



UNIVERSITÄT
BAYREUTH

H₂-Speicherung in Metal-Organic Frameworks

von
Cornelius Friedrichs



Gliederung

- Einleitung
- Metal-Organic Frameworks
- H₂-Speicherung
- Tuning
- Zusammenfassung
- Quellenverzeichnis



ökonomische Aspekte

peak-oil der Nicht-OPEC-Staaten wurde 2000 erreicht^[1]

→ OPEC-Anteil steigt immer weiter an

Ölpreis stieg in den letzten 10 Jahren um 250%^[1]

→ Wie lange ist Öl bezahlbar?

ökologische Aspekte

giftige Abgase wie CO, CO₂ und schwefelhaltige Verbindungen

Treibgase mit verantwortlich für globale Erwärmung

politische Aspekte

OPEC-Staaten halten mehr als 50% der globalen Ölförderung^[1] mit steigender Tendenz
→ politisches Druckmittel

angespannte politische Lage im Nahen Osten

^[1] <http://de.wikipedia.org/wiki/Peak-Oil>

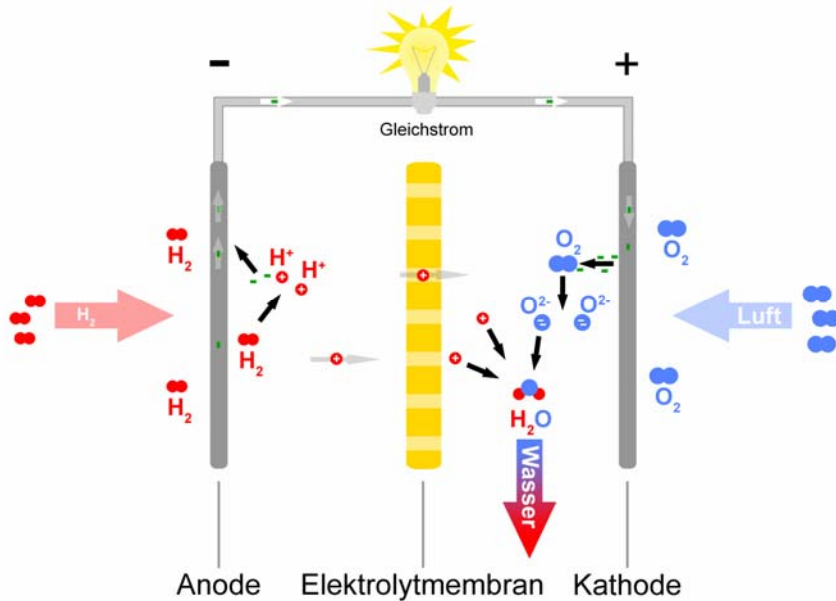


Abb.1: Funktionsweise der Brennstoffzelle^[2]

Vorteile von Wasserstoff-Brennstoffzelle

- Wirkungsgrad (20-70%) größer als bei Verbrennungsmotoren^[1]
- saubere Reaktion mit Sauerstoff zu Wasser
- große gravimetrische Energiedichte von ca. 120MJ/kg

Problematik: Speicherung

PKW bräuchte für 500km ca. 4kg Wasserstoff (48m³ bei RT und 1atm)

→ DOE-Vorgaben^[3]:

bis 2010: 6,0wt-% und 45kg(H₂)/m³

bis 2015: 9,0wt-% und 81kg(H₂)/m³

^[2] <http://de.wikipedia.org/wiki/Brennstoffzelle>

^[3] <http://www.energy.gov/>

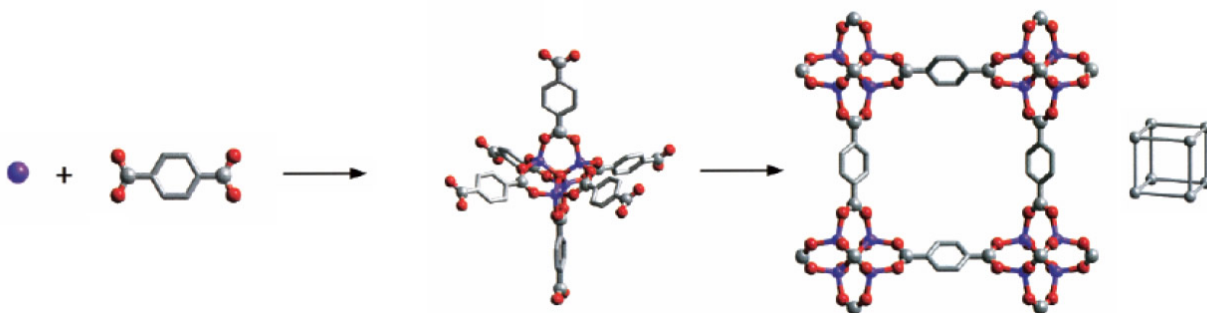


- Metallhydride (z. B. Mg_2NiH_4)
- Komplexe Hydride (z. B. NaAlH_4 , NaBH_4)
- Kohlenstoff-Modifikationen (z. B. Fullerene, Nanotubes etc.)
- **Metal-Organic Frameworks** (MOFs)

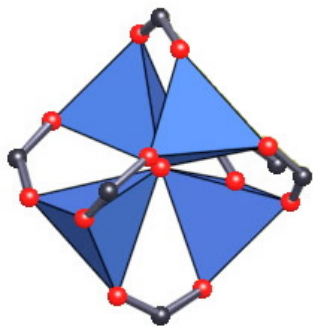


Metal-Organic Frameworks

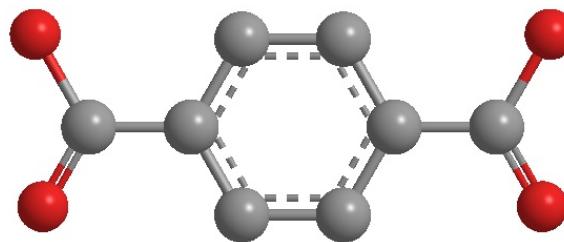
Schematische Synthese von MOF-5 (= IRMOF-1)



Bestandteile:



SBU (Zn₄O-Cluster)



Linker

MOF = SBU + organischer Linker

- große spezifische Oberfläche (oft $>2000\text{m}^2/\text{g}^{[4]}$)

- poröse Struktur

Porengröße [Å]	Einstufung
< 5	ultramikroporös
5 - 20	mikroporös
20 - 500	mesoporös
> 500	makroporös

- thermisch stabil

- kristalline Struktur

- einfache Synthese mit guten Ausbeuten und hoher Reinheit

- viele Variationen und Funktionalisierungen möglich → Tuning

- H_2 wird durch Physisorption aufgenommen

→ keine großen Energien für Adsorption und Desorption nötig

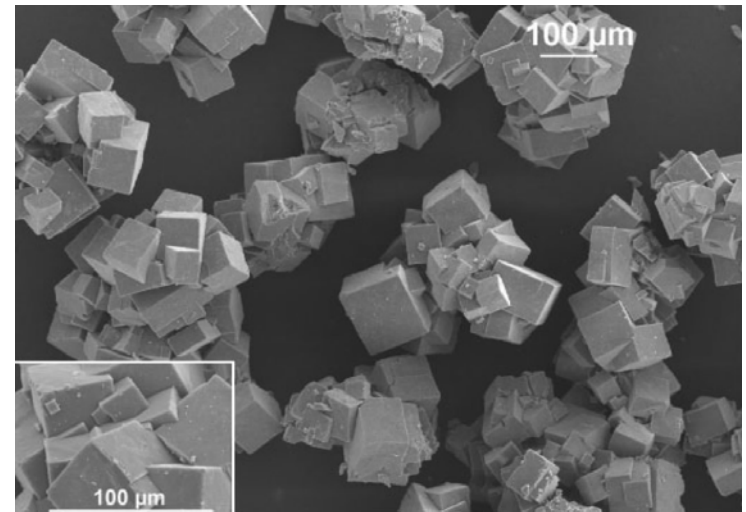


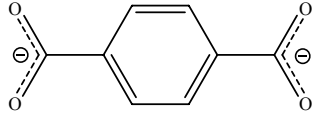
Abb.2: SEM-Aufnahme von MOF-5^[5]

^[4] Jesse L. C. Rowsell and Omar M. Yaghi, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 4748-4758

^[5] Barbara Panella, Michael Hirscher, Hermann Pütter and Ulrich Müller, *Adv. Funkt. Mater.*, **2006**, 16, 520-524

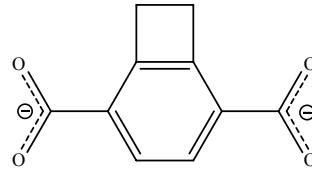


Linker (Auswahl)



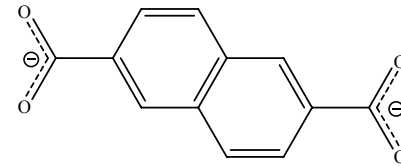
Benzol-1,4-dicarboxylat

bdc



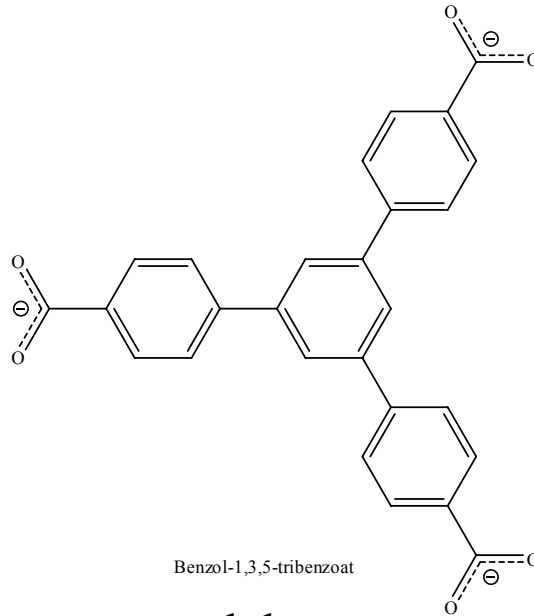
1,2-Dihydrocyclobutabenzol-3,6-dicarboxylat

R⁶-bdc



Naphthalin-2,6-dicarboxylat

ndc



Benzol-1,3,5-tribenzoat

btb



Beispiele für MOFs

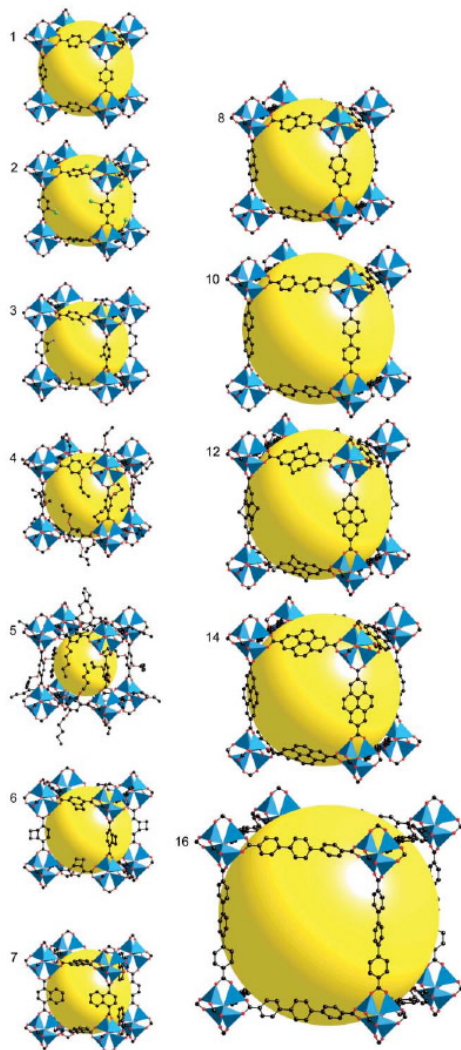


Abb.3: IRMOFs (isoreticular)^[6]

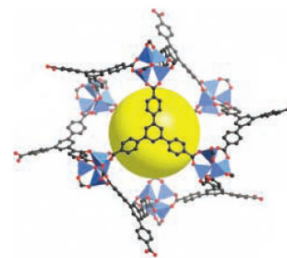


Abb.4: MOF-177^[4]

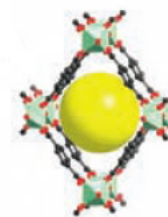
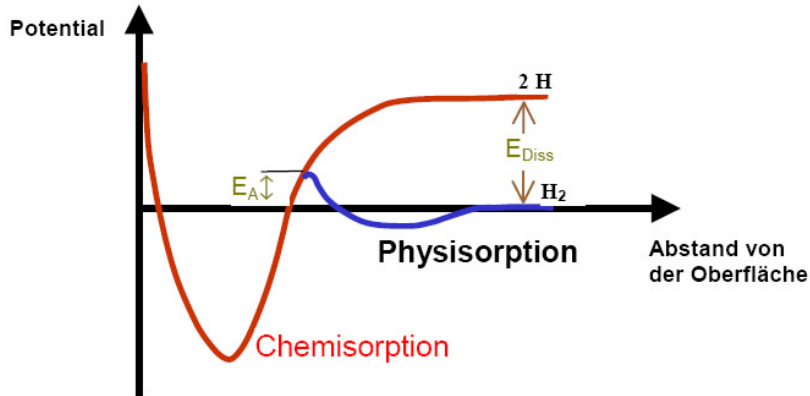


Abb.5: MIL-53^[4]

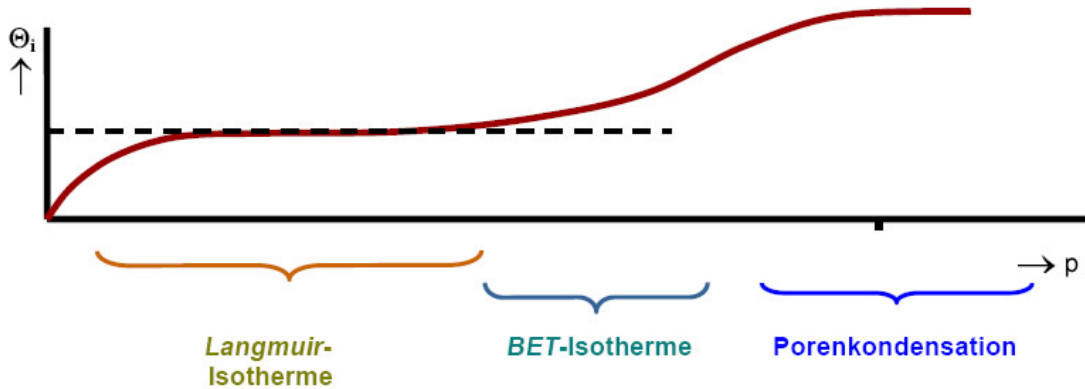


Wasserstoffadsorption



- nur Physisorption
- geringe Adsorptionswärme bis 50kJ/mol

Abb.6: Potential-Verlauf der Adsorption^[7]



- $T_k = 33K$
- keine Kondensation möglich
- Langmuir- und BET-Modell reichen aus

Abb.7: Isothermenmodelle^[7]



Lokalisierung des Wasserstoffs

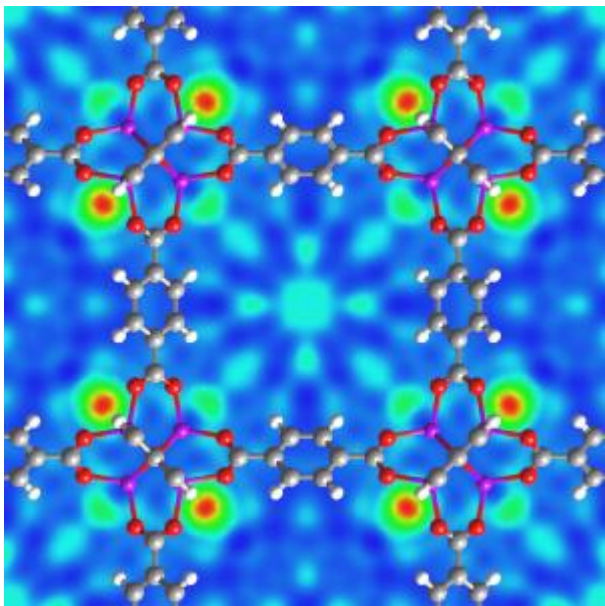


Abb.8: Neutronenstreuung von MOF-5

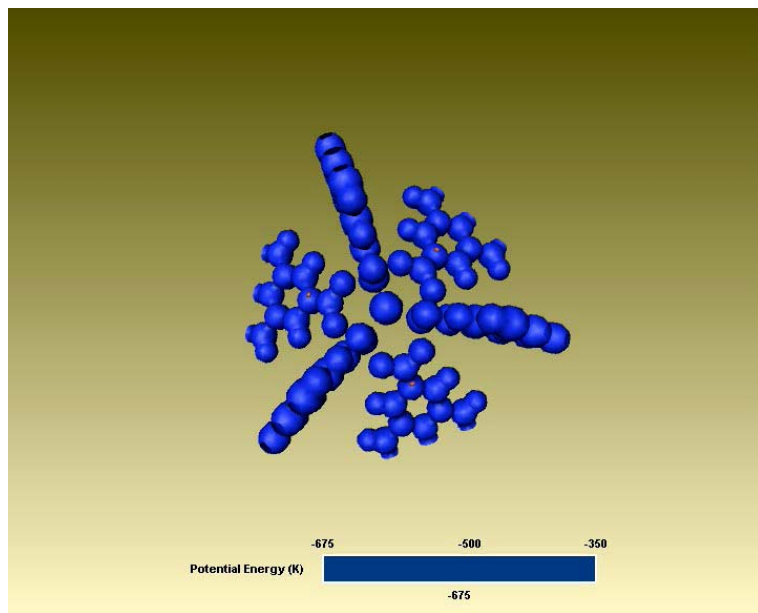


Abb.9: Computersimulation zur Adsorption in MOF-5



Adsorptionsfähigkeit von MOFs

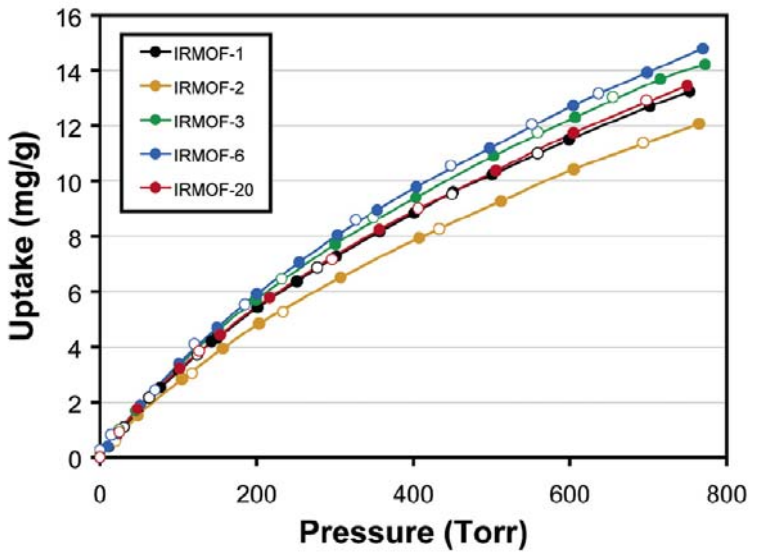
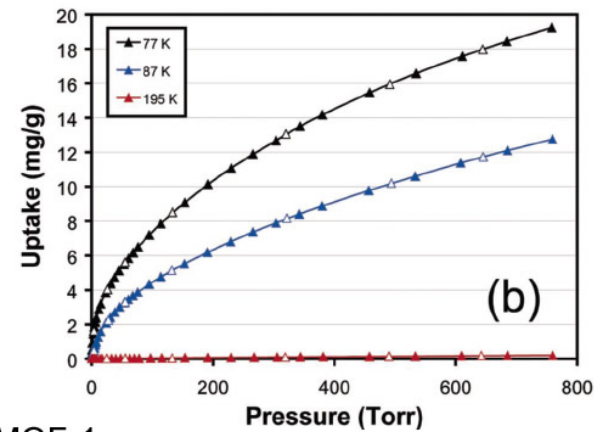
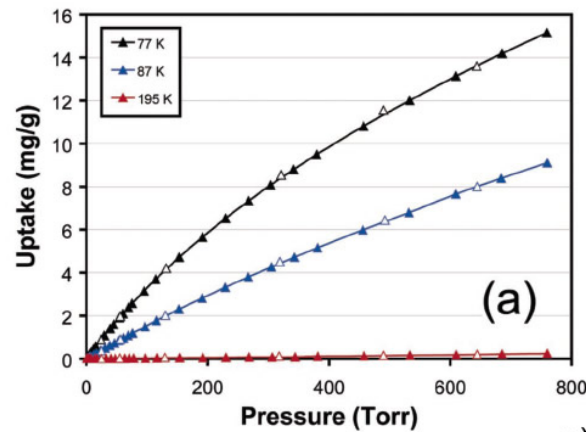


Abb.10: Adsorptionsisothermen bei 77K^[8]



a) IRMOF-1
b) IRMOF-11

Abb.11: Adsorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen^[8]

^[8] Jesse L. C. Rowsell and Omar M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 1304-1315



Material ^[a]	freier/fixer Durchmesser [Å] ^[b,c]	verfügbarer Volumenanteil ^[b,d]	effektive Oberfläche [m ² g ⁻¹] ^[e]	Porenvolumen [cm ³ g ⁻¹] ^[f]	H ₂ -Aufnahme [Gew.-%]	Bedingungen	Lit.
Zn ₄ O(bdc) ₃ , IRMOF-1	7.8/15.2	0.59	3362	1.19	1.32	77 K, 1 atm	[22]
					1.0	RT, 20 bar	[23]
					1.65	RT, 48 atm	[24]
Zn ₄ O(R ⁶ -bdc) ₃ , IRMOF-6	5.9/15.2	0.50	2630	0.93	1.0	RT, 10 atm	[23, 30]
Zn ₄ O(ndc) ₃ , IRMOF-8	8.4/18.0	0.66	1466	0.52	1.50	77 K, 1 atm	[22]
					2.0	RT, 10 atm	[23]
Zn ₄ O(hpdc) ₃ , IRMOF-11	6/12.4	0.40	1911	0.68	1.62	77 K, 1 atm	[22]
Zn ₄ O(tmbdc) ₃ , IRMOF-18	5.4/13.8	0.42	1501	0.53	0.89	77 K, 1 atm	[22]
Zn ₄ O(btb) ₂ , MOF-177	9.6/11.8	0.63	4526	1.61	1.25	77 K, 1 atm	[22]
Al(OH)(bdc), MIL-53(Al)	6.4/6.4	0.29	1590, 1020 ^[f]	–	3.8	77 K, 16 bar	[36, 45]
Cr(OH)(bdc), MIL-53(Cr)	6.6/6.6	0.29	1500, 1026 ^[f]	–	3.1	77 K, 16 bar	[36, 46]
Mn(HCO ₂) ₂	3/4.7	0.10	297 ^[h]	–	0.9	77 K, 1 atm	[26]
Cu ₂ (hfipbb) ₂ (H ₂ hfipbb)	3/4.7	0.03	–	–	1.0	RT, 48 atm	[24]
Ni(cyclam)(bpydc)	6.1/7.6	0.18	817	0.37	1.1	77 K, 1 atm	[47]
Zn ₂ (bdc) ₂ (dabco)	7.8/9.5	0.45	1450 ^[f]	–	2.0	77 K, 1 atm	[48]
Ni ₂ (bpy) ₃ (NO ₃) ₄ (M)	2.4/4.0	0.05	–	0.181 ^[i]	0.8	77 K, 1 atm	[49]
Ni ₂ (bpy) ₃ (NO ₃) ₄ (E)	2.1/4.2	0.05	–	0.149 ^[i]	0.7	77 K, 1 atm	[49]
Ni ₃ (btc) ₂ (3-pic) ₆ (pd) ₃	8.5/10.7	0.30	–	0.63	2.1	77 K, 14 bar	[49]
Zn ₄ O(L ¹) ₃	3.8/7.8	0.21	502 ^[h]	0.20	1.12	RT, 48 bar	[28]
Zn ₄ O(L ²) ₃	3.8/5.4	0.17	396 ^[h]	0.13	0.98	RT, 48 bar	[28]
Cu ₂ (pzdc) ₂ (pyz), CPL-1	3.4/5.0	0.04	–	–	0.2	89 K, 1 atm	[40]
Cu ₂ (bptc), MOF-505	6.7/10.1	0.37	1646	0.63	2.48	77 K, 1 atm	[50]

[a] bdc = Benzol-1,4-dicarboxylat, R⁶-bdc = 1,2-Dihydrocyclobutabenzol-3,6-dicarboxylat, ndc = Naphthalin-2,6-dicarboxylat, hpdc = 4,5,9,10-Tetrahydro-pyren-2,7-dicarboxylat, tmbdc = 2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-dicarboxylat, btb = Benzol-1,3,5-tribenzoat, hfipbb = 4,4'-(Hexafluoropropyliden)bis(benzoat), cyclam = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan, bpydc = 2,2'-Bipyridyl-5,5'-dicarboxylat, dabco = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, bpy = 4,4'-Bipyridin, btc = Benzol-1,3,5-tricarboxylat, 3-pic = 3-Picolin, pd = Propan-1,2-diol, L¹ = 6,6'-Dichlor-2,2'-diethoxy-1,1'-binaphthyl-4,4'-dibenzoat, L² = 6,6'-Dichlor-2,2'-dibenzoyloxy-1,1'-binaphthyl-4,4'-dibenzoat, bptc = Biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylat. [b] Die Rechnungen wurden mit dem Softwarepaket Cerius² ausgeführt. Soweit verfügbar wurden kristallographische Daten der evakuierten Gerüste genutzt. [c] Freier und fixer Durchmesser geben die maximale Abmessung der Kugeln an, die die Öffnungen passieren können bzw. sich in die größten Poren des Gerüsts einpassen. [d] Berechnet mithilfe eines Sondenradius von 1.45 Å, entsprechend dem kinetischen Durchmesser von H₂. [e] Wenn nicht anders angegeben berechnet nach dem Langmuir-Modell aus N₂-Adsorptionsdaten, aufgenommen bei 77 K. [f] BET-Oberfläche gemäß N₂-Adsorption bei 77 K. [g] BET-Oberfläche gemäß CO₂-Adsorption bei 195 K. [h] BET-Oberfläche gemäß CO₂-Adsorption bei 273 K. [i] Wenn nicht anders angegeben, berechnet nach dem Dubinin-Radushkevich-Verfahren aus N₂-Adsorptionsdaten bei 77 K. [j] Als Adsorbat wurde Methanol verwendet.

Abb.12: Eigenschaften verschiedener MOFs^[4]



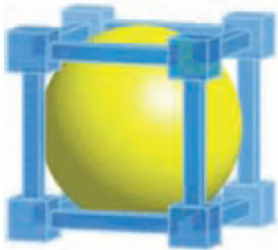
Wie kann die Wasserstoffadsorption beeinflusst werden?

→ **Vermehrung der adsorptiven Zentren**

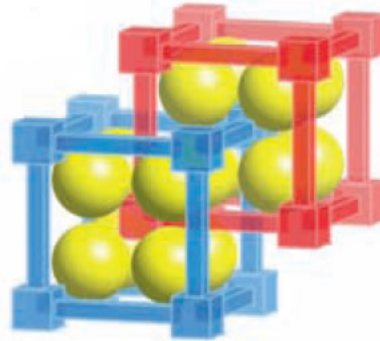
- Variation der Linker und SBUs → neue MOFs
- Catenierung
- Imprägnierung

Catenierung

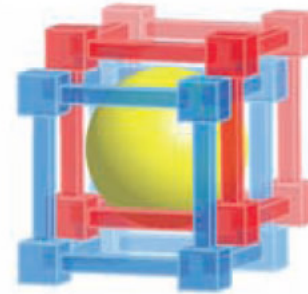
einfache Pore



Durchdringung



Verflechtung



Verknüpfung

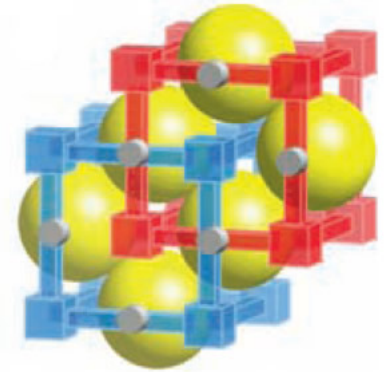
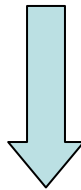


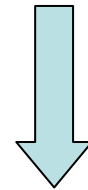
Abb.13: Typen der Catenierung^[4]



im evakuierten
Zustand nicht
stabil



Blockierung von
adsorptiven
Zentren



beste Alternative

Catenierung

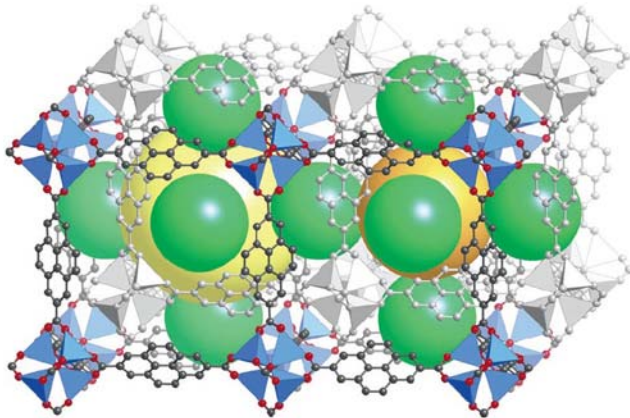


Abb.14: Cateniertes IRMOF-13^[8]

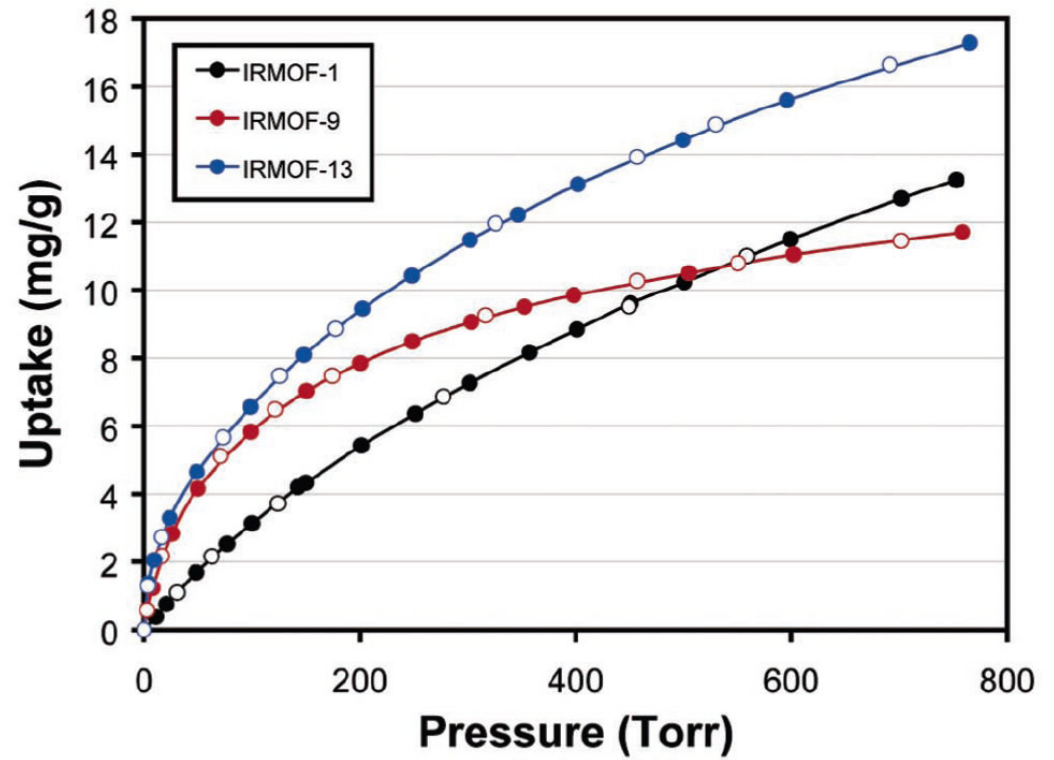


Abb.15: Isothermen von catenierten MOFs (IRMOF-1 uncateniert)^[8]

Einführen einer Gastspezies

Voraussetzungen:

- sehr niedriger Dampfdruck
- minimale Wechselwirkung mit dem Gerüst
- neue Adsorptionszentren
- kleines Gewicht

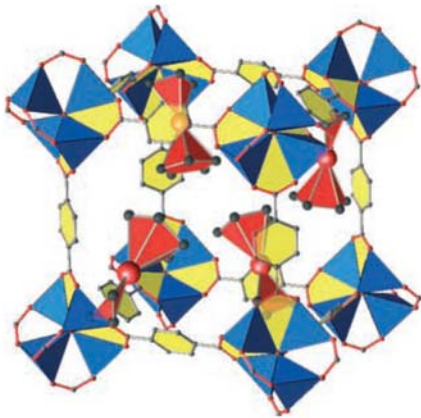


Abb.16: $[\text{Pd}(\text{cp})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ in MOF-5^[9]

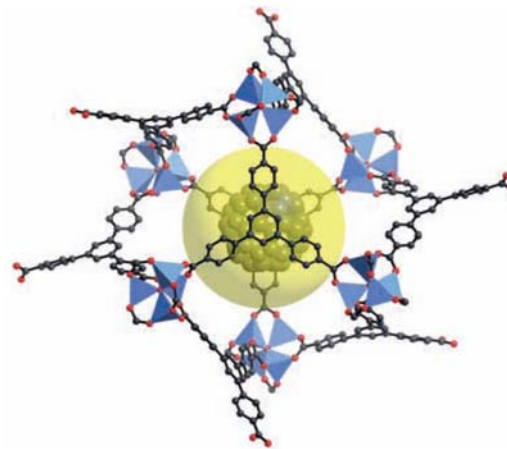


Abb.17: C_{60} in MOF-177^[4]

- In der Erforschung der Adsorption von MOFs steckt viel Potential auf Grund der vielen Variationsmöglichkeiten
- Es existieren nicht genug Informationen zu Imprägnierung und Catenierung
- Vereinheitlichung der Messverfahren und Berechnungen notwendig
→ bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse
- Imprägnierung könnte eine aussichtsreiche Möglichkeit sein, die Adsorption zu erhöhen
→ z. B. Imprägnierung mit Polymeren
- Neue MOFs aus Leichtmetallen wie Aluminium, Magnesium etc.
→ geringere Dichte



- [1] <http://de.wikipedia.org/wiki/Peak-Oil>
- [2] <http://de.wikipedia.org/wiki/Brennstoffzelle>
- [3] <http://www.energy.gov/>
- [4] Jesse L. C. Rowsell and Omar M. Yaghi, *Angew. Chem.*, 2005, 117, 4748-4758
- [5] Barbara Panella, Michael Hirscher, Hermann Pütter and Ulrich Müller, *Adv. Funkt. Mater.*, 2006, 16, 520-524
- [6] Nathaniel L. Rose, Mohamed Eddaoudi, Jaheon Kim, Michael O'Keeffe and Omar M. Yaghu, *CrystEngComm*, 2002, 4(68), 401-404
- [7] Prof. Dr. Axel Brehm, Vorlesungsscript „Adsorption“
- [8] Jesse L. C. Rowsell and Omar M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 1304-1315
- [9] Stephan Hermes, Marie-Katrin Schröter, Rochus Schmid, Lamma Khodeir, Martin Muhler, Arno Tissler, Richard W. Fischer und Roland A. Fischer, *Angew. Chem.*, 2005, 117, 6394-6397