MOFs für die Exploration von Anwendungen und die Realisierung von MOF-Produkten zu verbessern. Zudem sollten permanente Mechanismen der Informationsbereitstellung entwickelt werden, welche einschlägige MOF-Nutzerdaten auch einer fachfremden industrieorientierten Nutzergemeinde

zugänglich machen. Die Herstellung von MOFs, die sowohl die Synthese als auch das Downstream-Processing umfasst, muss für die Integration in ein industrielles Umfeld sowohl reaktions- und verfahrenstechnisch als auch ökonomisch fortentwickelt werden. Eine zentrale Rolle spielen Synthesekapazitäten, Ausbeuten, Rohstoff- und Energiekosten, Sicherheit und Ökobilanz. Zudem müssen Herstellungsstrategien entwickelt werden, die eine möglichst flexible Bereitstellung von MOFs im technischen Maßstab ermöglichen. Methodische Ansätze wie z.B. die gezielte Post-Funktionalisierung ausgewählter MOF-Strukturen oder die Verwendung von sogenannten Linker-Pools zeigen erste Erfolge. Die Synthese einer Vielzahl von unterschiedlichen MOF-Funktionalitäten auf Basis einer MOF-Grundstruktur soll so ermöglicht werden. Aber auch auf verfahrenstechnischer Seite sind Weiterentwicklungen gefordert, die eine Aufskalierung unter Erzielung hoher Raum/Zeit-Ausbeuten ermöglichen. Neue Reaktor-konzepte, kontinuierliche Prozessführungen, lösungsmittelfreie Synthesen oder innovative Trennverfahren sind erste Beispiele für entsprechende Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet, die es fortzuführen und auszubauen gilt.

Für die Entwicklung von MOF-basierten Produkten sind nicht nur Techniken und Verfahren zur Synthese der MOFs von zentraler Bedeutung, sondern gleichermaßen auch Techniken und Verfahren zu deren Weiterverarbeitung und Formgebung. Der Einsatz von MOFs in Produkten wie z.B. Trenn- oder Gasspeichersystemen erfordert, die aus der Synthese anfallenden Primärprodukte mit Partikelgrößen typischerweise im sub-Millimeter-Bereich in ent-



Abbildung 3: MOF-Monolithe (Wabenstruktur) (links: HKUST-1, Mitte: Fe(btc)) und MOF-Kugeln (rechts: Fe(btc)).^{1,2,3}

1 Kuesgens, Pia; Zgaverdea, Alina; Fritz, Hans-Gerhard; Siegle, Sven; Kaskel, Stefan: "Metal-Organic Frameworks in monolithic structures", Journal of the American Ceramic Society (2010), 93(9), 2476-2479.

2 Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS, www.ikts.fraunhofer.de

3 Materials Center, http://www.chm.tu-dresden.de/ac1/materials_center/index.shtml

sprechende makroskopische Formkörper und Halbzeuge zu überführen. Formgebungstechniken müssen so angepasst werden, dass sie MOFs in Form von Granulaten, Extrudaten, Schäumen, Folien, Schichten, usw. verarbeiten können. Dabei gilt es je nach Anwendungsfall nicht nur MOFs in unterschiedliche Matrixmaterialien (Kunststoffe, Keramiken, Metalle ...) einzuarbeiten, sondern auch die mechanische, thermische und chemische Stabilität der MOFs zu berücksichtigen. Ein wichtiger Entwicklungsbedarf besteht außerdem darin, die typischen MOF-Charakteristika (spezifische Oberfläche und Porosität) bei der Verarbeitung und Formgebung weitestgehend zu erhalten und den externen Zugang zu den MOF-Strukturen innerhalb einer Werkstoffmatrix zu bewahren. Hierbei muss häufig technologisches Neuland betreten werden. So stellt beispielsweise die Entwicklung von Halbzeugen unter Nutzung pulvertechnologischer Formgebungsverfahren zum einen wegen der hohen spezifischen Oberflächen der MOFs eine große Herausforderung dar. Zum anderen enthalten MOFs in Form der Linker signifikante organische Anteile, so dass z.B. klassische Entbinderungsverfahren nicht eingesetzt werden können, da sie zum Zusammenbruch der Porenstruktur führen würden. Deshalb müssen spezielle Formgebungshilfsmittel und Binder ausgewählt, entwickelt und angepasst werden. Auch wenn es erste vielversprechende Beispiele von MOF-Granulaten, MOF-Extrudaten oder MOF-Gefrierschäumen gibt (Abbildung 3), fällt der optimierten Material- und Verfahrensauslegung bei der MOF-Verarbeitung und -Formgebung zukünftig eine wichtige Rolle zu.

5. Ausgewählte Anwendungsfelder

5.1 Stofftrennung/Separationstechniken

Als nanoporöse Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche können MOFs analog den Zeolithen, Aktivkohlen, porösen Aluminiumoxiden etc. in Trennprozessen wie folgt eingesetzt werden:

- Druck-/Temperaturwechseladsorption
- Permeation: geträgerte Membranen
- Permeation: Mixed Matrix Membranen.

Das größte Potenzial von MOFs in der Stofftrennung wird dabei nicht in ihrer Funktion als Molekularsieb gesehen, sondern als Adsorbens mit hoher spezifischer innerer Oberfläche. Die adsorptive Wechselwirkung kann durch Linker-Modifikation oder zugängliche Metallzentren relativ einfach an das Trennproblem angepasst werden. Die adsorptive Stofftrennung ist in der Regel thermodynamisch über die adsorptive Wechselwirkung kontrolliert. Die permeative Stofftrennung basiert eher auf dem Zusammenspiel von Adsorption und Diffusion. Bislang werden zwar noch keine MOFs in der adsorptiven oder permeativen Stofftrennung eingesetzt, das Einsatzpotenzial wird gleichzeitig aber hoch und dementsprechend vielversprechend eingeschätzt.

Es können relativ leicht adsorptive Wechselwirkungen zwischen MOFs, als maßgeschneiderte nanoporöse Adsorbentien, und einem jeweiligen Adsorptiv eingestellt werden. Sowohl frei zugängliche Metall-/Metalloxidzentren (wie z.B. Co, Ni, Zn, Mg, Mn im Fall des MOF-74) als auch Substituenten an den Linkermolekülen (-NH₂, -OH) können spezifische Adsorptionswechselwirkungen mit Gemischbestandteilen bewirken. MOFs besitzen gegenüber Zeolithen den Vorteil einer höheren adsorbierten Stoffmenge pro Masse MOF. Dahingegen unterscheiden sich MOFs von den anderen Adsorbentien (Aktivkohlen, Zeolithe) kaum in der Kennzahl „adsorbierte Stoffmenge pro Volumen Adsorbens“. Während Zeolithe aufgrund ihrer festen kovalenten Bindungen einen relativ fixen Porendurchmesser besitzen (Molekularsiebe), zeigen einige MOFs den Effekt der Gitterflexibilität. Diese sind somit im strengen Sinne keine Molekularsiebe. Bei hinreichend

langer Kontaktzeit werden auch Moleküle mit einem deutlich größeren kritischen Durchmesser als der Porendurchmesser adsorbiert. So adsorbiert z.B. ZIF-8 (Zink-Methylimidazol) mit einem Rietveld-Porendurchmesser von 3,4 Å Benzol mit einem Moleküldurchmesser von 5,5 Å. Selbst die noch größeren Moleküle Xylol und Mesitylen werden durch ZIF-8 adsorbiert.⁴ Neben der Gitterflexibilität (unscharfe Porenweite durch thermische Vibrationen) zeigen ausgewählte MOFs das sogenannte „gate opening“. Sie öffnen nur für einzelne Moleküle ihre Poren, wobei eine Strukturänderung eintritt. Ob „gate opening MOFs“ für Trennprozesse vor- oder nachteilig sind, ist noch umstritten.

Von den heute bekannten MOFs erfüllt nur ein kleiner Teil die Anforderungen an Materialien für technische Separationsprozesse und bisher ist keine technische Nutzung von MOFs in der Separation bekannt. Ein wesentlicher Grund hierfür ist die sehr unterschiedliche Stabilität von MOFs (Imidazol-haltige ZIFs sind z.B. wesentlich stabiler als Carboxylat-haltige MOFs). Deshalb sind verstärkte Anstrengungen zur anwendungsbezogenen Entwicklung neuer bzw. zur Modifikation bekannter MOFs notwendig, um das Potenzial dieser Materialklasse zukünftig nutzen zu können. Im Vergleich hierzu sind ca. 200 Zeolithstrukturen bekannt und davon werden etwa ein Dutzend in Adsorption und Katalyse genutzt. Auch bei den Zeolithen hat es viele Jahre gedauert, bis es zu den ersten industriellen Anwendungen kam.

Die Schwierigkeiten bei der Entwicklung geträgerter Zeolithmembranen (dünne Zeolithschicht auf einem porösen Keramik- oder Metallträger) werden auch im Fall geträgerter MOF-Membranen auftreten, unabhängig davon, ob planare oder tubuläre Geometrien als Träger eingesetzt werden (Abbildung 4). Eine innovative Lösung bietet die sogenannte Mixed Matrix Membran. Die Leistungsfähigkeit üblicher Polymermembranen kann durch Zumischen von (nanoskaligem) MOF-Pulver enorm gesteigert werden. Aufgrund ihres überwiegend organischen Charakters lassen sich MOF-Pulver leicht in organische Matrizen einbringen und durch klassische Verarbeitungstechnologien (Foliengießen, Hohlfaserspinnen) zu Membranen verarbeiten. Beispielsweise konnte durch Zumischen von

⁴ Ke Zhang, Ryan P. Lively, Chen Zhang, Ronald R. Chance, William J. Koros, David S. Sholl, and Sankar Nair, Exploring the Framework Hydrophobicity and Flexibility of ZIF-8: From Biofuel Recovery to Hydrocarbon Separations, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4 (21), 3618–3622

ZIF-8-Pulver zu einem Standardpolymer (50 Masse%) die Leistungsfähigkeit der Membran in der Propylen/Propan-Trennung drastisch verbessert werden, indem sich sowohl der Propylen-Fluss als auch die Propylenelektivität verdoppeln ließ!⁵ Im Fall der rein anorganischen Zeolithe führten die Versuche zur Synthese von Mixed Matrix Membranen kaum zu nennenswerten Erfolgen – auch nicht im Fall der organischen Funktionalisierung der Zeolithpulver (z.B. Methylieren). Zunehmend gelingt es, MOF-Strukturen zu delaminieren oder MOFs direkt als Schicht zu synthetisieren und diese Schichten orientiert in Polymerfilme als Mixed Matrix Membran einzubauen (siehe Abbildung 4). Diese Membranen sind höchst effektiv, wenn die abzutrennende Komponente durch die parallelen MOF-Schichten permeieren kann und die, im Retentat zu verbleibende, Komponente den längeren Permeationsweg um die eingebauten Schichtstapel herum nehmen muss.

Die Kosten der Ausgangsstoffe einer MOF-Synthese sind teurer als die einer Zeolithsynthese. Prinzipiell lässt sich aber die MOF-Synthese kostengünstiger gestalten. Zeolithe werden häufig mit Templaten (strukturdirigierende Moleküle, structure directing agents SDA) hergestellt, die in der Zeolithstruktur bei der Synthese irreversibel eingekapselt werden und durch thermisches Verbrennen bei $\vartheta > 450\text{ °C}$ zerstört werden müssen, also verloren gehen. Im Unterschied hierzu können MOFs durch Evakuieren

bei 150 °C im Vakuum schonend von Lösungsmittelmolekülen befreit werden. Diese Art der Aktivierung erlaubt es, MOF-Schichten auch auf einfach handhabbaren und kostengünstigen polymeren Trägern aufzubringen, um Trennmembranen herzustellen. Bei der thermischen Behandlung der Zeolithe bei Temperaturen $> 450\text{ °C}$ kann die Zeolith-Struktur Schaden nehmen. Die notwendige thermische Behandlung verbietet bei den Zeolithen auch eine organische Modifikation/Funktionalisierung zur Einstellung optimaler Adsorptionswechselwirkungen. Deshalb besitzen hier die MOFs einen entscheidenden Vorteil.

Herausforderungen und Risiken für einen industriellen Einsatz von MOFs für die Separation werden insbesondere auf folgenden Gebieten gesehen:

- » Langzeitstabilität in realen technischen Trennprozessen, Stabilität in feuchter Atmosphäre (Abgase enthalten z.B. 15 vol.% Wasserdampf), in neutralem, basischem oder saurem Wasser, in organischen Lösungsmitteln
- » Produktion größerer Mengen zu einem konkurrenzfähigen Preis (Preis-Leistungs-Verhältnis), eine Adsorberkolonne enthält z.B. mehrere 100 kg. Letztendlich wird die Ökonomie entscheiden, wie groß die technisch einsetzbare MOF-Bibliothek sein wird. Es gibt genügend Beispiele für MOFs, die aus preisgünstigen

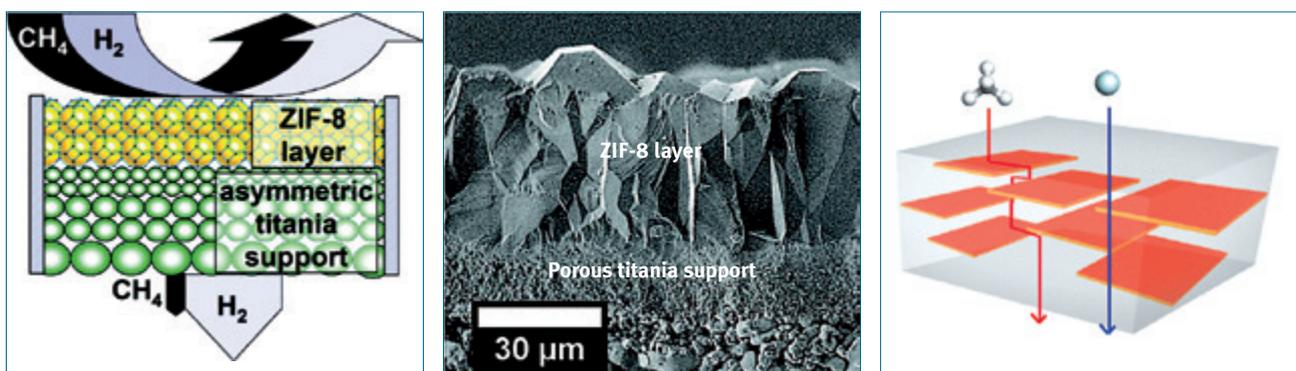


Abbildung 4: Geträgerte ZIF-8-Membran zur Gastrennung auf einer asymmetrischen Titandioxid-Trägerstruktur (FH IKTS Dresden/Hermsdorf). Durch Mikrowellenheizen und Einsatz von Kristallkeimen konnte die Schichtdicke der ZIF-8-Membran auf $1\text{ }\mu\text{m}$ verringert werden. Rechts: Schematische Darstellung einer Mixed Matrix Membran mit orientiert eingebauten (z.B. durch Doctor Blading) 2D-MOF-Lamellen.⁶

⁵ Chen Zhang, Kuang Zhang, Liren Xu, Ying Labreche, Brian Kraftschik, and William J. Koros, Highly Scalable ZIF-Based Mixed-Matrix Hollow Fiber Membranes for Advanced Hydrocarbon Separations, *J. Membr. Sci.* 389 (2012) 34

⁶ Helge Bux, Fangyi Liang, Yanshuo Li, Janosch Cravillon, Michael Wiebcke and Jürgen Caro, Zeolitic Imidazo-late Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131 (44), 16000–16001; Yan-Shuo Li, Fang-Yi Liang, Helge Bux, Armin Feldhoff, Wei-Shen Yang, and Jürgen Caro, Molecular Sieve Membrane: Supported Metal–Organic Framework with High Hydrogen Selectivity, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 548–551

Komponenten zusammengesetzt sind. Außerdem benötigt man für Membrananwendungen im Vergleich zu anderen technischen Anwendungen deutlich weniger Material.

- » Formgebung zu Extrudaten/Pellets/geträgerten Membranen, durch Spinnen oder Foliengießen im Fall von Mixed Matrix Membranen.

Unterschiedliche Anforderungen bestehen kostenseitig an MOF-Adsorbentien und MOF-Membranen. Bei Adsorptionsprozessen spielen die Kosten des Trennmittels eine große Rolle, da die Adsorbentien im Unterschied zu den dünnen Funktionsschichten einer Membran im 100 kg-Maßstab eingesetzt werden. Bei ähnlicher Trennleistung, wie die eines Zeolithen oder einer Aktivkohle, liegen die Kosten eines MOFs um etwa den Faktor 50 bis 100 über dem Herstellungspreis eines Zeolithen und etwa drei Größenordnungen über den Kosten einer Aktivkohle. Weiterhin muss einschränkend genannt werden, dass sich MOFs aufgrund ihres organischen Charakters nicht thermisch-oxidativ reaktivieren lassen. Es müssen daher schonende Regenerierungsmethoden erschlossen werden.

Viele MOFs erweisen sich im Kontakt mit feuchter Luft selbst bei Raumtemperatur als instabil (z.B. MOF-5, MOF-74). Es gibt aber große Unterschiede, so sind z.B. Imidazolathaltige ZIFs grundsätzlich verhältnismäßig stabil, bei Carboxylathaltigen MOFs sind solche mit höherwertigen Kationen stabiler (Al^{3+} , Zr^{4+} etc.). Es sind daher Standard-MOFs von hoher Stabilität zu entwickeln, gewissermaßen als Leitstruktur, die in den Anwendungsprozessen der Adsorption und Permeation evaluiert werden.

Handlungsempfehlungen

Es sollten Forschungsvorhaben zwischen Industrie und Forschungsinstituten zu MOFs in Nischenmärkten gefördert werden, bei denen eine Stofftrennung unter milden Bedingungen bei tiefen Temperaturen erfolgt. Zudem sollten Forschungsvorhaben zur Herstellung von MOF-Materialien unterstützt werden, welche die Anforderungen an Materialien für technische Separationsprozesse, insbesondere Stabilität, erfüllen. Deshalb sind verstärkte Anstrengungen notwendig, um das Potenzial dieser Materialklasse nutzen zu können.

Forschungsbedarf besteht insbesondere auf dem Gebiet der Stabilität von MOFs in feuchter Atmosphäre. Es sollte gelingen, die Mechanismen der MOF-Schädigung aufzuklären und auf dieser Basis feuchtestabile MOFs zu entwickeln. Erste Erkenntnisse sind:

- » Wichtig ist die Natur der Metall-Linker-Bindung: Da z.B. die Zn-N-Bindung stärker als die Zn-COO-Bindung ist, sind ZIFs stabiler als andere MOFs.
- » Zn-COO-Bindungen können stabilisiert werden, indem der Linker hydrophobe Gruppen (z.B. Methylgruppen) enthält, welche die Zn-COO-Bindung abschirmen.
- » Eine Oberflächenhydrophobierung der MOFs ist möglich, allerdings ist wasserabweisend nicht gleichbedeutend mit wasserstabil.
- » Die Topologie der MOF-Struktur ist wichtig, dichte Strukturen sind stabiler als Strukturen mit geringerer Gitterbausteindichte.

5.2 Energie

Das Energiekonzept 2050 der Bundesregierung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung sieht eine deutliche Reduktion des Primärenergieverbrauchs, die Verringerung von Treibhausgasemissionen und den Ausbau der erneuerbaren Energien vor. Hierzu müssen verstärkt energieeffiziente Wandlungs- und Speichertechnologien im Bereich Wärme und Strom weiterentwickelt werden.

So werden trotz verstärkter Bemühungen bei Energieeinsparungen ca. 40 % des gesamten Endenergieverbrauchs in Deutschland zur Bereitstellung von Niedertemperaturwärme wie Raumwärme und Warmwasser sowie weitere 17 % für Prozesswärme eingesetzt. Hierzu werden für die Wärmebereitstellung im Haushaltsbereich überwiegend die fossilen Energieträger Gas und Öl eingesetzt. Gleichzeitig verbrauchen allein in Deutschland Klima- und Kälteanlagen etwa 14 % der jährlich erzeugten elektrischen Energie. Weltweit erhöht sich dieser Wert auf 20-30 %, was etwa 2 Milliarden Tonnen Öläquivalenten entspricht.

Mit der Entwicklung von thermisch angetriebenen Wärmepumpen, wie beispielsweise den Adsorptionswärmepumpen, steht eine Technologie zur Verfügung, die eine Veredelung von Umgebungswärme zu Heizzwecken erlaubt und eine bessere Brennstoffausnutzung gestattet, als dies selbst mit Brennkesseln möglich ist.

Weiterhin erfordert der Ausbau erneuerbarer Energien insbesondere im Bereich Strom Lösungen, um das fluktuierende und dezentrale Energieangebot an den Markt anzupassen. Dadurch wird eine effiziente und schnelle Energiespeicherung immer wichtiger. Wasserstoff ist hierbei ein vielversprechender Energiespeicher der Zukunft, der bei einem Überangebot von regenerativem Strom aus der Wasserelektrolyse oder anderen Quellen erzeugt werden kann (Power-to-Gas). Auch Methangas kann als möglicher Zwischenspeicher genutzt werden, entweder durch Power-to-Gas oder durch direkte Erzeugung in Solarturmkraftwerken. Als Speicher für das aus Überschussstrom erzeugte Gas kommen prinzipiell

konventionelle Hochdruckspeicher, geologische Mitteldruckspeicher (z.B. Salzkavernen), die Tieftemperaturverflüssigung oder spezielle Adsorptionstechnologien in Frage.

Die chemischen Energieträger zeichnen sich durch eine hohe Energiedichte aus, da bei ihrer Verbrennung hohe Reaktionsenthalpien frei werden. Sie eignen sich aufgrund ihrer hohen Energiedichte und ihrer Stabilität gut als Energiespeicher. Wie bereits in Forschungsarbeiten gezeigt werden konnte, lässt sich durch Adsorption an MOFs schon bei geringem Druck eine Energiedichte erreichen, die der von Hochdruckspeichern entspricht⁷. Dies wirkt sich positiv auf die Energieeffizienz und die Kosten der Speichersysteme aus und würde eine entscheidende Erweiterung des Einsatzbereiches adsorptiver Speicher darstellen. Adsorptive Methanspeicher sind aufgrund ihrer hohen Energiedichte prinzipiell für den Einsatz im Automobilbereich, insbesondere im Mitteldruckbereich (ca. 50 bar), geeignet, jedoch weniger als Hochdruckspeicher (200 bar).

Der Arbeitsprozess beider Technologien – Adsorptionswärmepumpen und Wärmespeicher – basiert auf der Verdampfung eines Adsorptivs und dessen Adsorption an ein mikroporöses Material. Entsprechend bestimmen dessen Leistungsdaten ganz entscheidend das Einsatzgebiet, die Leistung, die Energiebilanz, die Baugröße und damit die Kosten einer Adsorptionswärmepumpe bzw. -kältemaschine. In Arbeiten konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von MOFs, mit ihren unerreicht hohen inneren Oberflächen und Porosität sowie ihrer chemischen Vielfalt, ein Entwicklungssprung („Faktor 4 Technologie“) möglich ist.

Im Bereich der Wärmetransformation werden momentan anorganische Materialien (Kieselgele, Zeolithe und verwandte Materialien) als Adsorbentien in Verbindung mit Wasser als Arbeitsmedium eingesetzt. Beispiele hierfür sind das Zeolith-Heizgerät oder Adsorptionskältemaschinen und Entfeuchtungsanlagen auf Basis von Silikagelen. Die verwendeten Materialien wurden ursprünglich für andere Anwendungen konzipiert und synthetisiert und weisen daher für die Verwendung in Wärmetransformationsprozessen keine optimalen Adsorptionscharakteris-

⁷ I. Senkovska and S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, 112, 108–111; S. Ma, H.C. Zhou, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 44–53

tika auf. Weiterhin können diese nur im geringen Umfang modifiziert und an verschiedene Randbedingungen adaptiert werden.

Neben dem skizzierten Einsatz kommen MOFs auch für die Gasspeicherung in Fahrzeugen in Frage. Gasförmige Treibstoffe für Fahrzeuge bilden eine Alternative zu den Öl-basierten konventionellen Treibstoffen wie Benzin und Diesel. Gründe für die Einführung von gasförmigen Treibstoffen (z.B. CNG – Compressed Natural Gas) liegen in den günstigeren Verbrennungseigenschaften, die emissionsarme und sparsame Motoren ermöglichen. Dies gilt ebenso für Wasserstoff als alternativen gasförmigen Treibstoff in Brennstoffzellen-Fahrzeugen, von deren Entwicklung eine deutliche Senkung des Energieverbrauchs und eine Reduzierung sämtlicher Fahrzeugemissionen erwartet werden. Neben den genannten Vorteilen sind bei gasförmigen Treibstoffen allerdings deutlich höhere Anforderungen an die Handhabung, die Infrastruktur und besonders an die Speicherung im Fahrzeug zu stellen. Derzeit ist die Druckspeicherung in Stahlzylindern Stand der Technik. Die bisher auf diese Weise erlangten Reichweiten sind unzureichend. Eine Kapazitätssteigerung der CNG-Speicher kann durch eine Erhöhung des Gasdrucks, eine höhere Volumeneffizienz des Tanks oder durch ein zusätzliches physikalisches Gasbindungsprinzip realisiert werden (ANG – Adsorbed Natural Gas). Aufgrund der zunehmenden Exploration von Schiefergas in den USA, ist in den kommenden Jahren mit einem deutlichen Ausbau des Erdgasnetzes für Fahrzeuge zu rechnen. Besonders vielversprechende Speichermaterialien sind hierfür die MOFs, da diese besonders hohe Speicherkapazitäten für Methan aufweisen.

Wasser als Adsorptiv setzt aufgrund seiner hohen Verdampfungsenthalpie viel Adsorptionswärme frei. Daher wird es in Adsorptionswärmepumpen aber auch Kältemaschinen zumeist entsprechend eingesetzt. Dies gilt naturgemäß auch für Klimalüftungsgeräte zur Luftkonditionierung/Entfeuchtung. Die Wasserdampfstabilität der Adsorptionsmaterialien ist daher ein entscheidendes Kriterium. Die Wasserdampfstabilität ist gleichzeitig eine wichtige Grundvoraussetzung für den Einsatz von MOFs in weiteren Technologien, wie beispielsweise als adsorptive Gasspeichermaterialien. Nur wenige der bislang bekannten MOFs sind stabil gegenüber Wasserdampf.

Die zyklische Arbeitsweise solcher Anlagen setzt eine Materialstabilität über mehrere Ad- und Desorptionsschritte und auch über mehrere Jahre voraus. Weiterhin muss für die zyklische Betriebsweise ein optimierter Stoff- und Wärmetransport gewährleistet werden. Daher ist eine geeignete Formgebung der MOFs essentiell. Bisher können MOFs nur als Pulver bezogen werden. Für die technische Anwendung in Sorptions- und Gasspeichersystemen müssen die Materialien jedoch als Verbundstruktur oder Formkörper vorliegen.

Eine weitere entscheidende technische Herausforderung beim Einsatz in Adsorptionssystemen ist die freigesetzte Adsorptionswärme, deren Zu- und Abfuhr – neben dem Stofftransport – die Geschwindigkeit von Adsorptionsprozessen bestimmt. Die resultierende Sorptionskinetik gibt damit die mit einer bestimmten Menge MOF erzielbare Leistungsdichte direkt vor. Für schnell zyklierende Anwendungen bzw. Anwendungen mit hohem Wärmetransport



Abbildung 5: MOF-beschichteter Wärmeübertrager (Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, www.ise.fraunhofer.de).

sind nach derzeitigem Kenntnisstand die Entwicklung von MOF-Verbundstrukturen zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit besonders von Vorteil. Dies kann beispielsweise durch das Aufbringen des MOFs auf eine metallische Struktur realisiert werden.

Ähnlich verhält es sich bei Adsorptionsspeichern. Um die Technologie der Adsorptionsspeicher für eine praktische Anwendung interessant zu machen, müssen ebenfalls Be- und Entladeprozesse in kurzer Zeit durchführbar sein. Abhilfe könnte eine deutliche Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Adsorbens bringen. Die Entwicklung von hochwärmeleitfähigen Adsorbentien oder Verbundproben, ohne eine deutliche Verschlechterung des Massentransferverhaltens und eine Reduktion des aktiven, zur Speicherung verfügbaren Volumens, ist eine große Herausforderung, die weiterer Forschung bedarf.

Für den Einsatz in Adsorptionswärmepumpen und -kältemaschinen konnte in der bisherigen Forschung bereits eine gewisse Anzahl von MOF-Verbindungen mit gut geeigneten Sorptionseigenschaften und hoher Zyklenstabilität gefunden werden. Verschiedene Konzepte zur Erzeugung von MOF-Schichten auf Wärmeüberträgern existieren, müssen aber auf ihre Langzeitstabilität untersucht werden (Abbildung 5). Aufgrund zahlreicher unterschiedlicher MOF-Synthesewege sind deren Kosten – insbesondere die, die für die Beschaffung der Edukte aufzubringen sind – schwierig abzuschätzen. Es ist davon auszugehen, dass MOF-Verbindungen, die für mehrere Einsatzzwecke geeignet sind, zu Preisen hergestellt werden können, die mit anorganischen Sorptionsmaterialien der zweiten Generation (z.B. AlPOs, SAPOs) konkurrenzfähig sind. Im Bereich der Gasspeicherung sind aufgrund ähnlicher Anforderungen deutliche Synergieeffekte zu erwarten. Das technologische Risiko für den Einsatz von MOFs in Adsorptionswärmepumpen und -kältemaschinen ist daher als mittelgroß einzustufen.

Der Markterfolg adsorptiver Gasspeicher kann durch die Nutzung von MOFs, aufgrund ihrer außergewöhnlich hohen Adsorptionskapazitäten, entscheidend beeinflusst werden. Eine erste Aufgabe wird darin bestehen, aus der Vielzahl der zur Verfügung stehenden MOFs hydrothermal

stabile MOFs mit hoher Adsorptionskapazität zu ermitteln. Die hohen Synergieeffekte zu den Arbeiten und Untersuchungen zur Verwendung in Wärmetransformationssystemen sollten sich auf die Entwicklung von geeigneten MOFs positiv auswirken.

Ein neuartiges Konzept zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Adsorbentien wurde entwickelt und muss jetzt umgesetzt werden. Erste Versuche sehen sehr vielversprechend aus, so dass davon ausgegangen werden kann, dass in maximal zwei bis drei Jahren Adsorbentien mit deutlich erhöhter Wärmeleitfähigkeit vorliegen werden. Daneben wird derzeit verstärkt an der Formgebung der MOFs gearbeitet, so dass in Zukunft auch hier geeignete Lösungen zu erwarten sind. Das technologische Risiko bei der Anwendung der MOFs zur adsorptiven Gasspeicherung kann daher im Mittelfeld eingeordnet werden.

Der Energieaufwand für Heizzwecke ist enorm (größter Posten im Energieverbrauch eines Privathaushalts) und der weitaus größte Anteil von Heizwärme wird nach wie vor aus fossilen Brennstoffen erzeugt. Wird anstelle eines Heizkessels eine Adsorptionswärmepumpe eingesetzt, kann die gleiche Menge an Heizwärme mit erheblich niedrigerem Brennstoffaufwand erzeugt werden. Das hohe Marktpotenzial dieser Technik ist daran zu erkennen, dass immer mehr Adsorptionswärmepumpen, basierend auf klassischen anorganischen Adsorbentien, im Markt eingeführt werden. Insbesondere die Entwicklung und der Einsatz von Gas-Wärmepumpen als Nachfolgetechnologie für Brennwertgeräte zeigt ein enorm hohes Marktpotenzial. Bei einer Gesamtzahl von 673.500 sind 563.000 Wärmerezeuger auf Basis Gas/Öl im Jahr 2012 allein in Deutschland verkauft worden. Bei einer weiteren Entwicklung könnten im Jahr 2020 bereits ca. 10 % und damit 56.000 Einheiten als thermische Wärmepumpen nur in Deutschland realisiert werden.

Wenn diese durch den Einsatz von MOFs kostengünstiger, effizienter oder leistungsfähiger ausgeführt werden können, ist das Marktpotenzial ebenfalls als sehr hoch einzustufen. Unter der Annahme, dass für den Einsatz geeignete und kostengünstige MOFs innerhalb der nächsten zwei bis drei Jahre zur Verfügung stehen, kann in diesem eher

konservativen Markt von einer Einführung adsorptions-basierter Gaswärmepumpen mit MOFs in fünf bis sieben Jahren ausgegangen werden.

Der Bedarf an Gebäudekühlung und Entfeuchtung steigt in industrialisierten Ländern mit heißem Klima bereits enorm. Es ist zu erwarten, dass dieser mit der fortschreitenden Industrialisierung von Entwicklungs- und Schwellenländern um ein Mehrfaches ansteigt. Elektrisch angetriebene Kompressionskältemaschinen aber überlasten aufgrund des simultanen Betriebs bereits heute die Stromnetze, und ihr Energieverbrauch stellt vor dem Hintergrund der CO₂-Problematik ein ungelöstes Problem dar. Die Energiekosten sind erheblich. Betrachtet man die hervorragende Deckung des Angebots von solarer Wärme und Kühlungsbedarf sowie die in Regionen mit saisonalem Klima im Sommer reichlich zur Verfügung stehende Abwärme (über Fernwärmenetze an vielen Orten bequem verfügbar), stellen Adsorptionskältemaschinen einen großen, wachsenden Markt dar. Gelingt es hier durch den Einsatz von MOFs als Adsorbentien besonders leistungsfähige, effiziente oder preisgünstige Geräte zu realisieren, ist ein enormes Marktpotenzial gegeben.

Die Herstellung von Pkws und deren Zulieferteile zählt zu den wichtigsten Wirtschaftszweigen in Deutschland. Getrieben durch die Senkung verkehrsbedingter CO₂-Emissionen muss die Automobilindustrie zukünftig verstärkt emissionsarme und sparsamere Fahrzeuge entwickeln. Dabei sind die Erdgas- und Brennstoffzellen-basierten Antriebssysteme eine wichtige Ergänzung zur (regenerativ gespeisten) Elektromobilität. Außerdem wird in Deutschland Erdgas bei der Mineralölbesteuerung von Kraftstoffen bis 2018 steuerlich begünstigt und auch die Europäische Kommission unterstützt die vermehrte Nutzung von Erdgasfahrzeugen. Bis 2020 könnten so 10 % aller Fahrzeuge mit Erdgas fahren. Geht man davon aus, dass etwa die Hälfte der Erdgasfahrzeuge adsorptiv gespeichertes Erdgas verwendet, so entspricht das etwa 173.500 Fahrzeugen allein in Deutschland, bzw. 750.000 Fahrzeugen europaweit⁸.

Die Entwicklung des ANG-basierten Fahrzeugantriebs stärkt generell die deutsche Kfz-Industrie, wobei neben

dem europäischen auch der hinsichtlich Emissionen besonders sensible US-amerikanische Markt mit neuen Technologien bedient werden kann. Dies wiederum kommt der gesamten mittelständisch dominierten Zuliefererkette direkt zugute, denn für den Markterfolg der gasbasierten Antriebssysteme ist die Entwicklung innovativer Betankungs- und Speichersysteme essentiell. Die Adsorptions-basierten Speichersysteme bieten potenziell eine hohe Kapazität bei niedrigeren Speicherdrücken und erfordern somit hinsichtlich Sicherheitsvorkehrungen, Infrastruktur und Tankfestigkeit (Ausformbarkeit/Tankdesign) einen geringeren Aufwand. Ihre Entwicklung kann deshalb auch durch kleine und mittlere Unternehmen betrieben werden, die nicht über erhebliche Spezialkenntnisse im Hochdruckbereich verfügen, welche eher bei großen Konzernen der Prozessindustrie angesiedelt sind.

Kleine und mittlere Unternehmen werden darüber hinaus in vielerlei Weise an der hier skizzierten Entwicklung partizipieren. Als direkte Zulieferer werden sie geeignete Hochleistungs-Adsorbentien und komplette Speichersysteme zur Verfügung stellen. Entsprechendes gilt für Unternehmen der Chemie und Verfahrenstechnik, die die modifizierten Herstellungsverfahren für die Adsorbentien umsetzen müssen.

Um das hohe technologische Potenzial von MOFs für den Einsatz in Adsorptionswärmepumpen bzw. –kältemaschinen und adsorptiven Gasspeichern nutzen zu können, müssen die folgenden Punkte gewährleistet werden:

- » Hydrothermale Stabilität für mehrere tausend Ad- und Desorptionszyklen, wenn Wasser als Arbeitsmedium eingesetzt werden soll, unter Erhaltung der Adsorptionskapazität sowie der Charakteristik.
- » Geeignete Formgebungsverfahren, insbesondere Beschichtungsverfahren, um die optimale Übertragung der Adsorptionsenthalpie gewährleisten zu können.
- » Untersuchung der toxikologischen Eigenschaften: Besonders für den Einsatz in offenen Anlagen. Im Hinblick auf eine unproblematische Entsorgung der Anlagen nach Ablauf der Lebensdauer ist auch die Um-

⁸ Erdgas und Biomethan im künftigen Kraftstoffmix, Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena), 2011, ISBN 978-3-9813760-5-0

weltverträglichkeit der eingesetzten Verbindungen zu untersuchen. Aufgrund der Vielfalt der zugänglichen MOF-Kombinationen wäre die Evaluation eines Konzeptes wünschenswert, mit dem sich die toxikologischen Eigenschaften aus denen der verwendeten Metallkationen und der Linkerverbindung ableiten ließen (wenn möglich und sinnvoll).

- » Herstellungsverfahren von MOFs und deren Edukten: Hier muss ein Preis gewährleistet sein, der konkurrenzfähig zu bereits etablierten Adsorbentien ist. Maßgeblich ist hierbei der Preis pro Liter Adsorptionskapazität. Da es aber vom konstruktiven Standpunkt her vorteilhaft ist, die thermische Totmasse so niedrig wie möglich zu halten, ist auch ein verhältnismäßig höherer Preis akzeptabel, wenn die Adsorptionskapazität diejenige von etablierten Adsorbentien deutlich überschreitet. Es ist aber unbestritten, dass Preise auf Pharma-Niveau, wie momentan für MOFs üblich, einer Markteinführung deutlich entgegenstehen.

Handlungsempfehlungen

Es sollten Verbundvorhaben mit Industriebeteiligung oder Ausgründungen gefördert werden, welche neue Konzepte für die kostengünstige Herstellung (bzgl. Edukte, Herstellmethode) von MOFs verfolgen. Werden darüber hinaus ihre Eigenschaften (Wasserdampfstabilität; verschiedene, verfügbare Formen; erhöhte Wärmeleitfähigkeit) positiv verändert, so können die großen Vorteile von MOFs gegenüber herkömmlichen Adsorbentien (hohe Adsorptionskapazitäten, hohe Selektivitäten, spezifische Adsorptionscharakteristiken) ausgenutzt werden.

5.3 Katalyse

In jüngerer Zeit hat sich die heterogene Katalyse an MOFs zu einem wichtigen und dynamischen Forschungsgebiet entwickelt. Hierzu trägt u.a. bei, dass inzwischen MOFs mit thermischer und chemischer Stabilität gefunden wurden, die auch einen Einsatz etwa in Oxidationsreaktionen unter Verwendung von Sauerstoff und unter Bildung von Wasser ermöglichen. Vorteile von MOFs als feste Katalysatoren sind insbesondere das durch die Kristallstruktur streng definierte Porensystem mit z.T. höherer Zugänglichkeit als bei konventionellen Zeolithen, die hoch disperse Verteilung katalytisch aktiver Zentren über das Feststoffgerüst sowie die durch die Methoden der molekularen Koordinationschemie einstellbaren Eigenschaften der katalytischen Zentren. Dadurch rückt auch die Umsetzung biomimetischer Ansätze beim Design von MOF-Katalysatoren in greifbare Nähe (Abbildung 6). Eine große Anzahl verschiedener Testreaktionen sind in der offenen Literatur beschrieben.⁹ Grundsätzlich sind drei Strategien zur Erzeugung von aktiven Zentren zu unterscheiden: 1) Funktionalisierung der organischen Linker, 2) Einbringen katalytisch aktiver Gäste (z.B. Metallpartikel oder anorganische Cluster) und 3) Verwendung katalytisch aktiver Metallzentren an den Knotenpunkten der MOFs.

Treiber für weitere Entwicklungen ist die Aussicht, die Vorteile der konventionellen heterogenen Katalyse an porösen Feststoffen mit denen der molekularen Komplexkatalyse in einem Materialsystem zu verknüpfen. Während für Gasphasenumsetzungen vermutlich die thermische Stabilität das größte Hindernis für eine breite Anwendung darstellt, ist der kritische Punkt für katalytische Umsetzungen in der Flüssigphase in der Stabilität und Löslichkeit der MOFs unter Reaktionsbedingungen zu sehen. Es ist dabei sicherzustellen, dass die eingesetzten MOFs wirklich als Heterogenkatalysatoren agieren und nicht nur als Reservoir für die Freisetzung aktiver Spezies in die Reaktionslösung.

Bislang sind noch keine industriellen Anwendungen bekannt, in denen MOFs in der Katalyse eingesetzt werden. Im Bereich der Raffinerietechnik und der Petrochemie werden im großtechnischen Maßstab Zeolithe und andere poröse Katalysatoren, z.B. im FCC-Verfahren, bei der Alkylierung von Aromaten und der Umwandlung von Methanol zu Olefinen (MTO, MTP), verwendet. Zunehmend ist der Einsatz heterogener (poröser Katalysatoren) in der industriellen Herstellung von Feinchemikalien zu verzeichnen.¹⁰ Aus der Sicht des Chemikers sind Feinchemikalien komplexe multifunktionale Moleküle mit häufig niedriger

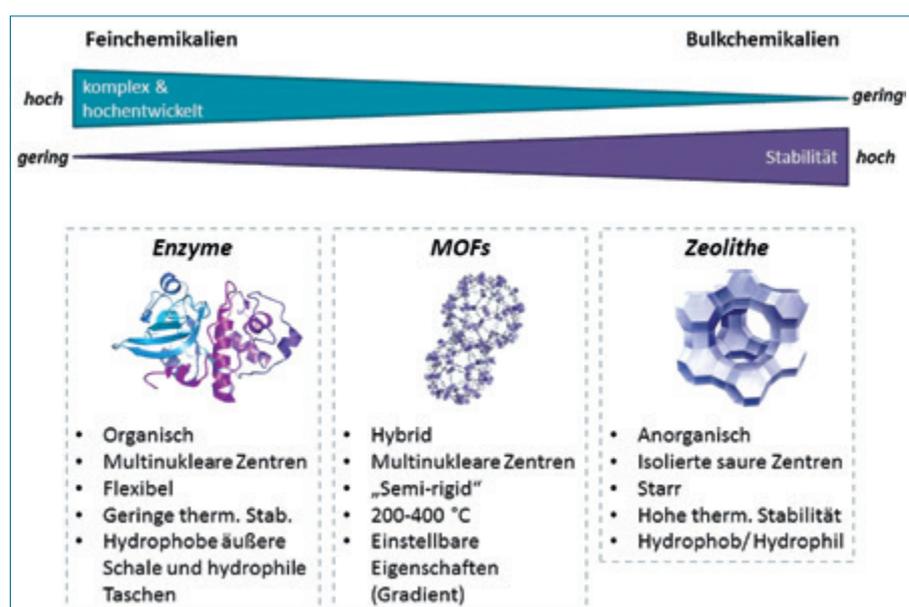


Abbildung 6: Vergleich unterschiedlicher Katalysatoren.

9 J.-Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S.B. T. Nguyen, J. T. Hupp, Metal-organic framework materials as catalysts, Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 1450-1459; A. Corma, H. Garcia, F.X. Llabres I Xamena, Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis, Chem. Rev. 2010, 110, 4606-4655.

10 M.G. Clerici, Zeolites for fine chemicals production, Topics in Catalysis 13 (2000) 373-386.

Flüchtigkeit und begrenzter thermischer Stabilität. Daher erfolgt die Herstellung dieser Zwischenprodukte oder Spezialchemikalien (u.a. Duftstoffe, Geschmacksstoffe, Pestizide, Pharmazeutika) an (festen) Katalysatoren in der Flüssigphase.

Aufgrund ihrer begrenzten thermischen Stabilität sind MOFs für den Einsatz in Gasphasenreaktionen, die häufig bei Temperaturen > 300 °C durchgeführt werden, eher ungeeignet. Daher ist nicht zu erwarten, dass MOFs eine wichtige Rolle als Katalysatoren im Bereich der Raffinerietechnik bzw. der Petrochemie spielen werden. Zusätzlich werden bei diesen Reaktionen häufig Koks oder andere schwere Reststoffe produziert, die bei hoher Temperatur ausgebrannt werden. Es besteht derzeit kein Zweifel, dass unter diesen Umständen Zeolithe gegenüber MOFs bevorzugt werden.

Zukünftige Einsatzbereiche für MOFs, sind bevorzugt in der Produktion kleiner Chargen mit hoher Wertschöpfung (beispielsweise Wirkstoffe, Effektchemikalien) zu erwarten. In diesem Bereich können (großporige) MOFs Zeolithe und mesoporöse Katalysatoren gut ergänzen, so beispielsweise in Reaktionen, bei denen die Diffusionskontrolle durch Reaktanden oder Produkte unerwünscht ist. MOFs zeichnen sich durch eine große Dichte von aktiven Zentren aus, was besonders für aktive Übergangsmetalle, die Teil des MOF-Gerüsts sind, interessant ist.

Denkbar ist die Entwicklung von MOFs für die Photokatalyse, die enantioselektive Katalyse sowie als Route für die Heterogenisierung molekularer Katalysatoren in Form geeigneter organischer Linker, die durch Modifikation bekannter Homogenkatalysatoren in das MOF-Gerüst eingebracht werden. Besonders hohes Potenzial wird in der Entwicklung multifunktionaler Katalysatoren für Kaskadenreaktionen gesehen. Dazu müssten verschiedene Funktionalitäten (sauer, basisch, redox) in einem MOF vereinigt werden.

Einer breiteren industriellen Anwendung stehen aber auch einige Herausforderungen entgegen. Dazu zählen – neben dem Preis – insbesondere die reproduzierbare Herstellung von MOFs im industriell-technischen Maßstab bei zugleich hoher und gleichbleibender Qualität und Produktsicherheit. Wie auch in anderen Branchen stellen dabei die

Formgebung von MOFs sowie ihre Aufbringung auf Trägern wie Formkörpern für eine Nutzung in kontinuierlich betriebenen katalytischen Reaktoren eine wesentliche Aufgabe dar. Zudem müssen MOF-Katalysatoren gefunden werden, die unter einer Vielzahl an Prozessbedingungen chemisch, thermisch und mechanisch stabil sind. Die Hydrolysestabilität ist in diesem Zusammenhang nur von untergeordneter Bedeutung; hier kann üblicherweise eine verfahrenstechnische Lösung gefunden werden. Weitere Entwicklungsmöglichkeiten sind in der Integration von Katalyse in andere Anwendungsbereiche (Sensorik, Stofftrennung, Energie etc.) abzusehen. Das Marktrisiko und das technologische Risiko sind im gegenwärtigen Entwicklungsstadium sicher als hoch einzuschätzen.

Handlungsempfehlungen

Realistische Zielreaktionen und Produktklassen MOF-katalysierter Umsetzungen sollten in einer engen Diskussion von Vertretern der chemischen Wirtschaft, der Katalysatorindustrie sowie Katalyse- und Materialforschern an Hochschulen identifiziert werden. Wichtig sind insbesondere

- » Identifikation von Alleinstellungsmerkmalen von MOF-Katalysatoren im Vergleich zu Zeolithen, Biokatalysatoren, Polymeren und molekulare Komplexen.
- » Theoretische Arbeiten, die die katalytischen Eigenschaften von MOFs rationalisieren und wenn möglich vorhersagen. Ziel sollte die Vorhersage geeigneter aktiver Zentren und Kristallstrukturen sein, die die experimentellen Arbeiten trotz der großen chemischen und strukturellen Vielfalt von MOFs in eine erfolgversprechende Richtung dirigieren können.
- » Förderung der Grundlagenforschung im Bereich der Katalyse.
- » Förderung von Demonstratorprojekten in Zusammenarbeit mit industriellen Katalysator-Anwendern

5.4 Analytik/Messtechnik-Sensorik

Die Querschnittstechnologien Sensorik und Messtechnik sind faszinierend und vielfältig. Sie kombinieren Physik, Chemie, Mikrosystemtechnik und Nanotechnologie, aber auch Elektronik und Signalauswertung. Sie sind von besonderer Bedeutung für unsere moderne Technik und Basis der Informationstechnik.

Chemische Sensoren sind ein unentbehrlicher Teil unserer technologiebasierten Gesellschaft geworden und sind u.a. in chemischen Prozessen, Pharma- und Lebensmittelindustrie, Biomedizin, Umweltanalytik, Sicherheitswesen oder Raumluftüberwachung nicht mehr wegzudenken. Oftmals sind diese schon so unauffällig integriert, dass nicht wahrgenommen wird, welche Orte und Prozesse mit Hilfe von Sensoren überwacht, gesteuert und geregelt werden. Selbst in unserer nächsten Umgebung befinden sich häufig mehr als hundert Sensoren in verschiedenen Applikationen, sei es im Auto, im Handy oder im Haushalt.

Laut dem AMA-Verband für Sensorik und Messtechnik e.V. ist „der Markt für Sensorik sehr inhomogen und teilweise selbst für Fachleute nur sehr schwierig zu segmentieren“. Neue Anwendungen mit hohen Zuwachsraten kommen aus der Haushaltstechnik, der Sicherheitstechnik, der

Medizintechnik zur Diagnose und Therapie, der Biosensorik und der Fahrzeugtechnik. In den letzten Jahren haben optische Sensortechnologien eine besonders rasante Entwicklung genommen. Dies ist begründet in ihrer berührungslosen, schnellen und störungsempfindlichen Arbeitsweise (bzgl. elektromagnetischer Verträglichkeit). Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf faseroptischen Sensoren. Diese sind in Komponenten und ganzen Bauteilen einfach integrierbar. Sie sind flexibel und für eine Vielzahl von Messgrößen einsetzbar. Optische Sensoren haben sich bereits in einer Vielzahl von Anwendungen etabliert. Sie gelten als vielversprechend für selektive Sensoren. Beispiele sind NH_3 - oder O_2 -Detektion mit Hilfe von Laserdioden, oder CO_2 -Sensorik mittels miniaturisierter NDIR-Systeme (nicht-dispersiver Infrarotsensor). Auch die Entwicklung von MEMS-Gas-Sensoren (Micro-Electro-Mechanical Systems) findet zunehmend Aufmerksamkeit. Gesetzliche Vorgaben sowie Sicherheits- und Komfortwünsche der Anwender forcieren diese Forschung und Entwicklung.

In MOF-Materialien können aufgrund der integrierten organischen Linker, die in den meisten Fällen aromatische Untereinheiten besitzen, Änderungen der Lumineszenz mittels UV/Vis (typischerweise blau) detektiert werden. Demnach ist es auch nicht verwunderlich, dass erste

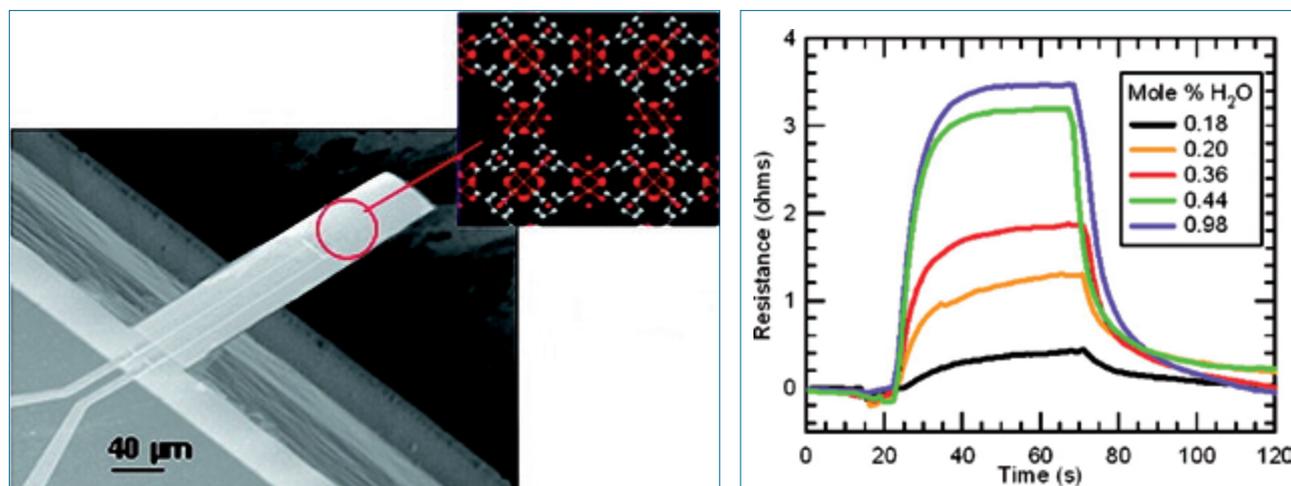


Abbildung 7: links: Integration einer dünnen MOF-Schicht (HKUST-1) auf eine Microcantilever-Oberfläche. Rechts: Ansprechverhalten eines piezoresistiven Sensors (mit HKUST-1) für Feuchte.¹¹

11 Mark D. Allendorf, Ronald J. T. Houk, Leanne Andruszkiewicz, A. Alec Talin, Joel Pikarsky, Arnab Choudhury, Kenneth A. Gall, and Peter J. Hesketh, Stress-Induced Chemical Detection Using Flexible Metal-Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 14404, Svetlana Mintova, Shangi Mo, and Thomas Bein, Humidity Sensing with Ultrathin LTA-Type Molecular Sieve Films Grown on Piezoelectric Devices, *Chem. Mater.* 2001, 13, 901

wissenschaftliche Publikationen bezüglich MOFs im Bereich der Sensorik genau diesen Aspekt aufnehmen und eine Vielzahl an MOFs als photolumineszent eingestuft werden. Auch die Änderung von lumineszenten Eigenschaften, wie molekülspezifische Verschiebung des Lumineszenzspektrums oder Entstehen einer neuen Photolumineszenz durch die Interaktion mit dem jeweiligen Analytmolekül, ist denkbar¹².

Eines der am intensivsten untersuchten und auch gegenwärtig vielversprechendsten MOF-Materialien ist HKUST-1. Es ist kommerziell verfügbar und wurde für mehrere Sensorapplikationen wie Feuchte oder VOCs (z.B. Ethanol, Toluol, Aceton) getestet. Eine der relevanten Eigenschaften von HKUST-1 ist dessen hohe Affinität zu Wasser und macht es demnach sehr interessant für die Feuchtesensorik (im Bereich geringer Feuchten) (Abbildung 7). Dies wurde bereits anhand einer Reihe von verschiedenen Sensoraufbauten gezeigt¹³. Abgesehen von der Feuchtesensorik kann Wasser auch ein Problem darstellen, es zeigt oft Querempfindlichkeiten mit anderen Analyten oder kann zur Zersetzung des funktionellen Materials führen. Dem kann durch die hohe Modularität bzw. Flexibilität dieser Verbindungsklasse entgegengewirkt oder gegebenenfalls dem Analytstrom vorher die Feuchte entfernt werden (z.B. auch über Adsorption an Zeolithen). Auch hydrophobe MOF-Materialien sind bereits bekannt, um die Feuchte-Problematik zu umgehen (z.B. ZIF-8), bzw. postsynthetische Behandlungen der MOF-Materialien. Weiterhin besteht die Möglichkeit eine gesteigerte Hydrophobizität zu generieren. Neben HKUST1 gibt es bereits eine Reihe anderer MOFs mit freien Metallzentren, welche selektiv Analytmoleküle binden können. Dabei sollte jedoch die Konkurrenzadsorption nicht vernachlässigt werden. Diese kann sich so äußern, dass eine bereits adsorbierte Komponente durch eine weitere Komponente wieder ausgetrieben wird und demnach das vorliegende Sensorsignal deutlich beeinflusst.

Poröse Materialien werden insbesondere in der Gassensorik/Spurengasanalytik (auch Dämpfe) gesehen. Die meisten Funktionsprinzipien von Gassensoren sind i.d.R. sehr breitbandig, d.h. der Sensor reagiert auf sehr viele

verschiedenartige Stoffe aus der Umgebung gleich. Ziel der Hersteller ist es aber, möglichst selektive Sensoren herzustellen. Es besteht somit fortwährend der Bedarf und die Nachfrage an sensitiven als auch selektiven Gas- und Dampfphasendetektoren für einen breiten Anwendungsbereich wie in der industriellen Prozesskontrolle, Medizindiagnostik, Lebensmittelkontrolle, Arbeitssicherheit und Umweltanalyse.

Die Mehrheit derzeit kommerziell verfügbarer Gassensoren basiert auf Polymer- oder anorganischen Halbleiterschichten, die den Analyten absorbieren oder mit ihm reagieren. Demnach basieren heutige Gassensoren vorwiegend auf dem elektrochemischen und dem resistiven Messprinzip. Typischerweise werden Änderungen in elektrischen, photophysikalischen oder mechanischen Eigenschaften der Schicht detektiert. Im Vergleich zu bereits verwendeten Sensormaterialien können auch MOFs perspektivisch viele dieser Herausforderungen und Anforderungen erfüllen.

Hochporöse Materialien wie MOFs zeigen von Natur aus eine hohe Sensitivität für Gas- und Dampfdetektion, da sie sehr effektiv Analytmoleküle in höheren Konzentrationen aufnehmen und anreichern können. Die Sensitivität ist zwar stark von der Methode der Signalübertragung abhängig, doch spielt die Bindungsstärke des Analyten zum MOF und die Transportdynamik innerhalb des MOFs ebenfalls eine entscheidende Rolle. Dabei stehen stärkere Bindungen für geringere Detektionsgrenzen. Ein schleppender Transport kann zusätzlich zu langen Ansprechzeiten führen. Geringe Diffusionsraten werden auch erwartet, wenn das MOF-Material noch mit Lösungsmittel infiltriert ist. Diffusionsbarrieren können ebenfalls einen negativen Einfluss auf das Ansprechen des Sensors haben. Dementsprechend sollten vorrangig sowohl dünne Schichten, als auch Bulkmaterial so arrangiert werden, dass die Dimensionen klein genug sind, um eine schnelle Aufnahme des Analyten zu gewährleisten.

Die potenzielle Selektivität von MOFs für spezifische Analyten oder Analytklassen ist vielversprechend, aber noch nicht ausreichend untersucht und entwickelt. Neben Me-

¹² Yuanjing Cui, Yanfeng Yue, Guodong Qian, and Banglin Chen, Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks, *Chem. Rev.* 2012, 112, 1126–1162

¹³ M. D. Allendorf, R. J. T. Houk, L. Andruszkiewicz, A. A. Talin, J. Pikarsky, A. Choudhury, K. A. Gall, P. J. Hesketh, *Am. Chem. Soc.* (2008) 130 (44), 14404–14405

chanismen für die molekulare Selektivität zeigt ein Detektions- oder Messprinzip nach Größenausschluss ebenso hohes Anwendungspotenzial. Erwähnenswert ist, dass kleinere Poren Gase oder Dämpfe stärker adsorbieren als größere und demzufolge die Sensitivität erhöht wird (natürlich unter Berücksichtigung der Zugänglichkeit). Bei der Überlegung für die Synthese neuer MOFs bzw. den Einsatz bereits bekannter MOFs als Sensormaterial kann durchaus auf die Erfahrungen, die auf dem Gebiet der Separation gewonnen wurden, zurückgegriffen werden. Hier gibt es bereits Erkenntnisse, welche Funktionalitäten und Strukturen im Bereich der jeweiligen Sensoranwendung von Nutzen sein können.

Von einem MOF-basierten Sensorelement ist gewünscht, dass selbiges ein aktives Element darstellt, welches auf externe Einflüsse reagiert (Masse, Stress, optische Änderungen, Änderung der Umgebung, etc.). Zwei Arten von MOF-basierten Sensoren können demnach identifiziert werden: (i) Struktur und Eigenschaften des MOF selbst reagieren auf externe Einflüsse, und (ii) Änderungen, die auf die Gastmoleküle im MOF zurückzuführen sind.

Derzeit werden dünne MOF-Filme oder -Schichten in den postulierten MOF-Sensoren eingesetzt. Diese werden in Abhängigkeit des Antwortverhaltens in drei Typen unterschieden:

- » Masseänderungen
- » optische Änderungen
- » piezosensitive Änderungen

Prinzipiell kann jede Änderung der MOF-Eigenschaften, die durch Gastmoleküle hervorgerufen wird, als Sensorsignal gemessen werden. Dies führt zu Sensoren auf Basis von:

- » Solvatochromie
- » lumineszenzbasiert (Photolumineszenz, Radio-lumineszenz)
- » Interferometrie
- » lokalisierter Oberflächenplasmonenresonanz

- » kolloidalen Kristallen
- » Impedanzspektroskopie, Dielektrizitätsmessungen
- » elektromechanischen Eigenschaften

Neben den derzeit dominierenden Untersuchungen bezüglich lumineszenter MOFs können auch unabhängig von den Eigenschaften des jeweiligen Materials weitaus mehr Signalübertragungsmethoden (Interferometrie, kolloidale Kristalle, LSPR, QCM, SAW) genutzt werden.

Auch die Technik, definierte und wohl strukturierte dünne Schichten für einen schnellen Stofftransport zu generieren, wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht und erleichtert damit die Herstellung von Sensoren, vor allem im Bereich der MEMS-Technik. Es ist unter anderem möglich gezielt dünne Schichten von unterschiedlichen MOFs mit verschiedenen Eigenschaften auf einem Substrat aufzuwachsen zu lassen und somit z.B. die Selektivität und Kapazität gegenüber einem Analyten zu beeinflussen.

Obwohl immer mehr MOFs entdeckt und synthetisiert werden, ist das hohe Ziel der selektiven Erkennung für die Mehrzahl an Analyten noch nicht erreicht. Es ist eher unwahrscheinlich, dass ein hohes Maß an Spezifität ausschließlich durch Form- oder Größenausschluss erfolgen kann. In einigen Fällen werden sicher die Vorteile der modularen Synthese genutzt werden können, um spezifische Strukturelemente in ein MOF zu integrieren und dieses für die Sensorwirkung zu nutzen. Es wurde bereits gezeigt, dass z.B. in einem chiralen Netzwerk nur ein Enantiomer in einem racemischen Gemisch detektiert wird.¹⁴

Der Sensorkopf eines chemischen Sensors wie der eines Gassensors steht in direkter Wechselwirkung mit seiner Umgebung. Dadurch ist er anfälliger für Vergiftungen (Umwelteinflüsse, die den Sensor unempfindlich werden lassen), Querempfindlichkeit (Stoffe außer der Zielkomponente, die ein Sensorsignal hervorrufen), Korrosion, Drift und Alterung. Genau diese Aspekte sind für MOFs als Sensormaterialien noch nahezu unerforscht.

¹⁴ Ramanathan Vaidhyanathan, Darren Bradshaw, Jean-Noel Rebilly, Jorge P. Barrio, Jamie A. Gould, Neil G. Berry, and Matthew J. Rosseinsky, A Family of Nanoporous Materials Based on an Amino Acid Backbone, *An-gew. Chem., Int. Ed.* 2006, 45, 6495

Für eine spezifische Entwicklung von MOF-basierten Sensoren ist es zunächst wichtig, den Markt gezielt nach den Einsatzgebieten zu analysieren, in denen MOFs ihre spezifischen Vorteile ausspielen können. In den Anwendungsbereichen Kraftfahrzeug, Industrie oder Haushalt gibt es z.B. einen steigenden Bedarf für die Überwachung von Ab- und Giftgasen wie CO_x oder NO_x . Auch im Bereich polarer giftiger Industriechemikalien wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff oder leicht flüchtiger (toxischer) organischer Substanzen wie Formaldehyd oder Ethanol ist aufgrund der polaren MOF-Netzwerke eine hohe Sensitivität zu erwarten.

Der globale Markt für Gassensor- und Gasanalyse-Systeme wird auf etwa 1,5 Milliarden Dollar pro Jahr geschätzt. Deutschland liegt momentan auf Platz drei der Weltmarktführer in der Herstellung von Sensoren hinter den USA und Japan.

Definitionsgemäß erfassen Sensoren physikalische oder chemische Eigenschaften und wandeln diese Informationen in nutzbare Signale um. Wichtige Elemente, um die Leistung und den Nutzwert chemischer Sensoren zu optimieren, sind Sensitivität, Selektivität, Ansprechzeit, Materialstabilität und Wiederverwendbarkeit.

Die Einsatzmöglichkeiten von Sensoren sind sehr vielfältig, sodass die Eigenschaften der Materialien spezifisch für die gewünschte Anwendung eingestellt werden müssen. Je nach Sensorbeschreibung werden andere Umgebungseinflüsse relevant. Relevante Aspekte bezüglich MOF-spezifischer Anforderungen lassen sich wie folgt formulieren:

- » Langzeitstabilität
- » Thermisches und chemisches Driftverhalten
- » Querempfindlichkeit
- » absolute/skalierbare Sensitivität
- » Selektivität
- » Ansprechverhalten/-zeiten
- » Linearitätsbereich der Eigenschaftsänderung

Handlungsempfehlungen

Es sollten sowohl grundlegende wie anwendungsorientierte Vorhaben gefördert werden, um MOFs als Sensoren in den breiten Markt zu überführen. Auch hier gilt, dass die Formgebung des Materials, die Verfügbarkeit und sämtliche Kenndaten bezüglich des Gefährdungspotenzials hohe Relevanz haben. Ein Vorteil im Bereich der Sensorik sind die geringen Mengen des aktiven Materials, die für ein Bauteil zur Verfügung stehen müssen, so dass hier die benötigten Mengen in einem überschaubaren Rahmen bleiben und damit auch nicht allein die Materialkosten für das aktive Material im Vordergrund stehen. Die direkte und die indirekte Umsetzung zu dünnen MOF-Schichten mittels verschiedener Methoden sind bereits gut für einige Verbindungen im Labormaßstab untersucht. Die Bereitstellung von Stoffdaten, die potenziellen Nutzern die Auswahl der relevanten Materialien ermöglichen, sollte durch unabhängige Gremien unterstützt werden. Oftmals sind die Eigenschaften des losen Bulkmaterials zu den Eigenschaften als dünne Schicht verschieden. Des Weiteren stehen natürlich sowohl die Signalweiterleitung als auch die Signalverarbeitung noch aus, wenn das Material selbst nicht als Sensor wirken soll (indirekter Sensor).

MOFs sind derzeit noch in einem frühen Stadium bezüglich der Sensorentwicklung und es müssen noch eine Reihe an Herausforderungen (Strukturierung, Langzeitstabilität) bewältigt werden, bevor es zum praktischen Einzug in den Bereich der Sensoranwendung kommt und es einen einfach handhabbaren Sensor gibt. Sie zeigen aber bereits exzellentes Potential für die Detektion von einer Reihe an organischen Molekülen und Ionen (und auch von Strahlung).

6. Roadmap

Im Rahmen eines Expertenworkshops der DECHEMA (2013) wurde subjektiv das Potenzial unterschiedlicher Applikationsfelder erfragt. Im Mittelpunkt stand die Frage, welche Felder kurz, mittel- oder langfristig zu marktfähigen Produkten führen können. Abbildung 8 gibt die subjektiven Einschätzungen der 30 Befragten schematisch wider.

Zudem wurden typische industrielle Anforderungen diskutiert, welche in die Bewertung der unterschiedlichen Technologiefolge in Abschnitt 5 einfließen sind. Daraus ergibt sich ein erstes Bild, um abzuschätzen, welche Bereiche ein niedriges oder mittleres technologisches/wirtschaftliches Risiko aufweisen und damit innerhalb der nächsten fünf Jahre zu Produkten führen können, während für andere Themen eher ein längerer Entwicklungszeitraum zu erwarten ist.

Eine besondere Herausforderung liegt in der Weiterentwicklung der thermischen und chemischen Stabilität von MOFs, um die Standzeit der Materialien zu erhöhen. Außerdem ist die Kostenminimierung von derartigen Adsorbentien ein wichtiges Ziel für die Integration in vermeintlich kleinere Marktsegmente. Weiterhin müssen Formgebungsprozesse stärker analysiert und für die spezifischen Applikationen maßgeschneidert werden, um für den industriellen Einsatz geeignete Materialien generieren zu können. Für die Integration von MOFs in Produkte des täglichen Bedarfs stellt zudem die ökologische und toxikologische Bewertung der Adsorbentien bzw. deren Abbauprodukte eine Herausforderung dar. Hierbei ist eine verstärkte Zusammenarbeit von Anwendern aus den unterschiedlichen Bereichen sowie deren Industrievertreter und Wissenschaftler wünschenswert.

In den kommenden Jahren wird es wichtig sein, in spezifischen Anwendungsfeldern die Vorteile der MOFs klar herauszustellen. Hierzu sollten auch einschlägige Stoffdaten einer breiten Öffentlichkeit und potenziellen Anwendern zugänglich gemacht werden. Die bisher geringen Produktionsvolumina erfordern einen zielgerichteten Einsatz in Nischenmärkten hochwertiger Produkte, um mittelfristig zu einer adäquaten Marktakzeptanz zu gelangen.

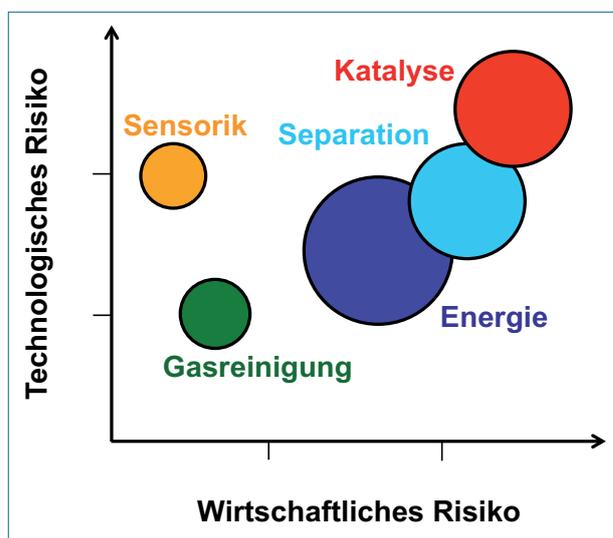


Abbildung 8: Risiko-Analyse unterschiedlicher Marktsegmente (Ergebnis des Expertenworkshops 2013, Größe des Kreises stellt Größe des potenzielles Marktsegmentes dar).

7. Lösungsvorschläge und Empfehlungen

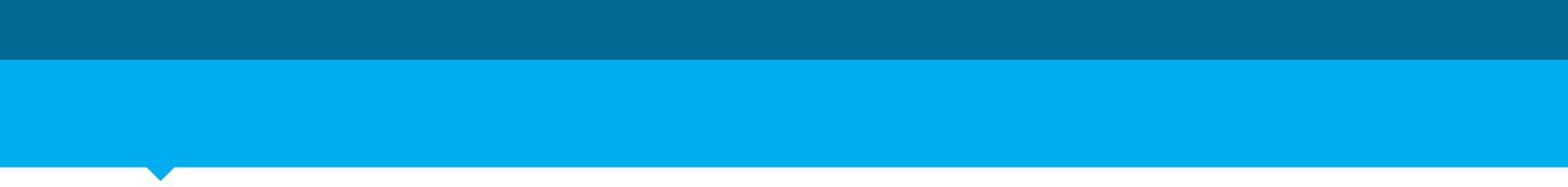
Als Ergebnis eines Expertenworkshops sowie als Fazit des Positionspapiers, erarbeitet vom temporären ProcessNet-Arbeitskreis MOF (einer Initiative der DECHEMA und VDI-GVC) (2012-2014), können folgende Empfehlungen abgeleitet werden:

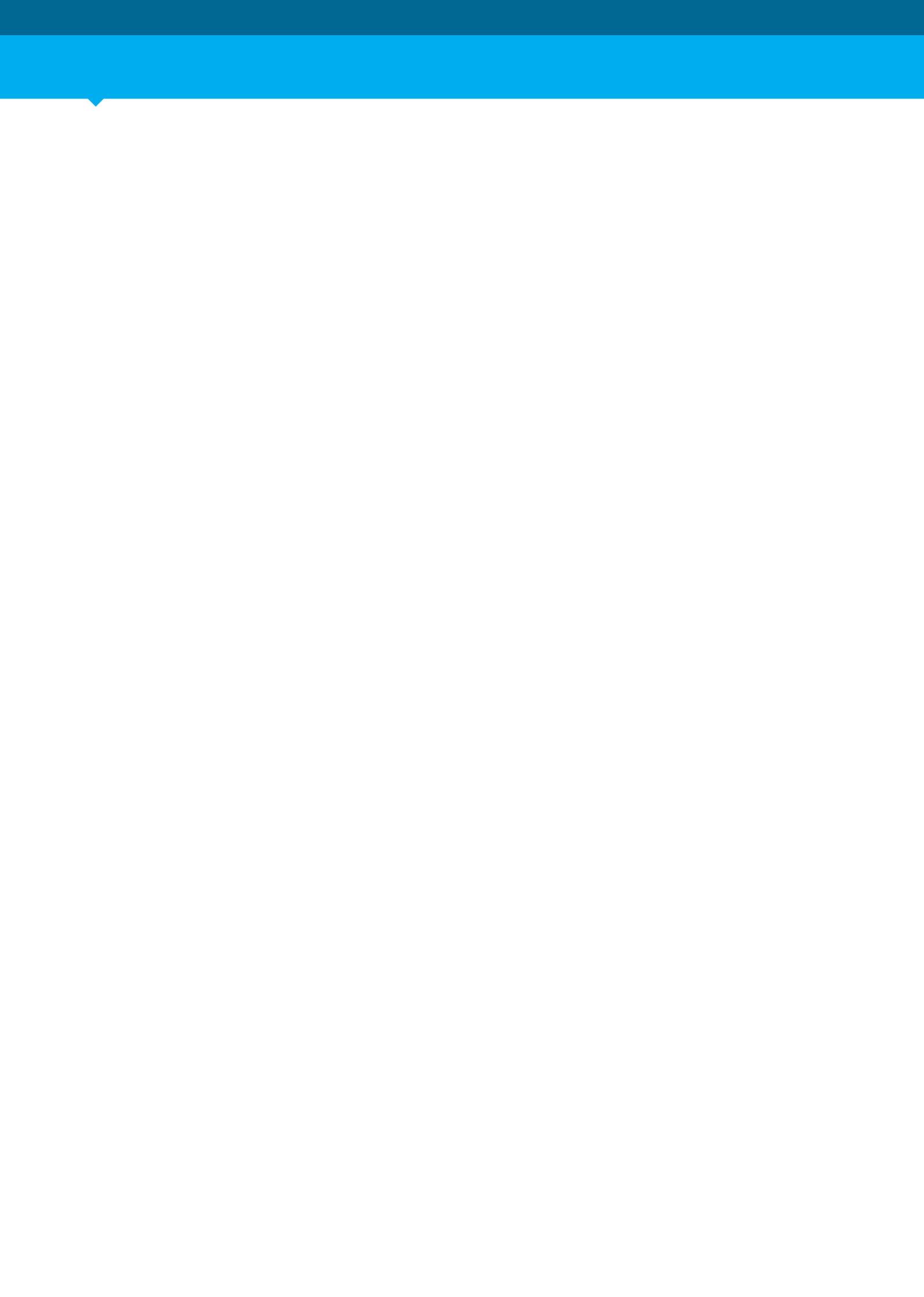
- » Es sollten permanente Mechanismen der Informationsbereitstellung entwickelt werden, welche einschlägige MOF-Nutzerdaten auch einer fachfremden industrieorientierten Nutzergemeinde zugänglich machen. Hierzu zählen insbesondere Adsorptionsdaten, die normalerweise von Anbietern der Adsorptionsmittel zur Verfügung gestellt werden.
- » Es sollten Mechanismen des regelmäßigen Informationsaustausches zwischen Grundlagenforschung, Angewandter Forschung und industrieller F&E ausgebaut werden.
- » Es besteht hoher Forschungsbedarf zu folgenden Themen:
 - Verbesserung der Stabilität von MOFs (hydrolytisch, thermisch)
 - Verringerung der Produktionskosten
 - Entwicklung von Formgebungstechnologien (Formkörper, Verbundstrukturen,
 - Granulate, Beschichtungen, Strukturierung, Mikrosysteme)
 - toxikologische Bewertung (Stäube, Hautkontakt etc.)
 - applikationsrelevante Themen sind: Sensorik, Gasreinigung, Gasspeicherung, Wärmepumpen, Trennverfahren, Katalyse
- » Als wichtige Maßnahme wird die Förderung von Inkubatorprojekten (Demo-, Türöffnerprojekte) in Zusammenarbeit mit Industrieunternehmen empfohlen.
- » Marktsegmente, die in industriell akzeptablen Zeiträumen entwickelt werden können, sollten mit Industriebeteiligung in öffentlich geförderten Forschungsprojekten weiterentwickelt werden.
- » Marktsegmente mit langfristigen Forschungszielen sollten an Hochschulen und außeruniversitären Forschungseinrichtungen weiterentwickelt werden.

Auflistung der Forschungsinstitute und Arbeitsgruppen in Deutschland

Augsburg	Universität Augsburg Institut für Physik	Prof. Dr. Dirk Volkmer
Bayreuth	Universität Bayreuth Lehrstuhl für Anorganische Chemie III	Prof. Dr. Jürgen Senker
Berlin	Humboldt-Universität zu Berlin Lehrstuhl für Quantenchemie der Festkörper und Katalyse	Prof. Dr. Joachim Sauer
	Technische Universität Berlin Institut für Chemie	Prof. Dr. Arne Thomas
Bielefeld	Universität Bielefeld Lehrstuhl für Organische Chemie II	Prof. Dr. Adelheid Godt
Bochum	Ruhr-Universität Bochum Lehrstuhl für Anorganische Chemie II	Prof. Dr. Roland A. Fischer Dr. Rochus Schmid
Bremen	Jacobs University Bremen GmbH Professur für Theoretische Physik	Prof. Dr. Thomas Heine
Dresden	Fraunhofer IFAM Abteilung „Wasserstofftechnologie“	Dr. Lars Röntzsch
	Fraunhofer IKTS Abteilung „Formgebung“	Dr. Tassilo Moritz
	Fraunhofer IWS Abteilung „Chemische Oberflächen- und Reaktionstechnik“	Prof. Dr. Stefan Kaskel
	Technische Universität Dresden Professur für Anorganische Chemie I	Prof. Dr. Stefan Kaskel
	Technische Universität Dresden Professur für Bioanalytische Chemie	Prof. Dr. Eike Brunner
	Technische Universität Dresden Arbeitsgruppe für Theoretische Chemie	Prof. Dr. Gotthard Seifert
Düsseldorf	Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Katalyse	Prof. Dr. Christian Janiak
Erlangen	Erlangen Catalysis Research Center Professur für Katalyse	Prof. Dr. Martin Hartmann
Frankfurt/Main	Goethe-Universität Frankfurt Institut für Anorganische und Analytische Chemie	Prof. Dr. Andreas Terfort
Freiberg	Technische Universität Bergakademie Freiberg Institut für Physikalische Chemie	Prof. Dr. Florian Mertens
Freiburg	Fraunhofer ISE Abteilung „Thermophysikalisches Analyselabor für poröse Materialien“	Dr. Stefan Henninger
Garching	Technische Universität München Lehrstuhl für Theoretische Chemie	Prof. Dr. Karsten Reuter
Hamburg	Universität Hamburg Institut für Anorganische und Angewandte Chemie	Prof. Dr. Michael Fröba

Hannover	Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Institut für Anorganische Chemie	Prof. Dr. Peter Behrens Dr. Michael Wiebcke
	Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie	Prof. Dr. Jürgen Caro
Karlsruhe	Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Funktionelle Grenzflächen	Prof. Dr. Christof Wöll
Kiel	Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Institut für Anorganische Chemie	Prof. Dr. Norbert Stock
Leipzig	Universität Leipzig Institut für Anorganische Chemie	Prof. Dr. Harald Krautscheid
	Universität Leipzig Institut für Experimentelle Physik I	PD Dr. Frank Stallmach
	Universität Leipzig Institut für Experimentelle Physik II	Prof. Dr. Andreas Pöpl PD Dr. Marko Bertmer
	Universität Leipzig Institut für Technische Chemie	Prof. Dr. Roger Gläser
Magdeburg	Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg Lehrstuhl für Technische Chemie	Dr. Alexandra Lieb
München	Ludwig-Maximilians-Universität München Lehrstuhl für Physikalische Chemie	Prof. Dr. Thomas Bein
Oberhausen	Fraunhofer UMSICHT Abteilung „Adsorptionsprozesse“	Dr. Eva Schieferstein
Offenburg	Hochschule Offenburg Maschinenbau und Verfahrenstechnik	Prof. Dr.-Ing. Reiner Staudt
Oldenburg	Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Lehrstuhl für Technische Chemie	Prof. Dr. Michael Wark
Pfingsttal	Fraunhofer ICT Abteilung „Energetische Materialien“	Dr. Stefan Löbbbecke
Potsdam	Universität Potsdam Lehrstuhl für Anorganische Chemie	Prof. Dr. Hans-Jürgen Holdt
Rostock	Universität Rostock Institut für Anorganische Chemie	Prof. Dr. Axel Schulz
Stuttgart	Fraunhofer IGB Abteilung „Anorganische Grenzflächen und Membranen“	Dr. Thomas Schiestel
	Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme Abteilung „Moderne Magnetische Systeme“	Dr. Michael Hirscher
	Universität Stuttgart Institut für Technische Chemie	Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm
Würzburg	Julius-Maximilians-Universität Würzburg Institut für Anorganische Chemie	Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum
	Julius-Maximilians-Universität Würzburg Institut für Organische Chemie	Dr. Florian Beuerle





DECHEMA
Gesellschaft für Chemische Technik
und Biotechnologie e.V.
Theodor-Heuss Allee 25
60486 Frankfurt am Main

Telefon: 069 7564-0
Telefax: 069 7564-117
E-Mail: info@dechema.de