

**Kleinporige Zirconium-basierte  
Metall-organische Gerüstverbindungen:  
Grundlegende Untersuchungen zur Synthese und  
Präparation von elektrisch leitfähigen Kompositen**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Hendrik Albert Schulze, M. Sc.

[2020]

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens

Korreferent: Prof. Dr. Rolf J. Haug

Tag der Promotion: 28.07.2020

## Kurzzusammenfassung

Poröse Materialien sind schon seit längerer Zeit von großem Interesse für Anwendungen in unterschiedlichsten Bereichen. Gerade die in den letzten Jahren in den Mittelpunkt des Interesses gerückten Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs) eröffnen viele neue Möglichkeiten. Dies liegt in ihren unzähligen Kombinationsmöglichkeiten aus anorganischen und organischen Bausteinen, ihren einstellbaren Porengrößen und ihren verschiedensten Funktionalitäten begründet. Gleichzeitig rückte in den letzten Jahren der Bedarf an neuen elektrisch leitfähigen Materialien zunehmend in den Fokus, wodurch sehr viele Forschungsvorhaben in diesem Bereich angesiedelt sind. So ist ein umfangreiches Interesse bei der Bereitstellung von neuen Elektrodenmaterialien für den Einsatz in Batterien und auch als Material für spezifische Sensoren erkennbar. Da allerdings nur sehr wenige MOFs eine intrinsische elektrische Leitfähigkeit aufweisen, sie wegen ihrer Struktur aber vielversprechend für solche Anwendungen sind, ist die Einbringung einer elektrischen Leitfähigkeit in einen normalerweise isolierenden MOF von hoher Relevanz.

Diese Dissertation beschäftigt sich daher mit der Entwicklung elektrisch leitfähiger Komposite aus beispielhaften MOFs und leitfähigen Kohlenstoffmaterialien. Für diese grundlegenden Studien wurde die bereits gut erforschte Klasse der Zirconium-basierten MOFs, insbesondere Vertreter aus der UiO-66-Familie, aufgrund ihrer besonders hohen Stabilität ausgewählt. Verschiedene literaturbekannte Synthesewege wurden standardisiert und für den Einsatz in Synthesen von Kompositen optimiert. Für ein ausgewähltes UiO-66-Derivat (UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>) wurde auch die Fähigkeit zur Aufnahme von Natriumionen demonstriert, wodurch dieser MOF als potenzielles Material für die Nutzung in Natriumionenbatterien in Frage kommt. Zusätzlich wurden neue und bislang nur wenig beschriebene Zr-basierte MOFs auf Basis des relativ kurzen Linkermoleküls Bernsteinsäure synthetisiert. Mit Hilfe von Flüssig-NMR-Spektroskopieverfahren und isotonenmarkierten Verbindungen wurden in diesem Zuge auch Nebenreaktionen der organischen Komponenten in der Syntheselösung herausgearbeitet.

Die eigentlichen Komposite der MOFs wurden, außer mit chemisch konvertiertem Graphen, schwerpunktmäßig mit Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) präpariert. Durch die Verwendung von CNTs, im Vergleich zu chemisch konvertiertem Graphen, konnte die Leitfähigkeit drastisch erhöht werden. Die Komposite wurden als Pulver synthetisiert und auch als Schichten mit einigen UiO-66-Derivaten in unterschiedlicher Strukturierung auf Glassubstraten abgeschieden. Der Nachweis der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Komponenten erfolgte über einfache initiale Sensorexperimente. Zusätzlich wurde aufgrund der Strukturierung der Komposite die Möglichkeit zur Synthese von elektronischen Bauteilen im Nanometerbereich eröffnet.

Stichworte: Metall-organische Gerüstverbindungen, Kohlenstoffnanoröhren, Komposite, elektrische Leitfähigkeit, Sensorik, Elektrodenmaterialien





## Abstract

Porous materials are of great interest for applications in most diverse fields for a longer time. Especially the substance class of metal-organic frameworks (MOFs) opens many new possibilities. This is due to the innumerable possible combinations of inorganic and organic building blocks, their tunable pore sizes and their various functionalities. Simultaneously, the demand for new electrically conductive materials has come into focus, which is why a lot of research has settled in this area. There is, for example, a strong interest in the provision of new electrode materials for the use in batteries and as materials for specific sensors. However, as only few MOFs are intrinsically electrically conductive, but are nevertheless promising for such applications due to their structures, the integration of electrical conductivity into a normally insulating MOF is of high interest.

Hence, this dissertation deals with the development of electrically conductive composite materials of exemplary MOFs with conductive carbon materials. For these fundamental studies, the well-investigated class of zirconium-based MOFs, especially members of the UiO-66 family, were selected because of their exceptionally high stability. Different literature-known synthesis paths were standardized and optimized for the use in composite syntheses. For a selected UiO-66 derivative (UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>), the sodium ion storing ability was demonstrated, making this MOF a potential material for the usage in sodium ion batteries. Furthermore, new and up to now only less characterized Zr-MOFs based of the comparatively short linker molecule succinic acid were synthesized. In this context, side reactions of the organic components in the synthesis solution were determined using liquid NMR-spectroscopic methods and isotopically labeled compounds.

The actual composites of the MOFs were prepared, apart from chemically converted graphene, primarily with carbon nanotubes (CNTs). By using CNTs in comparison to chemically converted graphene, the conductivity could be drastically increased. The composites were synthesized as powders and in the case of a few UiO-66 derivatives also as coatings with different structures on glass substrates. The electronic interaction of the components was proven by simple initial sensing experiments. Additionally, based on the morphology of the composites, the preparation of electronic components at the nanometer scale was achieved.

Keywords: Metal-organic frameworks, carbon nanotubes, composites, electrical conductivity, sensing, electrode materials



## Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Prof. Dr. Peter Behrens für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die interessanten und vielfältigen Aufgaben. Durch das in mich gesetzte Vertrauen konnte ich neben der eigentlichen Dissertation viele weitere Gebiete kennenlernen und Erfahrungen erlangen. Ebenso möchte ich der Studienstiftung des deutschen Volkes für die finanzielle und ideelle Unterstützung über lange Phasen meiner Promotionszeit danken.

Prof. Dr. Rolf J. Haug gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats und die interessanten Impulse aus den gemeinsamen Projekttreffen und Prof. Dr. Nadja-Carola Bigall für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes. Für die Korrektur dieser Arbeit gilt mein Dank insbesondere Dr. Mandy Jahns und Marcel Schulz.

Ein großes Dankeschön gilt dem gesamten Arbeitskreis Behrens für die nette und gut begleitete Aufnahme vor nun fast acht Jahren als studentische Hilfskraft und dafür, dass ihr mich dann noch so lange ertragen habt. Für die Durchführung von Messungen danke ich vielen momentanen und nahezu allen ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises. Besonders hervorheben möchte ich aber Dr. Mandy Jahns, Dr. Alexander Mohmeyer und Malte Schäfer für die Physisorptionsmessungen sowie Katharina Nolte und Dr. Dennes Nettelroth für die TG-Messungen. Für die TEM-Aufnahmen danke ich Dawid Warwas und Dr. Bastian Hoppe für die Einführung in seine Versuchsaapparaturen „Marke Eigenbau“. Marcel Schulz danke ich für seine Weisheiten, die den Arbeitsalltag deutlich bereicherten. Dr. Andreas Schneider danke ich für seine Unterstützung bei Studienbelangen und für seine katalytische Wirkung bei den unterschiedlichsten Angelegenheiten.

Für nette Stunden und schöne Erlebnisse außerhalb der Uni möchte ich meinen Kommilitonen und Freunden aus dem Studium danken, wobei ich besonders Tim Pinkvos, Dennis Müller und Nils Keppler hervorheben möchte.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch meinen Eltern für ihre jahrelange mentale und praktische Unterstützung sowie meinen Großeltern, die leider den Abschluss dieser Arbeit nicht gemeinsam erleben durften.



**Abkürzungsverzeichnis**

AA	<i>engl.</i> acetic acid (Essigsäure)
Äq.	Äquivalent
BA	<i>engl.</i> benzoic acid (Benzoessäure)
<i>bdc</i>	<i>engl.</i> benzene-dicarboxylate (Terephthalat)
BET	Brunauer, Emmet, Teller
<i>bht</i>	Benzolhexathiolat
<i>bipy</i>	2,2'-Bipyridin
<i>btc</i>	<i>engl.</i> benzene-tricarboxylate (Trimesat)
<i>bzpd</i>	Benzophenon-4,4'-dicarboxylat
<i>cal</i>	Calix[4]aren
CAU	Christian-Albrechts-Universität
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
ccp	<i>engl.</i> cubic closed packing (kubisch dichteste Kugelpackung)
c.n.	<i>engl.</i> coordination number (Koordinationszahl)
CNT	<i>engl.</i> carbon nanotube (Kohlenstoffnanoröhre)
CVD	<i>engl.</i> chemical vapour deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
<i>dhtz</i>	Dihydotetrazin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
<i>dobdc</i>	2,5-Dihydroxyterephthalat
Dr. rer. nat	Doktor der Naturwissenschaften
DSC	<i>engl.</i> differential scanning calorimetry (dynamische Differenzkalorimetrie)
<i>dsbdc</i>	2,5-Dimercaptoterephthalat
DTA	Differenzthermoanalyse
DUT	Dresden University of Technology
DWCNT	<i>engl.</i> double wall carbon nanotube (doppelwandige Kohlenstoffnanoröhre)

---

ELM	<i>engl.</i> elastic layer-structured MOF (elastischer schicht-strukturierter MOF)
engl.	englisch
FA	<i>engl.</i> formic acid (Ameisensäure)
FOM	<i>engl.</i> figure of merit (Gütezahl)
<i>fum</i>	Fumarat
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
HOMO	<i>engl.</i> Highest Occupied Molecular Orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
IBU	<i>engl.</i> inorganic building unit (anorganische Baueinheit)
IRMOF	isoretikulärer MOF
LNQE	Laboratory für Nano- und Quantenengineering
LUMO	<i>engl.</i> Lowest Unoccupied Molecular Orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
<i>m%</i>	Prozentualer Massenanteil
MIL	Material from Institut Lavoisier
MIP	<i>engl.</i> Materials from Institute of porous materials of Paris
MOF	<i>engl.</i> metal-organic framework (Metall-organische Gerüstverbindung)
M. Sc.	<i>engl.</i> Master of Science
MWCNT	<i>engl.</i> multi wall carbon nanotube (mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre)
NMR	<i>engl.</i> nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)
OER	<i>engl.</i> oxygen evolution reaction (Sauerstoffentwicklungsreaktion)
ORR	<i>engl.</i> oxygen reduction reaction (Sauerstoffreduktionsreaktion)
PCN	<i>engl.</i> porous coordination network (poröses Koordinationsnetzwerk)
PCP	<i>engl.</i> porous coordination polymer (poröses Koordinationspolymer)
<i>pd</i>	2,3-Pyrazindithiolat
PIZOF	<i>engl.</i> porous interpenetrated zirconium-organic framework (poröse interpenetrierte Zirconium-organische Gerüstverbindung)
Prof.	Professor / Professorin

---

REM	Rasterelektronenmikroskop
s.	siehe
SALE	<i>engl.</i> solvent assisted linker exchange (Lösungsmittelunterstützter Linkeraustausch)
SALI	<i>engl.</i> solvent assisted linker incorporation (Lösungsmittelunterstützte Linkereingliederung)
SAW	<i>engl.</i> surface acoustic wave (akustische Oberflächenwelle)
<i>suc</i>	Succinat
SWCNT	<i>engl.</i> single wall carbon nanotube (einwandige Kohlenstoffnanoröhre)
TCNQ	Tetacyanochinodimethan
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
TTF	Tetrathiafulvalen
<i>tftb</i>	Tetrathiafulvalentetrabenzoat
UiO	Universität i Oslo
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel
ZIF	<i>engl.</i> zeolitic imidazolate framework (zeolithische Imidazolat-Gerüstverbindung)





## Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung.....	I
Abstract .....	III
Danksagung .....	V
Abkürzungsverzeichnis .....	VII
Inhaltsverzeichnis.....	XI
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Allgemeine Grundlagen .....</b>	<b>3</b>
2.1 Metall-organische Gerüstverbindungen .....	3
2.1.1 Grundlegender Aufbau und Synthese von Metall-organischen Gerüstverbindungen .....	3
2.1.2 Zirconium-basierte Metall-organische Gerüstverbindungen.....	10
2.1.3 Metall-organische Gerüstverbindungen mit elektrischer Leitfähigkeit .....	17
2.2 Kohlenstoffmaterialien.....	22
2.2.1 Phasen und Modifikationen des Kohlenstoffs .....	23
2.2.2 Kohlenstoffnanoröhren.....	24
2.3 Kompositmaterialien mit Metall-organischen Gerüstverbindungen .....	27
2.3.1 Komposite von MOFs mit Kohlenstoffmaterialien.....	27
2.3.2 Sonstige auf MOFs basierende Komposite .....	31
2.4 Anwendungsgebiete von elektrisch leitfähigen Metall-organischen Gerüstverbindungen und ihren Kompositen .....	32
2.4.1 Anwendungen in der Sensorik.....	32
2.4.2 Anwendungen als Elektrodenmaterialien.....	34
<b>3 Analytische Methoden.....</b>	<b>37</b>
3.1 Röntgendiffraktometrie .....	37
3.2 Rasterelektronenmikroskopie .....	38
3.3 Transmissionselektronenmikroskopie .....	38
3.4 Physisorption .....	38
3.5 Thermogravimetrie.....	39
3.6 Kernresonanzspektroskopie.....	39
3.7 Infrarotspektroskopie.....	39
3.8 Leitfähigkeits- und sensorische Messungen.....	40
<b>4 Experimenteller Teil.....</b>	<b>43</b>
4.1 Darstellung bekannter Metall-organischer Gerüstverbindungen.....	43
4.1.1 Darstellung von UiO-66 und Derivaten.....	43
4.1.2 Darstellung des Zr- <i>fum</i> -, Zr- <i>bzpd</i> - und Zr- <i>cal</i> -MOFs.....	47
4.2 Darstellung von Zr-MOFs mit Bernsteinsäure als Linkermolekül .....	49
4.2.1 Synthesen in Wasser.....	49

4.2.2 Synthesen in DMF .....	50
4.3 Präparation von MOF-Kompositen mit Kohlenstoffnanomaterialien .....	51
4.3.1 Komposite aus UiO-66 und Graphen .....	51
4.3.2 Komposite aus UiO-66 und dessen Derivaten mit Kohlenstoffnanoröhren .....	52
4.3.3 Komposite weiterer Zr-basierter MOFs mit Kohlenstoffnanoröhren .....	53
4.3.4 Schichten von Kompositen Zr-basierter MOFs mit Kohlenstoffnanoröhren .....	53
4.4 Ausstattung von UiO-66-basierten MOFs und MOF–CNT-Kompositen für weiterführende Anwendungsgebiete .....	54
4.4.1 Einsatz ausgewählter Schichten als Sensormaterial .....	54
4.4.2 Nanosensorik .....	54
4.4.3 Neutralisation von UiO-66-(COOH) <sub>2</sub> in Hinblick auf die Anwendung in Natriumionenbatterien .....	54
<b>5 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>55</b>
5.1 Darstellung bekannter Zr-basierter Metall-organischer Gerüstverbindungen und deren Ausstattung zum Einsatz in Kompositen .....	55
5.1.1 Darstellung von UiO-66 und Derivaten .....	56
5.1.2 Darstellung von Zr- <i>fum</i> -, Zr- <i>bzpd</i> - und Zr- <i>cal</i> -MOFs .....	86
5.2 Darstellung von Zr-MOFs mit Bernsteinsäure als Linkermolekül .....	92
5.2.1 Synthesen in wässrigen Lösungen .....	93
5.2.2 Synthesen in DMF .....	104
5.3 Präparation von MOF-Kompositen mit Kohlenstoffnanomaterialien .....	121
5.3.1 Komposite aus UiO-66 und Graphen .....	121
5.3.2 Komposite aus UiO-66 und dessen Derivaten mit Kohlenstoffnanoröhren .....	127
5.3.3 Komposite weiterer Zr-basierter MOFs mit Kohlenstoffnanoröhren .....	145
5.3.4 Schichten von Kompositen Zr-basierter MOFs mit Kohlenstoffnanoröhren .....	158
5.4 Ausstattung von UiO-66-basierten MOFs und MOF–CNT-Kompositen für weiterführende Anwendungsgebiete .....	164
5.4.1 Einsatz ausgewählter Komposite als Sensormaterial .....	164
5.4.2 Potenzielle Sensorbauteile im Nanometerbereich .....	168
5.4.3 Neutralisation von UiO-66-(COOH) <sub>2</sub> in Hinblick auf die Anwendung in Natriumionenbatterien .....	169
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>175</b>
<b>7 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>181</b>
<b>8 Anhang .....</b>	<b>197</b>
8.1 Chemikalienliste .....	197
8.2 Ergänzende Analysen und Daten .....	198
8.3 Lebenslauf .....	220

## 1 Einleitung

Jede Generation steht vor Herausforderungen, die sie aufgrund äußerer Einflüsse einer immer komplexer werdenden Welt oder dem konkurrenzbedingten Willen zur Innovation meistern muss. Der wohl wichtigste Aspekt des laufenden Jahrhunderts wird in der Abmilderung des Klimawandels liegen. Neue Technologien mit neuen multifunktionalen Materialien zur Erhöhung des Wirkungsgrades von chemischen Prozessen sowie der Speicherung von Energie sind bedeutende Faktoren für diese Menschheitsaufgabe. Eine Klasse von Materialien, die Aufgaben dieses Typs erfüllen könnten, sind die Metall-organischen Gerüstverbindungen.

Metall-organische Gerüstverbindungen (*metal-organic frameworks*, MOFs) sind anorganisch-organische Hybridmaterialien, die aus Metall-Oxo-Clustern aufgebaut sind, welche durch organische Moleküle, die sogenannten Linker, verbrückt sind. Auf diesem Weg ergeben sich Gerüststrukturen meist dreidimensionaler Natur, welche in vielen Fällen von einem Porensystem durchzogen sind, das von Molekülen verschiedener Größen erreicht werden kann. Durch den modularen Aufbau und die Wahlmöglichkeit zwischen unterschiedlichsten Metallionen und Linkerlängen können Porengrößen und -geometrien eingestellt werden und z. B. auch katalytisch wirksame Stellen an den anorganischen Knotenpunkten, den IBUs (*inorganic building units*), eingebaut werden. Die Auswahl an als Linkermoleküle in Frage kommenden organischen Molekülen mit verschiedensten Funktionalisierungen ist nahezu unerschöpflich, weshalb für nahezu jede Anwendung ein optimales Material entwickelt werden kann.<sup>1-3</sup>

Ein großer Nachteil vieler MOFs liegt in der eingeschränkten Stabilität gegen thermische und chemische Einflüsse.<sup>4</sup> Außergewöhnlich stabile Verbindungen können aber in der Klasse der Zr-basierten MOFs, besonders bei der Verwendung verhältnismäßig kurzer Linkermoleküle (z. B. Fumarsäure oder Terephthalsäure und ihre Derivate) ausgemacht werden.<sup>5-9</sup> Diese hochporösen Materialien sind vielfach beschrieben und bereits für viele Anwendungen (z. B. Gasspeicherung oder Sensorik) evaluiert worden.<sup>10-12</sup> Besonders interessant sind sie zusätzlich als Modellsubstanzen für den Einsatz in neuen MOF-basierten Systemen. So kann zuerst die Funktionalität des Gesamtsystems untersucht werden, ohne dass Probleme durch Zersetzungs Vorgänge des MOFs in erster Instanz in Betracht gezogen werden müssen.

Metall-organische Gerüstverbindungen konnten schon in verschiedenen Applikationsgebieten eine gewisse Popularität erreichen. Anwendungen in elektrischen Systemen werden allerdings bislang nur in sehr viel geringerem Umfang betrachtet. Dies liegt daran, dass nur sehr wenige und teilweise sehr spezielle MOFs eine intrinsische elektrische Leitfähigkeit aufweisen.<sup>13</sup> Der Leitfähigkeitswert lässt sich zudem kaum gezielt einzustellen und geht bei einigen Konzepten auch mit dem Verlust eines gewissen Teils der Porosität einher.<sup>14,15</sup> Folglich sind MOFs für Anwendungen als z. B. Elektrodenmaterial oder elektrochemisches Sensormaterial für den spezifischen Nachweis von Analyten zurzeit noch nicht die Materialklasse der Wahl, obwohl viele Ansätze zur Implementierung diskutiert werden.<sup>16,17</sup>

Synergien sind nicht nur in ökonomischen Systemen von höchstem Interesse, sie können sich auch im Design von Materialien niederschlagen. Eine Eigenschaft, die ein Material nicht aufweist, welche aber von einem anderen Material gestellt wird, kann durch die Bildung eines Komposits auf dieses übertragen werden.<sup>2,18-20</sup> Bezogen auf diese Arbeit wird das in der Weise vollzogen, dass Komposite aus den eigentlich elektrisch nicht leitfähigen Zr-MOFs mit elektrisch gut leitfähigen Kohlenstoffmaterialien gebildet werden. So können der Materialklasse der MOFs auch die Anwendungsfelder der Elektronik eröffnet werden, womit das Zielgebiet dieser Arbeit formuliert ist.

Wie schon erwähnt, sind viele Zr-basierte MOFs bereits sehr umfangreich erforscht. Dies ist auf der einen Seite natürlich zu begrüßen; auf der anderen Seite haben sich aber sehr viele Synthesevorschriften etabliert, die oft nur schwer miteinander zu vergleichen sind. Aus diesem Grund beschäftigt sich ein Teil dieser Arbeit mit der standardisierten Kristallisation von Derivaten des auf dem Linker Terephthalsäure basierenden MOFs UiO-66 (UiO: *Universitetet i Oslo*) unter Einbeziehung der modulierten Synthese.<sup>5,21-23</sup> So wird ein Repertoire an vergleichbaren Vorschriften generiert und jeweils ein Syntheseweg für die spätere Präparation von Kompositen optimiert. Ferner wird die Eignung des mit zwei zusätzlichen Carbonsäuregruppen an den Linkermolekülen ausgestatteten UiO-66-Derivats für den Einsatz als Elektrodenmaterial in Natriumionenbatterien für stationäre Anwendungen diskutiert und grundlegende Untersuchungen hierzu werden vorgestellt. Neben Vertretern dieser sehr wichtigen MOF-Gruppe werden noch weitere Verbindungen mit funktionellen Linkermolekülen aus der Literatur reproduziert und ebenso für den Einsatz in Kompositen optimiert.<sup>6,24,25</sup> Bislang kaum beschriebene Zr-MOFs stellen die Verbindungen MIP-203 und MIP-204 dar, deren IBUs vornämlich durch Bernsteinsäureanionen verbrückt werden.<sup>26,27</sup> Die Synthesen dieser besonders kleinporigen MOFs in verschiedenen Lösungsmitteln werden im Zuge dieser Arbeit detailliert beschrieben. Darüber hinaus werden diese Synthesen durch NMR-spektroskopische Untersuchungen der Syntheselösungen mit isotoopenmarkierten Verbindungen tiefergehend beleuchtet.

Der zentrale Punkt dieser Arbeit stellt die Ausstattung der optimierten MOFs mit einer elektrischen Leitfähigkeit dar. Dabei werden Komposite mit chemisch konvertiertem Graphen präsentiert und die Vorteile der Verwendung von eindimensionalen mehrwändigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs, *multi wall carbon nanotubes*) herausgearbeitet.<sup>28</sup> Durch die Bildung von hochgradig homogenen Kompositen aus MOFs und CNTs können die Komposite mit einer über viele Größenordnungen einstellbaren elektrischen Leitfähigkeit ausgestattet werden, ohne dass ein Verlust der Eigenschaften der Gerüstverbindungen auftritt. Diese Komposite können als Pulver, aber auch als Beschichtungen mit unterschiedlichen Strukturierungen auf Glassubstraten präpariert werden. Untersuchungen zu den sensorischen Eigenschaften solcher Schichten können die elektronische Wechselwirkung zwischen den CNTs und den MOF-Kristallen belegen. Der Umstand, dass die CNTs als Kristallisationskeime für die MOF-Kristalle dienen, führt zu einzigartigen Morphologien der Komposite, wodurch sich auch neue Anwendungsmöglichkeiten als nanostrukturierte elektronische Bauteile ergeben.

## 2 Allgemeine Grundlagen

Poröse Materialien stellen eine schon seit Langem auch im industriellen Maßstab wichtige Materialklasse dar. Die rein anorganischen Zeolithe sind schon aufgrund ihres teilweise natürlichen Ursprungs seit einigen Jahrhunderten bekannt und ihre Klasse konnte gerade im Laufe des 20. Jahrhunderts massiv ausgebaut werden. Neben diesen und weiteren oft rein anorganischen Materialien haben in den letzten Jahren auch anorganisch-organische Hybridmaterialien an Bedeutung gewonnen. Die in dieser Arbeit beleuchteten kristallinen Metall-organischen Gerüstverbindungen (engl. *metal-organic frameworks*, MOFs) stellen eine wichtige Familie dieser Materialien dar. Diese im Regelfall elektrisch isolierenden Materialien werden in dieser Arbeit durch die Bildung von Kompositen mit Kohlenstoffnanoröhren mit einer extrinsischen elektrischen Leitfähigkeit ausgestattet. Dieses Kapitel beschreibt deshalb die Grundlagen der MOFs und der von Kohlenstoffnanomaterialien, die zum Verständnis der durchgeführten Synthesen und der Evaluation der Ergebnisse notwendig werden. Außerdem wird ein Überblick von schon bekannten MOFs mit intrinsischer elektrischer Leitfähigkeit und von Kompositen mit ihren Anwendungen gegeben, um die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse entsprechend des aktuellen Forschungsstandes einordnen zu können.

### 2.1 Metall-organische Gerüstverbindungen

#### 2.1.1 Grundlegender Aufbau und Synthese von Metall-organischen Gerüstverbindungen

Die Vertreter der Klasse der Metall-organischen Gerüstverbindungen zeigen eine Fülle an unterschiedlichen Eigenschaften, wodurch für nahezu jede erdenkliche Anwendung eines porösen Materials ein MOF zur Verfügung steht. Dies zeigt sich auch an der weltweit großen Zahl an Forschungsgruppen, die sich dieser Thematik annehmen und mittlerweile zehntausende Verbindungen für unterschiedlichste Anwendungsgebiete veröffentlicht haben. Durch diese noch immer rasanten Anstiege der Verbindungsanzahl und Anwendungsmöglichkeiten, mag diese Materialgruppe sehr komplex und schlecht durchschaubar wirken – allerdings basieren sämtliche MOFs auf einem relativ leicht verständlichen Bauprinzip, das an dieser Stelle dargelegt wird.

Grundsätzlich basieren MOFs auf Gerüsten, die durch die Ausbildung von Koordinationsbindungen zwischen Metalloxid-basierten Baueinheiten (engl. *inorganic building units*, IBUs) und sogenannten organischen Linkermolekülen basieren. Diese Linkermoleküle weisen mindestens zwei Koordinationsstellen, oftmals Carboxylatgruppen, auf und wirken entsprechend verbrückend zwischen den IBUs.<sup>29</sup> Durch diesen fortlaufenden Aufbau der Koordinationsverbindung ergeben sich ein- bis dreidimensionale Netzwerke (Abbildung 1), die durch ihren Aufbau auch als poröse Koordinationspolymere (engl. *porous coordination polymers*, PCPs) bezeichnet werden.

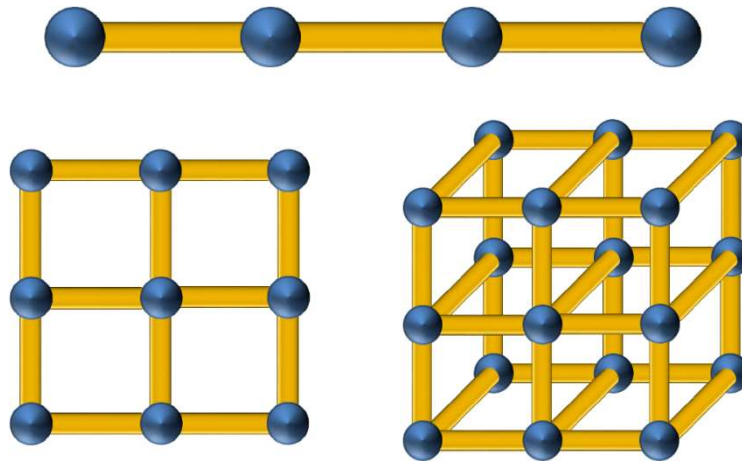


Abbildung 1: Prinzipieller Aufbau von Koordinationspolymeren – oben: eindimensionales Koordinationspolymer, unten links: zweidimensionales Koordinationspolymer, unten rechts: dreidimensionales Koordinationspolymer; bezogen auf MOFs repräsentiert die blaue Kugel die IBU und das orange Stäbchen ein beliebiges ditopisches Linkermolekül.

Diese oben eingeführte Bezeichnung des porösen Koordinationspolymers sowie die schematischen Darstellungen implizieren schon das Vorhandensein einer Porosität, die grundsätzlich zumindest bei mehrdimensionalen Verbindungen auch gegeben ist, aber aufgrund von strukturellen Einschränkungen nicht zwangsläufig zugänglich für Gastmoleküle sein muss. Die Trennung der „klassischen“ Koordinationsverbindungen von Metall-organischen Gerüstverbindungen ist an verschiedenen Punkten nicht ganz einfach durchzuführen, weshalb es schon diverse Diskussionen und Empfehlungen zur Einordnung von MOFs gab.<sup>30,31</sup> Zur Vereinfachung und Abgrenzung sind in dieser Arbeit MOFs als zwei- und dreidimensionale poröse Koordinationspolymere aufzufassen. Rein eindimensionale Verbindungen werden dann in dieser Arbeit als lineare Koordinationspolymere bezeichnet. Wie in der obigen Abbildung auch ersichtlich ist, kommt es in allen gezeigten Fällen zur Koordination von einem Linkermolekül zu je zwei IBUs. Dies muss aber nicht immer der Fall sein. Die Topizität gibt die Anzahl der Verbrückungen eines Linkers an. Ein hier schematisch gezeigter ditopischer Linker koordiniert folglich gleichzeitig an zwei IBUs, bei einem tritopischen Linker werden dann drei Koordinationsbindungen zu drei IBUs aufgebaut. Es können sogar Gerüste mit hexa-<sup>32</sup> als auch octatopischen<sup>33</sup> sowie mit Linkermolekülen mit einer noch größeren Topizität aufgebaut werden.<sup>34</sup>

Die obige Beschreibung des strukturellen Aufbaus von MOFs ist sehr stark verallgemeinert, was darin begründet liegt, dass es durch den modularen Aufbau der Verbindungen und die große Bandbreite an möglichen Metallionen und Linkermolekülen nahezu unendlich viele Kombinationsmöglichkeiten gibt. Die Auswahl des Metallions hat schon einen großen Einfluss auf die Geometrie der IBU, die Länge des Linkers steht in gewissem Rahmen im Zusammenhang mit der Porengröße und eine mögliche Funktionalisierung der Linkermoleküle führt zu einer weiteren Einstellgröße der Poreneigenschaften. Aufgrund dieser großen Zahl an modularen Bausteinen kann für nahezu jede Anwendung ein MOF gezielt optimiert werden.<sup>35-37</sup> Infolgedessen sind Metall-organische Gerüstverbindungen mit berichteten BET-Oberflächen von bis zu über  $7.000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  für viele Bereiche, in denen es zum Einsatz von porösen

Materialien kommt, von Interesse.<sup>38</sup> Große Gebiete, die in dieser Arbeit nur eine untergeordnete Rolle spielen, sind die Gasspeicherung und Gastrennung,<sup>39,40</sup> die heterogene Katalyse<sup>41-43</sup> als auch die Biomedizintechnik.<sup>44-46</sup> Anwendungsgebiete, bei denen eine elektrische Leitfähigkeit mit einbezogen wird, beispielsweise die Sensorik, die Batterietechnik oder die Thermoelektrik, werden an anderer Stelle in dieser Arbeit detaillierter beleuchtet.<sup>16,17,47-49</sup>

Die Entwicklung von Metall-organischen Gerüstverbindungen begann in den 1990er Jahren<sup>50</sup> und in den ersten Jahren der Forschung kristallisierten sich zwei archetypische Vertreter dieser Verbindungen heraus, MOF-5<sup>51</sup> und HKUST-1<sup>52</sup> (*Hong Kong University of Science and Technology*). Diese sollen auch in dieser Arbeit als Beispielverbindungen für die Beschreibung des strukturellen Aufbaus von MOFs dienen. Die IBU des MOF-5 besteht aus vier Zinkionen, welche tetraedrisch von Sauerstoffatomen bzw. -ionen koordiniert sind. Dabei teilen sich die vier Tetraeder ein gemeinsames Oxidion im Zentrum der IBU und jeweils drei Sauerstoffatome aus der Koordination mit den deprotonierten Carboxylatgruppen des Linkermoleküls. Als Linkermolekül dient in diesem Fall das zweifach deprotonierte Anion der Terephthalsäure. Dieses besitzt zwei Koordinationsstellen, und stellt damit einen ditopischen Linker dar. Insgesamt kommt es dann zu einer sechsfachen oktaedrischen Koordination jeder IBU, wodurch sich ein dreidimensionales Netzwerk mit kubisch-primitiver Topologie ergibt (Abbildung 2, links). HKUST-1 ist ein Kupfer-basierter MOF mit einem tritopischen Linkermolekül. Zwei Kupfer(II)-ionen werden in einer IBU jeweils quadratisch-pyramidal von Sauerstoffatomen koordiniert; dabei stammen jeweils vier Sauerstoffionen vom deprotonierten Linkermolekül, der Trimesinsäure, und jeweils ein Sauerstoffatom von koordiniertem Wasser. Insgesamt wird so eine IBU von vier Linkermolekülen koordiniert. Die Strukturierung erinnert an ein Schaufelrad, weshalb solche Struktur motive auch als *paddle-wheel* bezeichnet werden. Durch das tritopische Linkermolekül baut sich ein dreidimensionales Netzwerk auf (Abbildung 2, Mitte). Neben MOF-5 und HKUST-1 ist auch die IBU des sehr bekannten UiO-66 (siehe Kapitel 2.1.2), als auch ihre Verbrückungen über die entsprechenden Linkermoleküle zu dreidimensionalen Netzwerken, in Abbildung 2 zusammengestellt.

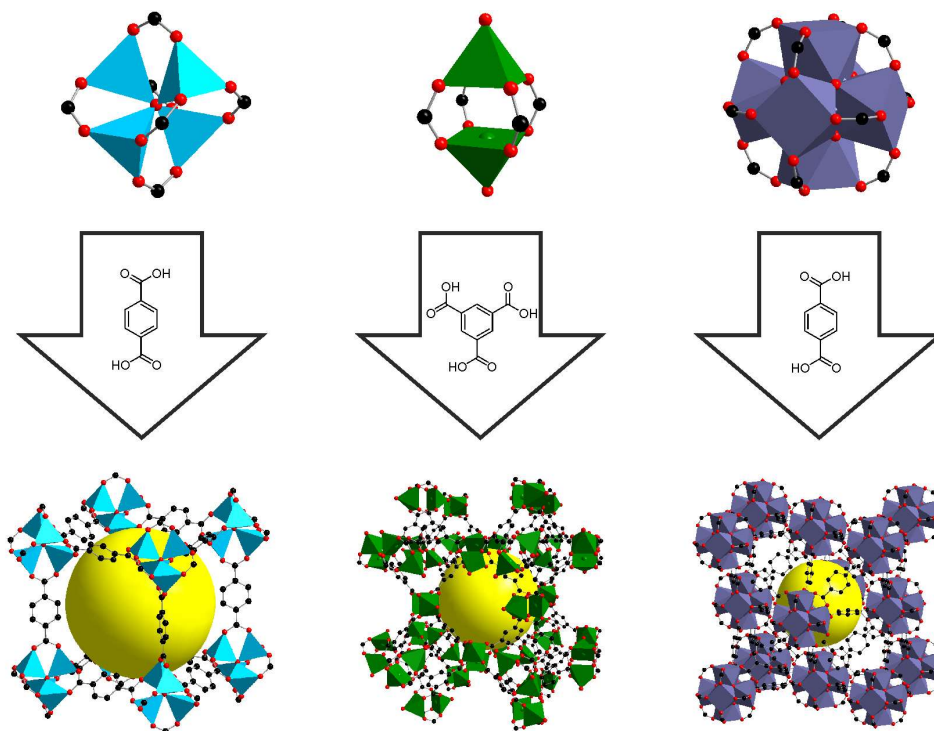


Abbildung 2: Schematische Kombination von IBUs mit den entsprechenden Linkermolekülen zum Aufbau von MOF-5 (links), HKUST-1 (Mitte) und UiO-66 (rechts); die Abbildungen sind nicht maßstabsgetreu und der eingezeichnete Porenraum (gelb) stellt nur die Position, nicht die tatsächliche räumliche Ausdehnung der Pore dar (Farbcode: rot: Sauerstoffatome, schwarz: Kohlenstoffatome, hellblau: Koordinationspolyeder des Zinkions in MOF-5, grün: Koordinationspolyeder des Kupferions in HKUST-1, blaugrau: Koordinationspolyeder des Zirconiumions in UiO-66; Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Kristallstrukturdaten aus <sup>53-55</sup>.

Eine strukturelle Besonderheit im Falle des HKUST-1 ist der geringe Cu-Cu-Abstand innerhalb der IBU und die relativ frei zugängliche und wenig durch Linkermoleküle blockierte IBU. Dadurch liegen sogenannte *open metal-sites* vor, die gerade für die elektronischen Eigenschaften des Gerüsts von großem Interesse sind und beispielsweise auch die Physisorption bestimmter Gase unterstützen.<sup>56</sup>

In verschiedenen Fällen lassen sich Reihen von Metall-organischen Gerüstverbindungen herstellen, bei denen stets die gleiche IBU eingesetzt wird und lediglich das Linkermolekül verändert wird. Eine solche isoretikuläre Reihe auf Basis des MOF-5 hat als IRMOF-Reihe (engl. *isoreticular metal-organic framework*, IRMOF) Bekanntheit erlangt.<sup>57</sup> Hier zeigt sich das grundlegende Konzept, dass durch längere Linkermoleküle auch größere Poren erreicht werden und dass es durch sterisch aufwendigere Linker oder Substituenten am Linker auch wieder zu einer Verkleinerung der Porengröße kommt. Diese isoretikuläre Reihe ist keine Besonderheit des MOF-5 oder von ditopischen Linkermolekülen. Beispielsweise kann auch das tritopische Linkermolekül des HKUST-1 in alle drei Richtungen um zwei Benzolringe erweitert werden. Dieser MOF auf Basis der IBU des HKUST-1 wird als MOF-399 bezeichnet.<sup>58</sup> Eine Verlängerung um lediglich einen Benzolring ist auch möglich, jedoch weist der entstehende MOF eine andere Topologie auf. Eine isoretikuläre Reihe ist auch im Falle von Zirkonium-basierten MOFs möglich und ist in Kapitel 2.1.2 in Abbildung 4 bildlich dargestellt.



### Typische Synthese von MOFs:

Für die Synthese eines MOFs gibt es verschiedenste Ansätze.<sup>59</sup> Der wohl wichtigste und populärste Weg erfolgt über eine solvothermale Synthese. Prinzipiell wird dabei so vorgegangen, dass in dem jeweiligen Lösungsmittel das Metallsalz und der organische Linker gelöst bzw. dispergiert wird und ggf. weitere Zusätze eingesetzt werden (vgl. modulierte Synthese, siehe unten). Das Reaktionsgemisch wird dann in einem Autoklav oder einem Teflon-abgedichteten Schraubdeckelglas bei der entsprechenden Reaktionstemperatur gelagert. Nach einsetzender Kristallisation werden die Reaktionsgemische oft noch länger im Ofen belassen, da dadurch ein weiteres Kristallwachstum oder auch die Umkristallisation zu thermodynamisch stabileren Phasen möglich ist. Als Lösungsmittel wird in vielen Fällen DMF eingesetzt – die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel ist aber bei verschiedenen MOFs ebenso möglich.<sup>5,6,60,61</sup> Die solvothermalen Bedingungen erhöhen die Löslichkeit der vor allem unter Normalbedingungen meist schlecht löslichen organischen Komponenten. Zusätzlich können sich unter Einbeziehung des Lösungsmittels (metastabile) Komplexe bilden, welche dann als Vorstufe für die eigentliche Kristallisation der Gerüstverbindung dienen.<sup>59,62</sup> Zusätzlich wird unter den solvothermalen Bedingungen die Viskosität des Lösungsmittels verringert, wodurch Diffusionsprozesse in der Syntheselösung unterstützt werden und der Aufbau des MOFs zusätzlich erleichtert wird.<sup>59</sup> In einigen speziellen Fällen kommt es analog zu diesem Weg direkt zur Bildung des gewünschten kristallinen Materials bei der Kombination des Metallsalzes mit dem Linkermolekül in einem geeigneten Lösungsmittel.<sup>63</sup> Ein weiterer Weg zur Auslösung der Nukleation ist die Zugabe weiterer Substanzen zur Syntheselösung. Gleichzeitig ist so auch die Beschichtung von Substraten und die Präparation von Kompositen möglich. Beispielsweise kann ein orientiertes Wachstum von MOFs auf mesoporösem Silica erreicht werden.<sup>64</sup> Die heterogene Kristallisation kann auch in dieser Arbeit gut anhand der Kristallisation von MOF-Partikeln um Kohlenstoffnanoröhren nachvollzogen werden.<sup>28</sup>

Neben der dargelegten solvothermalen Syntheseroute sind auch die elektrochemische Abscheidung von MOFs,<sup>65,66</sup> die Synthese durch den Einfluss von Ultraschall<sup>67,68</sup> oder Mikrowellen,<sup>69–71</sup> den Einsatz eines mechanochemischen Weges<sup>72,73</sup> oder ein CVD-Verfahren (*chemical vapour deposition*)<sup>74</sup> zu nennen. Diese Möglichkeiten sollen aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter thematisiert werden.

### Modulierte Synthese:

Verschiedene MOFs konnten erst durch die Durchführung einer modulierten Synthese zugänglich gemacht werden.<sup>6,24,25,61</sup> Bei einer modulierten Synthese muss zunächst zwischen einer Koordinations- und einer Deprotonierungsmodulation unterschieden werden. Im Falle einer Koordinationsmodulation läuft eine Konkurrenzreaktion zwischen dem Linkermolekül und dem Modulator bei der Koordination an der IBU ab.<sup>23,75</sup> Im Falle von Dicarbonsäuren als Linker werden entsprechend Monocarbonsäuren als modulierende Agenzien eingesetzt.<sup>21,76–78</sup> Die Konkurrenzreaktion hat den Vorteil, dass viele Koordinationsstellen temporär durch den Modulator bis zu einer finalen Koordination durch den Linker

blockiert werden, die dann erst dem Gerüstaufbau dient. Dadurch erfolgt die Kristallisation im Zuge der Reduzierung der Übersättigung und der Verlangsamung der Kristallkeimbildung und des Kristallwachstums reversibel und kontrollierter. So entstehen tendenziell weniger Kristallkeime, die jedoch zu größeren Kristallen heranwachsen können. Ein Modulator kann somit auch als ein „Entschleuniger“ für die beschriebenen Prozesse verstanden werden. Dabei ist allerdings hinzuweisen, dass ein Modulatorzusatz zwar oftmals die gewünschten Effekte zeigt, er aber auch die Kristallisation komplett verhindern kann. Ein weiterer Nebeneffekt der Modulation ist der, dass es in einigen Fällen bei bestimmten Modulatorkonzentrationen zu einer Blockade bzw. Verlangsamung des Wachstums verschiedener Kristallfacetten kommen kann, wodurch dann auch die Morphologie der entstehenden Kristalle beeinflusst wird.<sup>22</sup>

Neben der grundsätzlichen Zugänglichkeit von neuen Materialien kann, durch die geschickte Auswahl des Modulators und der Konzentration, die Bildung von Kristallen mit hoher Monodispersität, gezielter Morphologie sowie die Bildung von Einkristallen gefördert werden. Zusätzlich zu dieser Koordinationsmodulation ist auch eine Modulation durch unterschiedliche Grade der Deprotonierung der Linkermoleküle möglich, wobei die beiden Ansätze auch voneinander aufgrund der sich einstellenden pH-Wert-Änderung bei einer Modulatorzugabe abhängen.<sup>79</sup> Das Prinzip basiert dabei darauf, dass durch die Veränderung des pH-Wertes der Anteil der deprotonierten und damit koordinationsfähigen Linkermoleküle verändert wird. Zusätzlich wird auch die Löslichkeit des Linkers stark beeinflusst.<sup>80</sup> Beispielsweise löst sich eine schwache Säure in einem stark sauren Milieu in der Regel schlechter als in einem neutralen oder basischen Milieu.

Modulatoren können auch zur Bildung von Vorstufen der IBUs eingesetzt werden. So können IBUs vollständig durch Modulatormoleküle koordiniert in einer Reaktionslösung vorliegen und erst in einem nächsten Schritt wird das Linkermolekül zugegeben, wodurch die Kristallisation des MOFs beginnt. Beispielsweise kann ein Komplex, welcher der für Zr-basierte MOFs typischen IBU (siehe Kapitel 2.1.2) entspricht, durch Methacrylatgruppen vollständig koordiniert in einer Syntheselösung vorliegen.<sup>62</sup> In einem weiteren Syntheseschritt wird dann der Linker (Terephthalsäure oder Muconsäure) zugegeben und die Kristallisation des MOFs beginnt. Zusätzlich hat der Modulator Ameisensäure durch seine geringe Größe als Formiat die Möglichkeit, selbst als Linkermolekül in Erscheinung zu treten.<sup>81</sup>

Es ist aber gerade in Bezug auf die Benutzung von Modulatoren auch zu beachten, dass der Einsatz von Modulatoren die Anzahl von Defekten im Kristall oft erhöht.<sup>82,83</sup> Zusätzlich können auch unterschiedliche Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten einen Einfluss auf die Defektanzahl in einem MOF-Kristall haben.<sup>63,84</sup> Im Falle von MOFs ist es möglich, dass beispielsweise einzelne Linkermoleküle fehlen und die Koordinationsstellen an der IBU durch den Modulator oder durch Lösungsmittelmoleküle besetzt werden.<sup>85</sup> Von der anderen Seite aus betrachtet können auch IBUs fehlen, wodurch sich relativ große Fehlstellen im Gerüst ausbilden.<sup>86</sup> In bestimmten Fällen können Defekte in MOFs auch so regelmäßig vorkommen, dass sich eigene, vom MOF abgeleitete, Strukturen bilden.<sup>84,87</sup> Prinzipiell machen Defekte folglich einen MOF poröser und erzeugen, je nach Struktur des

MOFs, zusätzliche *open-metal sites* an den IBUs.<sup>85</sup> Solche Defekte können auch funktionalisiert werden<sup>88</sup> und für den Einsatz in der Katalyse als Lewis-saure Stellen von Vorteil sein<sup>89,90</sup> – beispielsweise verursacht der Modulator Trifluoressigsäure bei bestimmten MOFs besonders viele Fehlstellen.<sup>91</sup> Grundsätzlich ist aber anzumerken, dass die Anwesenheit von Defekten die Stabilität der Gerüstverbindung reduziert, da die Anzahl der Verbrückungen zwischen den IBUs reduziert werden.<sup>92</sup>

#### Postsynthetische Modifikationen:

Manche für spezielle Anwendungen interessante Metall-organische Gerüstverbindungen lassen sich weder direkt noch durch den Einsatz eines Modulators kristallisieren. Die Gründe hierfür können vielfältig sein und sind bislang nur wenig erforscht. Offensichtliche Punkte sind aber die fehlende Verfügbarkeit des Linkers in der Reaktionslösung aufgrund einer zu geringen Löslichkeit als auch die Stabilität bzw. die Reaktivität des Linkermoleküls in der Reaktionslösung. Verschiedene Linkermoleküle oder darin vorhandene Struktur motive können Reaktionen mit dem Lösungsmittel eingehen oder aber schlicht die Synthesebedingungen, wie z. B. durch die Zersetzung von thermisch labilen Substituenten am Linker, nicht unverändert überstehen. In solchen Fällen stehen noch die „Werkzeuge“ der postsynthetischen Prozessierung zur Verfügung, also Reaktionen bzw. Veränderungen am MOF ohne Veränderung der eigentlichen Gerüsttopologie.<sup>93</sup> Im wohl bekanntesten Beispiel hierfür, der postsynthetischen Modifikationen, werden chemische Reaktionen am bereits im MOF koordinierten Linkermolekül durchgeführt.<sup>8</sup> Prinzipiell stehen dafür sämtliche Reaktionen offen, die auch presynthetisch am Linker durchgeführt werden können, allerdings müssen Restriktionen aufgrund der sterischen Gegebenheiten im Porensystem beachtet werden. Eine besonders elegante und chemisch ggf. auch simple Methode könnte die Entschützung von funktionellen Gruppen darstellen.<sup>94</sup> Neben den chemischen Reaktionen am Linkermolekül können im Falle von freien Koordinationsstellen noch weitere Linkermoleküle eingefügt werden (SALI, *solvent assisted linker incorporation*). Dazu wird sich freien oder durch Modulatormoleküle oder Lösungsmittelmoleküle besetzten Koordinationsstellen bedient.<sup>95</sup> Im Falle eines zweidimensionalen MOFs ist auf diesem Wege auch die Verbrückung zu einem dreidimensionalen Netzwerk möglich.<sup>96</sup> Verwandt hierzu ist der postsynthetische Linkeraustausch, bei welchem ein Linkermolekül aus der Struktur entfernt wird und durch ein neues Molekül ersetzt wird. Da diese Methode durch das Lösungsmittel unterstützt wird, wird diese Methode oft auch als SALE (*solvent assisted linker exchange*) bezeichnet. Dabei besteht auch die Möglichkeit, das neu eingefügte Linkermolekül etwas länger zu wählen als das auszutauschende, um dadurch die Porengröße zu erhöhen.<sup>97-99</sup> Neben den Reaktionen oder dem Austausch von Linkermolekülen können ähnliche Veränderungen auch an der IBU durchgeführt werden. Beispielsweise können Metallionen der IBUs durch Behandlung in anderen Metallsalzlösungen ausgetauscht werden, wodurch ein teilweiser oder kompletter Austausch der Metallionen durchgeführt wird.<sup>100</sup> Dieser Prozess wird im Allgemeinen als Transmetallation bezeichnet und ist besonders für die Synthese von MOFs mit Metallionen geeignet, welche bei den herrschenden Synthesebedingungen nicht stabilisiert werden können. Neben

Mischungen der Metallionen, können auch MOFs mit unterschiedlichen Linkermolekülen im Gerüst synthetisiert werden. Neben der naheliegenden Methodik eines SALES, können auch direkt sogenannte *mixed-linker MOFs* aus einer Synthese erhalten werden.<sup>101–103</sup>

Ein nicht seltenes Problem vieler Metall-organischer Gerüstverbindungen stellt eine geringe Stabilität bei höheren Temperaturen als auch durch verschiedene chemische Einflüsse wie Lösungsmittelbehandlungen oder gar der Behandlung in wässrigen Lösungen unterschiedlicher pH-Werte dar. Diese mangelnde Stabilität führt zu einer (Teil-)Amorphisierung oder der partiellen bis vollständigen Degradierung der Verbindungen. Dies ist in vielen Fällen nicht erwünscht – lediglich spezielle Anwendungen in der Biomedizintechnik machen sich diese Eigenschaften zu Nutze. In einigen Studien werden sich langsam auflösende MOFs untersucht um kontrolliert in den Poren vorhandene Wirkstoffe freizusetzen.<sup>44</sup> Auch besteht die Möglichkeit, dass das Linkermolekül an sich den Wirkstoff darstellt.<sup>104</sup> Eine Klasse von MOFs mit deutlich erhöhter thermischer und chemischer Stabilität stellen die Zirconium-basierten Verbindungen dar, die im folgenden Kapitel näher beschrieben werden.<sup>5,105</sup>

### 2.1.2 Zirconium-basierte Metall-organische Gerüstverbindungen

Die im vorherigen Kapitel angesprochene hohe thermische als auch chemische Stabilität vieler Zirconium-basierter MOFs macht sie zu einer idealen Materialklasse für Arbeiten, bei denen der MOF nicht als Reinsubstanz im Mittelpunkt steht. Da ein wesentlicher Teil dieser Arbeit auf die Ausstattung bekannter Verbindungen mit einer elektrischen Leitfähigkeit abzielt, sind diese Materialien für diese grundsätzlichen Untersuchungen gut geeignet. Ungewünschte Zersetzungen oder Nebenreaktionen müssen natürlich immer in Betracht gezogen werden, können aber bei dieser Materialklasse als eher unwahrscheinlich angenommen werden.

Der erste beschriebene und wohl auch bekannteste Zr-MOF ist der von der Gruppe um Lillerud 2008 publizierte UiO-66 (UiO: Universitetet i Oslo).<sup>5</sup> Dieser MOF ist auf Basis eines Zr-Oxo-Clusters und dem Linkermolekül Terephthalsäure aufgebaut. Die IBUs werden zwölfmal durch die Linkermoleküle koordiniert – diese Zahl ist für eine Metall-organische Gerüstverbindung relativ hoch und trägt schon zu einem großen Teil zu der hohen Stabilität bei. Ein weiterer Punkt zur hohen Stabilität liegt in der hohen Ladung der IBU ( $12^+$ ) und der starken Bindung zwischen Zirconiumionen und Oxidionen begründet. Schematisch betrachtet sind die IBU und der MOF folgendermaßen aufgebaut: In der IBU liegen sechs Zirconium(IV)-ionen vor, welche untereinander eine oktaedrische Anordnung einnehmen. Jede Fläche dieses Oktaeders wird alternierend von je einem  $\mu_3$ -Oxid- oder Hydroxidion überkappt, wodurch sich der eigentliche Kern der IBU mit der Zusammensetzung  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$  bildet. Über die Kanten der Oktaeder werden durch die Koordination von Carboxylatgruppen an jeweils zwei Zirconiumionen zwölf Linkermoleküle hinzugefügt, wodurch sich eine quadratisch-antiprismatische Koordination der Zirconiumionen durch Sauerstoffatome ergibt. Durch die Verbrückung der IBUs über die zwölf Koordinationsstellen ergibt sich ein Netzwerk aus kuboktaedrischen Koordinationspolyedern,

welches topologisch mit einer kubisch dichtesten Kugelpackung (*ccp, cubic closed packing*) verglichen werden kann. Dadurch ergeben sich im Netzwerk oktaedrische und tetraedrische Poren. In Abbildung 3 sind die einzelnen Gedankenschritte zum Aufbau dieses Netzwerkes dargestellt.

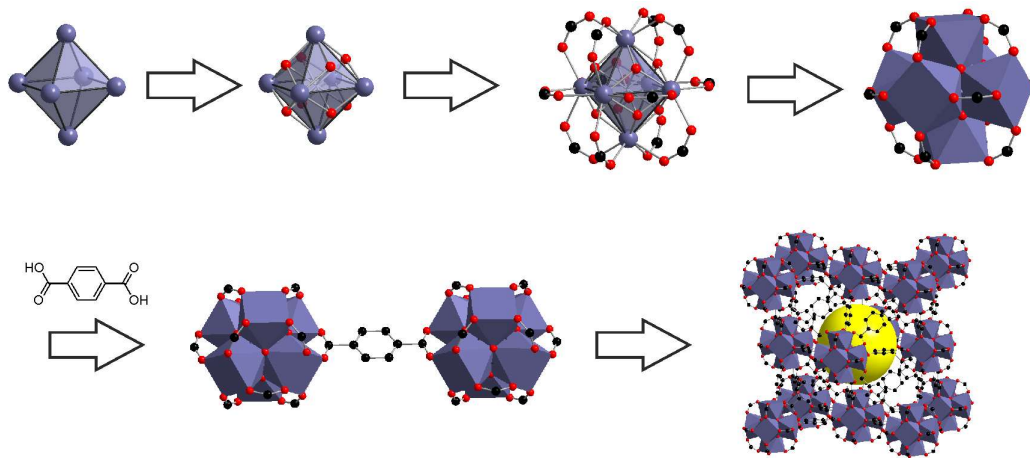


Abbildung 3: Gedankenschritte zum Aufbau von UiO-66 (Farbcode: blaugrau: Zirconiumatome, rot: Sauerstoffatome, schwarz: Kohlenstoffatome, gelb: schematisch dargestellte Pore in der Oktaederlücke). Kristallstrukturdaten aus<sup>55</sup>.

Auf Basis von UiO-66 kann auch eine isoretikuläre Reihe abgeleitet werden. Durch die Verlängerung des Linkermoleküls um je einen aromatischen Ring können UiO-67 und UiO-68 erhalten werden, die folglich größere Porendurchmesser und entsprechend größere Porenfenster aufweisen. Die Strukturen der Verbindungen dieser isoretikulären Reihe sind in Abbildung 4 dargestellt.

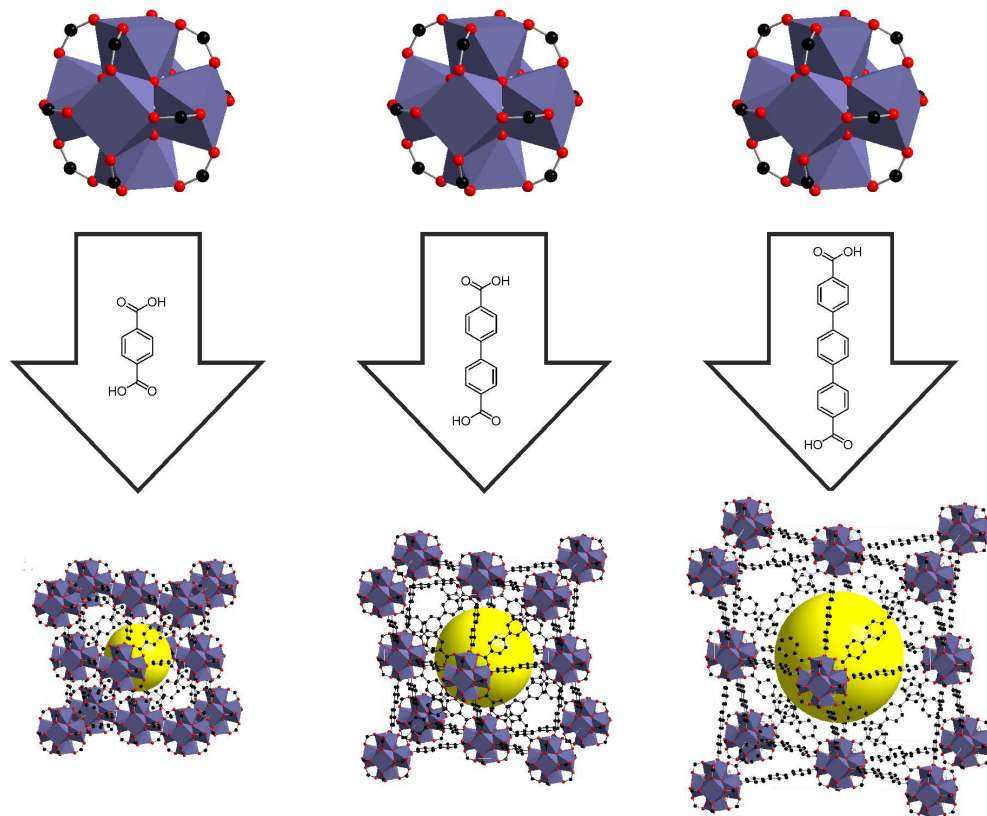


Abbildung 4: Isoretikuläre Reihe aus UiO-66 (links), UiO-67 (Mitte) und UiO-68 (rechts) mit Vergrößerung der Pore (gelb) durch die Koordination identischer IBUs mit Linkermolekülen unterschiedlicher Länge (Farbcode: blaugrau: Koordinationspolyeder der Zirkoniumionen, rot: Sauerstoffatome, schwarz: Kohlenstoffatome, Wasserstoffatome werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt). Kristallstrukturdaten aus <sup>55,106</sup>.

Das Porenfenster ist bei der Einlagerung von Gastmolekülen oftmals der limitierende Faktor, da es kleiner als der eigentliche Porendurchmesser ist. Im Falle von UiO-66 hat die oktaedrische Pore beispielsweise einen Durchmesser von ca. 11 Å und die tetraedrische Pore einen Durchmesser von ca. 8 Å. Die zugehörigen dreieckigen Porenfenster zeigen aber lediglich Durchmesser zwischen 5 und 7 Å.<sup>5,107,108</sup> Aus diesem Grund ist es in der Regel nicht zielführend, bei der Auswahl von Materialien für beispielsweise Adsorptionsprozesse, lediglich die Porengröße in Betracht zu ziehen. Zusätzlich liegen in den Kristallen Defekte vor und es kommt zu Schwingungen der Linkermoleküle, weshalb es gerade in Grenzfällen oft nur schwer abzuschätzen ist, ob ein Gastmolekül die Pore erreichen kann oder nicht.

Die vorgestellten MOFs sind auch mit Derivaten der Linkermoleküle synthetisierbar; dies ist vor allem auf Basis des UiO-66 mit diversen Derivaten der Terephthalsäure und durch den Einsatz von Modulatoren oder der pH-Wert-Kontrolle in sehr vielen Publikationen beschrieben worden.<sup>7,21,29,63,109–111</sup> Durch geeignete Wahl der Modulatoren ist auch die Synthese von Einkristallen möglich. Im Falle des UiO-68 ist dies jedoch nur durch die Verwendung des Linkerderivats mit einer Aminogruppe am mittleren Benzolring beschrieben worden.<sup>21</sup> Neben den sehr gebräuchlichen solvothermalen Synthesewegen ist die Synthese von UiO-66 z. B. auch auf elektrochemischen Wege oder durch die Einwirkung von Mikrowellen möglich.<sup>66,112</sup>

Wie oben bereits angedeutet, zeigen UiO-66 und viele seiner Derivate eine außerordentlich hohe Stabilität gegen verschiedene Lösungsmittel und sie sind auch an Luft bis ca. 450 °C stabil.<sup>5,105</sup> Dies kann vornehmlich mit der hohen Koordinationszahl der IBUs und den starken Zirconium-Sauerstoff-Bindungen erklärt werden. Lediglich ein basisches Milieu führt zu einer Zerstörung der Gerüstverbindung.<sup>113</sup> Hierbei muss aber angemerkt werden, dass die Stabilitäten der Derivate vom unfunktionalisierten UiO-66 abweichen. So zeigt beispielsweise das Nitro-funktionalisierte Derivat UiO-66-NO<sub>2</sub> eine erhöhte Stabilität im Vergleich zu UiO-66 in wässrigen basischen Systemen.<sup>9</sup> Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Abschirmung der IBU durch den Substituenten am Linkermolekül, wodurch ein „Angriff“ auf die Zirconium-Sauerstoff-Bindungen an der IBU sterisch erschwert wird. Ein ähnliches Phänomen kann auch bei UiO-66-NH<sub>2</sub> im stärker sauren Bereich beobachtet werden.<sup>113</sup> Die thermische Zersetzung liegt bei UiO-66 nicht unbedingt und ausschließlich in der Stärke der Bindung zwischen IBU und Linker begründet. Vielmehr kommt es zu einer Zersetzung des Linkermoleküls an sich, bevor die Bindung zur IBU zerstört wird.<sup>5</sup> Zusätzlich verringern, wie bereits in Kapitel 2.1.1 angesprochen, Defekte die Stabilität der Gerüstverbindung aufgrund der Reduzierung der Anzahl der koordinierten Linkermoleküle.<sup>92,114</sup> Da sich zeigte, dass höhere Synthesetemperaturen zu weniger Defekten führen, kann abgeleitet werden, dass Materialien aus höher temperierten Synthesen tendenziell eine erhöhte Stabilität aufweisen.<sup>84</sup> Bei der thermischen Zersetzung des Linkermoleküls hat bereits eine weitere reversible Umwandlung der IBU stattgefunden. Der eigentliche Kern auf Basis von [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>12+</sup> wird bei etwa 300 °C dehydroxyliert, wodurch ein Kern auf Basis von Zr<sub>6</sub>O<sub>6</sub> entsteht.<sup>5</sup> Mit dem benannten sterischen Ansatz kann auch die gegenüber UiO-66 verringerte Stabilität des mit größeren Kavitäten ausgestatteten UiO-67 erklärt werden, welcher in wässrigen Systemen über den gesamten pH-Wert-Bereich amorphisiert und auch schon an Luftfeuchtigkeit langsam zersetzt wird.<sup>5,21,113</sup> Aufgrund der längeren Linkermoleküle sind die IBUs für Wasser besser erreichbar und zusätzlich wirken aufgrund der längeren Linkermoleküle größere Kräfte an den Koordinationsstellen, wodurch es zu einer erleichterten Zerstörung der Gerüstverbindung im Vergleich zu UiO-66 kommt.<sup>113</sup> Durch die Einbringung von hydrophoben und sterisch aufwendigen Funktionalitäten, wie z. B. dem Einsatz einer Naphtyl-Gruppe, wird entsprechend die Stabilität erhöht.<sup>115</sup> Hierbei ist aber zu beachten, dass auch das Porenvolumen verringert wird. Aminogruppen an den aromatischen Ringen der Linkermoleküle erhöhen jedoch gleichzeitig die Zugänglichkeit für Wassermoleküle in das Porensystem.<sup>116</sup> Kapillarkräfte im Gerüst werden auch eine nicht zu unterschätzende Rolle spielen, welche aber verringert werden können, wenn Wasser durch z. B. Aceton ausgetauscht wird.<sup>117</sup> Durch die Verwendung eines Stickstoff-haltigen Linkermoleküls sinkt die Stabilität aufgrund des elektronenziehenden Effekts des Stickstoffs und der damit einhergehenden Schwächung der Koordinationsbindung zusätzlich.<sup>113</sup> Diese Konzepte können weiter verschärft auch auf UiO-68 übertragen werden, welcher aber aufgrund noch eingeschränkterer Handhabbarkeit hier nicht weiter beschrieben wird.

Rein theoretisch könnte die isoretikuläre Reihe noch weiter fortgesetzt werden. Allerdings kommt es bei noch längeren Linkermolekülen zu einer Interpenetration der Gerüstverbindung und es werden die sogenannten PIZOFs (*porous interpenetrated zirconium-organic frameworks*) erhalten.<sup>118,119</sup> Diese Verbindungen sind trotz der noch längeren Linkermoleküle wieder etwas stabiler, da es durch die Interpenetration zu einer Abschirmung der IBUs kommt. Allerdings muss auch bei dieser Klasse von MOFs die Zersetzung durch eine „echte“ Hydrolyse als auch die Zerstörung des Gerüsts aufgrund von Kapillarkräften betrachtet werden.

Prinzipiell können an UiO-66 nahezu alle in Kapitel 2.1.1 benannten Konzepte angewendet werden. So sind beispielsweise postsynthetische Reaktionen in Form von Amidbildungen an Aminogruppen durch die Behandlungen mit Carbonsäureanhydriden<sup>120</sup> oder auch der postsynthetische Linkeraustausch möglich. Ebenso breit sind die Anwendungsfelder des UiO-66 und seiner Derivate.<sup>121</sup> Studien zum Einsatz von UiO-66-NH<sub>2</sub> zur Filterung von Luft zur Entfernung von Ammoniak, Stickstoffdioxid und Chlorcyan<sup>122,123</sup> oder die besondere Speicherfähigkeit von Kohlenstoffdioxid in UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> seien nur einige wenige Beispiele.<sup>124</sup>

Eng verwandt mit dem UiO-66 ist der *Zr-fumarat*-MOF.<sup>6,61</sup> Dieser auch als MOF-801<sup>125</sup> bekannte MOF basiert auf dem Fumaratanion als Linkermolekül, welches die aus UiO-66 bekannten IBUs verbrückt. Aufgrund des gewinkelten Baus des Moleküls kommt es allerdings nicht zu einer mit UiO-66 komplett isostrukturellen Verbindung, sondern zu einem Netzwerk, in dem es zu einer Verkippung der IBUs zum Ausgleich des Winkels des Linkermoleküls kommt.<sup>6</sup> Dieser MOF ist für viele Anwendungen von Interesse. Besonders hervorzuheben ist aber das Adsorptionsvermögen von Wasser, weshalb dieser MOF als Möglichkeit zur Trinkwassergewinnung aus Luftfeuchtigkeit an Popularität gewonnen hat.<sup>126</sup> Wird statt der Fumarsäure das komplett gesättigte analoge Linkermolekül, die Bernsteinsäure, ausgewählt, so wird keine analoge Struktur erhalten. Ausgehend von den Konzentrationen der Edukte werden die Strukturen MIP-203 und MIP-204 erhalten.<sup>26,27</sup> MIP-204 basiert auf einer tetragonal-innenzentrierten Elementarzelle, in welcher die bekannten IBUs über Succinatanionen verbrückt werden. Im Falle von MIP-203 liegt das Gerüst in einer orthorhombischen Elementarzelle vor, da es zusätzlich zu einer Verbrückung von IBUs über Formiatanionen kommt. Beide Gerüste sind sehr engporig und für Stickstoff nicht, jedoch aber für Kohlenstoffdioxid zugänglich. Zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit lagen im *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)* weder Daten für MIP-203 und MIP-204 vor. Aus diesem Grund wurden von Malte Schäfer (Institut für Anorganische Chemie, Leibniz Universität Hannover) zwecks der Simulation von Röntgenpulverdiffraktogrammen Strukturmodelle für beide Verbindungen erarbeitet (siehe Kapitel 5.2). Da diese Modelle jedoch keine exakten Vorhersagen der Lage einzelner Atome der verbrückenden Moleküle erlauben, wurden keine Abbildungen der Elementarzellen erstellt – eine nicht vorhandene Genauigkeit würde sonst vorgetäuscht werden. In der nachfolgenden Abbildung 5 sind lediglich Grafiken des prinzipiellen Aufbaus der Elementarzellen aus der Originalpublikation dargestellt.



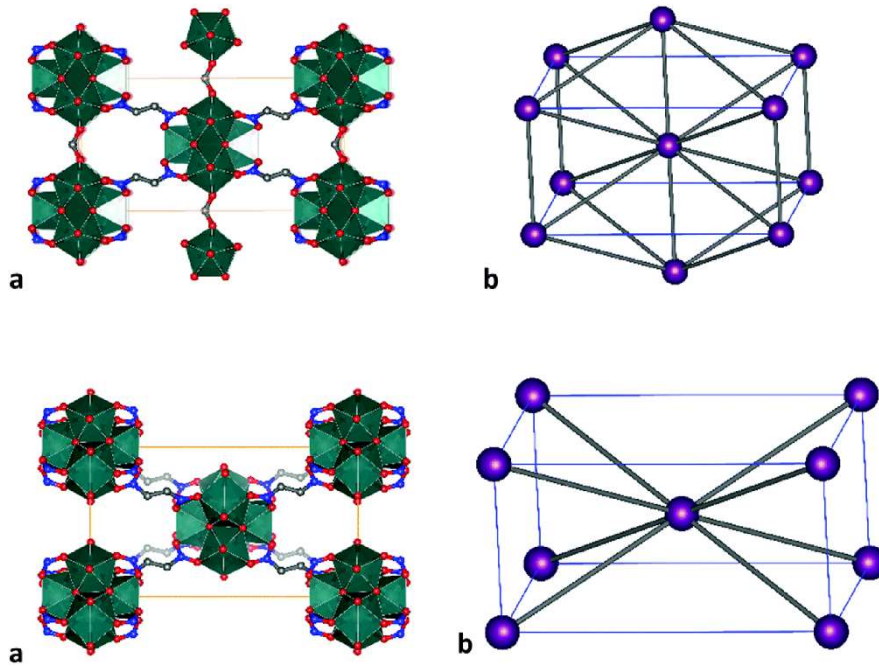


Abbildung 5: Darstellungen der Elementarzellen (a) sowie schematischer Aufbau ebendieser (b) von MIP-203 (oben) und MIP-204 (unten); Farbcode: grün: Koordinationspolyeder der Zirkoniumionen, rot: Sauerstoffatome, blau: Kohlenstoffatome der Carbonsäurefunktionalitäten, dunkelgrau: Kohlenstoffatome bzw. schematisch dargestellte Linkermoleküle, hellgrau: im Hintergrund liegende Methylengruppe der Succinatanionen, violett: schematische Darstellung der IBU. Bearbeitet nach <sup>26</sup>.

Die Grafiken zeigen deutlich, dass in MIP-203 und MIP-204 die für Zr-MOFs typischen IBUs durch jeweils acht Succinatanionen untereinander verbrückt sind; in MIP-203 wird jede IBU zusätzlich mit zwei weiteren IBUs durch als Linkermoleküle wirkende Formiatanionen in Verbindung gebracht. Schon aufgrund des Aufbaus der Gerüste wird deutlich, dass MIP-203 lediglich aus einer Synthese kristallisiert werden kann, in der neben der Bernsteinsäure auch Ameisensäure vorliegt.

UiO-66, seine isoretikuläre Reihe und die entsprechenden Derivate sind nur einige wenige Beispiele von Zirkonium-basierten MOFs. Die Breite dieser Materialklasse lässt sich schon anhand der Vielzahl möglicher IBUs erkennen. Allein die nicht vollständige Ausnutzung der möglichen Konnektivität der IBU des UiO-66 (c.n. 12,  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ ) führt zu zusätzlichen MOFs. Auf Basis dieses Konzepts werden z. B. DUT-69<sup>127</sup> und MOF-802<sup>125</sup> (je c.n. 10), DUT-67,<sup>127</sup> DUT-53,<sup>87</sup> PCN-222,<sup>128</sup> MOF-841<sup>125</sup> (je c.n. 8) und DUT-84<sup>87</sup> bzw. MOF-808<sup>125</sup> (je c.n. 6) erhalten. Weitere neue und in dieser Arbeit behandelte MOFs, z. B. der photoreaktive Zr-*bzpd*c-MOF und der Zr-*cal*-MOF, basieren auf dieser IBU mit einer achtfachen bzw. sechsfachen Konnektivität.<sup>24,25</sup> Verschiedene MOFs der DUT-Familie beinhalten sogar dieselben Linkermoleküle – die unterschiedlichen Konnektivitäten werden dabei nur durch den Modulatorgehalt in der Syntheselösung hervorgerufen, wodurch die weitreichenden Auswirkungen des Instruments der modulierten Synthese noch einmal unterstrichen werden. Auf Basis der grundlegenden UiO-66-IBU  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$  können auch weitere IBUs durch formelle Kondensationen bzw. Überbrückungen abgeleitet werden. CAU-39 besitzt z. B. eine IBU mit zwölfacher Konnektivität, wobei es sich formal um zwei  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ -Cluster handelt, die über sechs

Hydroxidgruppen verknüpft sind. Dadurch ergibt sich eine IBU der Zusammensetzung  $[\text{Zr}_{12}\text{O}_8(\text{OH})_{14}]^{18+}$ , welche mit zwölf weiteren IBUs verbrückt ist. Der Ladungsausgleich wird durch zusätzliche Hydroxidgruppen erbracht.<sup>129</sup> CAU-22 ist ein Beispiel, bei dem IBUs über Hydroxidgruppen verbrückt werden. In diesem Fall bildet sich eine kettenartige IBU der Zusammensetzung  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\mu\text{-OH})_2]^{10+}$  mit sechsfacher Konnektivität zu weiteren IBUs über verbrückende Linkermoleküle aus. Zusätzliche koordinierte Formiat- und Hydroxidionen führen zum Ladungsausgleich der Gerüstverbindung.<sup>130</sup>

Neben der in UiO-66 eigentlichen Kerneinheit von  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$  und den daraus direkt abgeleiteten IBUs, gibt es noch weitere Baueinheiten, die auf anderen Zirconium-Oxo-Clustern basieren. Die MOFs der MIL-140-Reihe zeigen eine kettenförmige IBU, welche formal aus siebenfach durch Sauerstoff koordinierte Zirconiumionen basiert, wobei vier dieser Koordinationen von den Carboxylatgruppen der Linkermoleküle herrühren und drei Koordinationen von verbrückenden Oxidionen stammen.<sup>131</sup> Jede IBU wird von den als Linkermolekülen fungierenden Dicarbonsäureanionen mit sechs weiteren IBUs verbrückt. Im Falle des MIL-140A ist dies die auch vom UiO-66 bekannte Terephthalsäure. Weitere Homologe dieser Reihe sind MIL-140B mit Naphthalindicarbonsäure, MIL-140C mit Biphenyldicarbonsäure (vgl. UiO-67) und MIL-140D mit 3,3'-Dichloro-4,4'-azobenzoldicarbonsäure als Linkermolekül.<sup>131</sup> Dabei sei benannt, dass auch Derivate der Linkermoleküle, wie z. B. im Falle des MIL-140D die Stilbendicarbonsäure, eingesetzt werden können.<sup>132</sup> In frühen Publikationen wurde bei dem Vergleich der auf dem Linker Terephthalsäure basierenden Polymorphe UiO-66 und MIL-140A davon ausgegangen, dass MIL-140A die thermodynamisch stabilere Phase ist, da sie aus derselben Syntheselösung bei höheren Reaktionstemperaturen kristallisiert.<sup>131</sup> Allerdings zeigen neuere Untersuchungen, dass auch MIL-140A bei tieferen Temperaturen dargestellt werden kann und auch die Konzentrationen im Reaktionsgemisch einen großen Einfluss auf die Struktur des Produkts ausüben. Folglich ist das ursprüngliche Konzept in Frage gestellt.<sup>132</sup> Zusätzlich zu der in den MIL-140-Materialien auftretenden IBU-Einheit gibt es noch weitere spezielle Zirconium-Oxo-IBUs, die aber für diese Arbeit keine Rolle spielen.<sup>133-135</sup>

Insgesamt zeigt sich, dass die Zr-basierten MOFs eine große Klasse unterschiedlichster Gerüstverbindungen darstellen. Sie sind durch ihre funktionellen Gruppen und unterschiedlichen Porendurchmesser, kombiniert mit ihren im Vergleich sehr hohen Stabilitäten, für sehr viele Anwendungen denkbar und von Interesse. Eine ideale Gruppe für grundlegende Untersuchungen an beispielhaften MOFs stellen sie ebenso dar.

### 2.1.3 Metall-organische Gerüstverbindungen mit elektrischer Leitfähigkeit

Aus der großen Gruppe der Metall-organischen Gerüstverbindungen zeigt nur ein Bruchteil der Verbindungen eine intrinsische elektrische Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit dieser Verbindungen kommt zudem aufgrund unterschiedlichster Mechanismen zustande. Dabei sind einige grundlegende Konzepte zu unterscheiden, die anhand von Beispielen in diesem Abschnitt gezeigt werden. Bei der elektrischen Leitfähigkeit über Bindungen (*through-bond*) werden durch energetische ähnliche Zustände benachbarter Atome Ladungen direkt übertragen.<sup>13</sup> Dies kann auch durch redoxaktive Teileinheiten oder durch eingelagerte Gastmoleküle erfolgen, wobei im letzteren Fall keine „echte“ intrinsische Leitfähigkeit mehr vorliegt.<sup>14</sup> Im Gegensatz zu diesem *through-bond*-Ansatz kommt es beim *through-space*-Ansatz zu Ladungsübertragungen durch den Raum, z. B. auf Basis von in bestimmter Konformation zueinander ausgerichteten speziellen Linkermolekülen.<sup>13</sup> Der Transport von Ladungen kann also entlang von Bindungen oder auch durch den Raum erfolgen. Wird der Ladungstransport entlang von Bindungen durchgeführt, so ist es wichtig, dass zwischen dem Linkermolekül und der IBU Wechselwirkungen bestehen, die prinzipiell einen Übergang von Ladungen zulassen. Die Linkermoleküle sollten dazu ihrerseits aus konjugierten Elektronensystemen bestehen und die IBUs sollten im Idealfall ungepaarte Elektronen aufweisen. Dies wäre z. B. bei vielen Übergangsmetallionen in den nicht-höchsten Oxidationsstufen der Fall. Zwischen der IBU und dem Linkermolekül sollte dann für einen optimalen Ladungsträgerübergang eine Bindung mit hohem kovalenten Charakter vorhanden sein. Eine solche Bindung lässt sich z. B. durch die Bindung eines Übergangsmetallions zu einem kovalent im  $\pi$ -System eines Linkermoleküls gebundenem Schwefelatom realisieren. Dieses Konzept konnte bereits beim ersten elektrisch leitfähigen MOF  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  festgestellt werden;<sup>136</sup> *pdt* beschreibt dabei das Linkermolekülanion 2,3-Pyrazindithiolat. In diesem Material liegen sowohl Koordinationen von Kupfer zu den Stickstoffatomen als auch zu den Schwefelatomen des Linkers vor. Durch die unterschiedlichen elektronischen und sterischen Zustände und Positionen konnte nachgewiesen werden, dass die redoxaktive Teilgruppe, in der die Koordination von Kupfer zu Schwefel vorliegt, für die eigentliche Leitfähigkeit verantwortlich ist. Zwischen diesen Teileinheiten finden dann Elektronenübertragungsvorgänge statt, welche die Leitfähigkeit des Gerüsts verursachen. Die Ladungsträgerdichte wird durch die  $d^9$ -Konfiguration und damit durch das ungepaarte Elektron des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion stark unterstützt.<sup>13,136</sup> Es ergibt sich eine für einen Halbleiter typische elektrische Leitfähigkeit von  $6 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei 300 K. Das Halbleiterverhalten zeigt sich auch in der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit: Ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt bei Erhöhung der Temperatur.<sup>136</sup> Die Wichtigkeit des ungepaarten Elektrons des Kupferions sticht besonders hervor, wenn der MOF mit isotypen Verbindungen, z. B. dem  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  verglichen wird. Diese Verbindung bietet den Vorteil, dass sie deutlich stabiler ist und z. B. Lösungsmittelmoleküle ohne den Zusammenbruch des Gerüsts entfernt werden können.<sup>137</sup> Allerdings zeigt sie auch eine deutlich geringere elektrische Leitfähigkeit von nur  $1 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;<sup>137</sup> eine Erklärung könnte das fehlende ungepaarte Elektron bei  $\text{Ni}^{2+}$  im Gegensatz zu  $\text{Cu}^{2+}$  sein.<sup>13</sup> Die elektrische Leitfähigkeit lässt sich jedoch durch einen

Oxidationsvorgang mit Iod erhöhen. Das Iod oxidiert partiell die redoxaktive Einheit, wodurch ein *p*-Halbleiter entsteht. Dadurch wird die Leitfähigkeit um etwa vier Größenordnungen erhöht.<sup>137</sup> Die für diese Verbindungen zugrunde liegende Redoxeinheit und die entsprechende Kristallstruktur des  $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$  sind in Abbildung 6 zusammengestellt. Es wird dabei zur besseren Unterscheidbarkeit der Kupferatome das Gerüst des  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$  gezeigt.

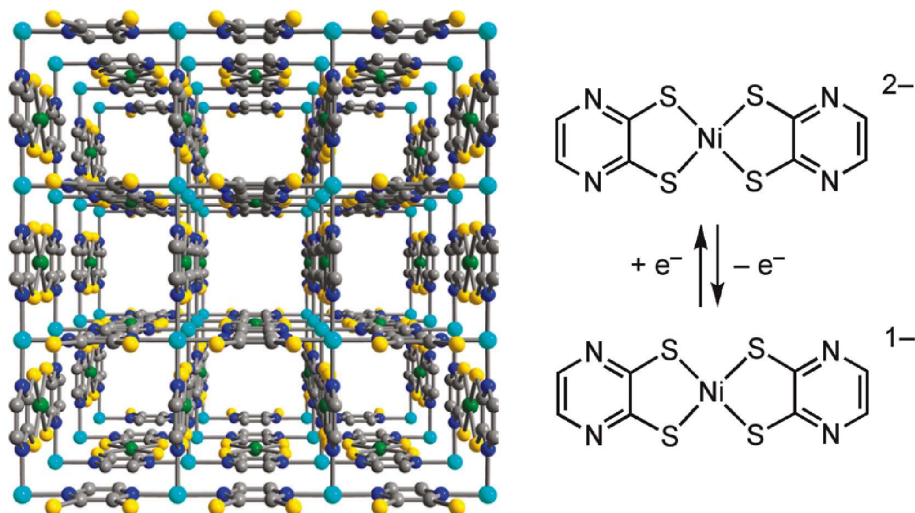


Abbildung 6: Kristallstruktur und redoxaktive Einheit des  $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ ; Farbcode der Atome: hellblau: Kupfer; grün: Nickel; dunkelblau Stickstoff; gelb: Schwefel; Kohlenstoff: grau.<sup>137</sup>

Sollten die Abstände zwischen den elektrisch leitfähigen Komponenten der Gerüstverbindung für eine direkte Elektronenübertragung zu groß sein, so gibt es die Möglichkeit, zur Überbrückung des Abstandes ein Gastmolekül in den Zwischenraum bzw. die Pore einzulagern. Dieser in der Regel postsynthetische Schritt eröffnet zwar das Vorhandensein einer elektrischen Leitfähigkeit, jedoch geht durch die Anwesenheit des zusätzlichen Moleküls ein Teil des Porenvolumens verloren. Zusätzlich ist dieses Konzept nicht universell anwendbar, da das infiltrierte Molekül sterisch und chemisch zu den vorhandenen Koordinationsmöglichkeiten passen muss. Die IBU sollte offene Metallkoordinationsstellen für den Elektronenübergang aufweisen und das einzusetzende Molekül muss elektronisch, also vor allem die Lagen der elektronischen Zustände, zur Gerüstverbindung passen. Diese Voraussetzungen sind bei dem wohl bekanntesten Beispiel für diese Art der Einbringung einer elektrischen Leitfähigkeit in einen MOF vorhanden: die Einlagerung von TCNQ (Tetracyanochinodimethan) in HKUST-1.<sup>15,138</sup> Durch die Einlagerung des TCNQs und dessen Koordination an die dimere Kupfer-basierte IBU werden zusätzliche unbesetzte Molekülorbitale in die HOMO-LUMO-Lücke des MOFs eingesetzt, wodurch Ladungstransporte in dem System ermöglicht werden. Die Verbindung zeigt dann eine um etwa sieben Größenordnungen erhöhte elektrische Leitfähigkeit. Jedoch, wie bereits oben angedeutet, verringert sich die BET-Oberfläche durch die Einlagerung von  $1833 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $574 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .<sup>138</sup> Grundsätzlich ist auch der Einsatz von Derivaten des TCNQ, wie z. B. die tetrahydrierten oder tetrafluorierten Formen, möglich. Allerdings zeigt der Einsatz von  $\text{H}_4\text{-TCNQ}$  keine Erhöhung der Leitfähigkeit im Vergleich zum reinen MOF, da dieses Molekül

keine Ladung aufnehmen kann. F<sub>4</sub>-TCNQ zeigt nur eine geringe und zeitlich begrenzte Erhöhung der Leitfähigkeit, da dieses Molekül in Vergleich zu TCNQ eine erhöhte Elektronenaffinität aufweist, wodurch der Ladungstransport behindert wird. Zusätzlich ist Einlagerung aufgrund der Flüchtigkeit des F<sub>4</sub>-TCNQ nicht stabil. In Abbildung 7 ist die Gerüststruktur HKUST-1 mit eingebauten TCNQ-Molekülen abgebildet.

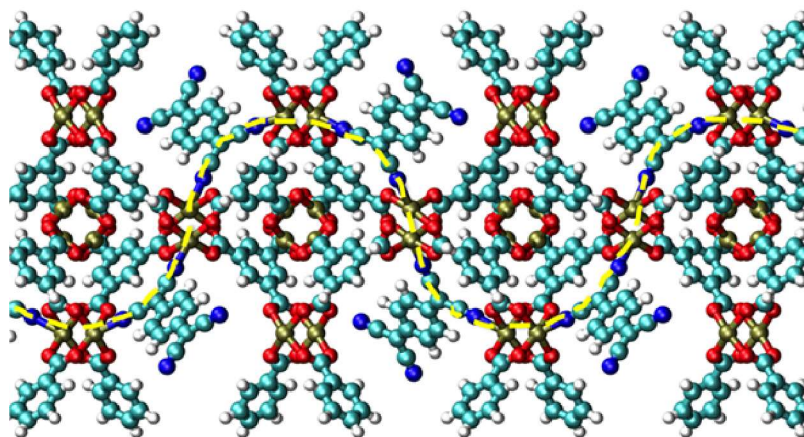


Abbildung 7: Generierung einer elektrischen Leitfähigkeit in HKUST-1 durch die Einlagerung von TCNQ; der „Weg“ des Ladungstransports ist durch die gelb gestrichelte Linie gekennzeichnet; Farbcode der Atome: gold: Kupfer; rot: Sauerstoff; blau: Stickstoff; türkis: Kohlenstoff; weiß: Wasserstoff. Bearbeitet nach <sup>14</sup>.

Neben der Einlagerung von TCNQ in HKUST-1 wurde dieses Konzept auch schon für andere Systeme angewendet. Beispielsweise wurde eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit auch durch die Infiltration von TCNQ<sup>139</sup> oder TTF<sup>140</sup> (Tetrathiafulvalen) in Co-MOF-74 generiert.

Eine weitere Möglichkeit zum Erhalt einer elektrischen Leitfähigkeit über chemische Bindungen kann durch die Verbrückung von IBUs über Linkermoleküle mit passender elektronischer Wechselwirkung erfolgen. Auch hier wird sich der für elektrisch leitfähige Materialien günstigen Verbrückung von Übergangsmetallionen durch Schwefelatome bedient. Beobachtet werden kann dies an Derivaten des oben bereits erwähnten MOF-74. MOF-74 ist eine Gerüstverbindung auf Basis unterschiedlichster zweiwertiger Metallionen (z. B. Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) mit eindimensionalen Poren entlang einer eindimensionalen IBU und 2,5-Dihydroxyterephthalsäure als Linkermolekül. Die Besonderheit an diesem MOF besteht darin, dass es nicht nur zu einer Koordination der IBUs durch die Carboxylatgruppen kommt, sondern dass mit den Hydroxylgruppen des Linkermoleküls eine chelatartige koordinative Bindung zu den Metallzentren aufgebaut wird.<sup>141</sup> Werden diese Metall-Sauerstoff-Bindungen nun durch Metall-Schwefel-Bindungen ersetzt, so können Wege mit hoher Ladungsträgermobilität entlang dieser Metall-Schwefel-Ketten generiert werden. Praktisch realisiert wird dies durch die Substitution der 2,5-Dihydroxyterephthalsäure (H<sub>2</sub>dobdc) durch 2,5-Dimercaptoterephthalsäure (H<sub>2</sub>dsbdc) in der Syntheselösung und erstmalig gezeigt wurde dies an MOF-74 mit Mangan als IBU-Bildner. Die Ladungsträgermobilität wird durch den Einsatz der Schwefelvariante des Linkers auf 0.001 cm<sup>2</sup> · V<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup> angehoben und liegt damit im Bereich von

organischen Halbleitern.<sup>142</sup> Trotz dieser hohen Ladungsträgermobilität weisen beide Mn-basierten Verbindungen, also Mn-*dobdc* und Mn-*dsbdc*, geringe elektrische Leitfähigkeiten im Bereich von  $10^{-13}$  bis  $10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  auf.<sup>143</sup> Erst die Erhöhung der Zahl der Ladungsträger durch das Einbringen von Eisen statt Mangan lässt die elektrische Leitfähigkeit in beiden Fällen um etwa fünf Größenordnungen steigen.<sup>143</sup> Mit anderen untersuchten Metallionen konnte eine weitere Steigerung der Leitfähigkeit bislang nicht realisiert werden. Der Grund für die besonders hohe Leitfähigkeit der Eisenvariante dieses und weiterer MOFs liegt vermutlich in einem schwach gebundenen Elektron der Eisen(II)-ionen.<sup>144</sup> Eine weitere Steigung der Leitfähigkeit ist noch durch die Koordination des Lösungsmittels DMF gegeben, wodurch Elektronen vom Eisen auf das koordinierte DMF übertragen werden. Dieser Prozess ist mit einer Dotierung bzw. einer weiteren Anpassung der Elektronendichte zu vergleichen.<sup>145</sup> Berechnungen der Bandstrukturen haben zusätzlich gezeigt, dass die elektrische Leitfähigkeit vornehmlich auf *electron-hopping*-Vorgängen basiert und lediglich die hohe Ladungsträgermobilität durch die Metall-Schwefel-Ketten erzeugt wird.<sup>13</sup>

Ein ähnliches System wie bei den MOF-74-Derivaten liegt in MOFs auf Basis verschiedener zweiwertiger Kationen und Triazolaten vor. In diesen porösen Systemen werden die Metallionen oktaedrisch durch die Stickstoffatome in den Triazolaten koordiniert, wodurch sich ein kovalentes Netzwerk aus Eisen-Stickstoff-Bindungen ausbildet. Die Leitfähigkeit der Eisenvariante wurde mit  $7.7 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  beschrieben.<sup>13,146</sup>

Ein Konzept zur elektrischen Leitfähigkeit in MOFs, das auf die Übertragung von Ladungsträgern entlang von Bindungen verzichtet, sondern diese Übertragung durch den Raum geschieht (*through-space*-Ansatz) ist in Gerüstverbindungen auf Basis von zweiwertigen Metallionen und *tftb*<sup>4-</sup> (*tftb*: Tetrathiafulvalen-tetrabenzoat) gegeben. In den beschriebenen isostrukturellen Verbindungen liegen die Schwefelatome in den Linkermolekülen in solchen Abständen zueinander vor (z. B. ca. 3.8 Å im Falle der Zn-Variante, siehe Abbildung 8), dass es zu  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der  $p_z$ -Orbitale kommt, wodurch die elektrische Leitfähigkeit generiert wird.<sup>147</sup> Da dieser „Weg der Leitfähigkeit“ entlang der IBUs verläuft, führt eine Veränderung der IBU dazu, dass sich der Abstand der Schwefelatome verändert und es zu unterschiedlichen Orbitalüberlappungen kommt, wodurch auch die Leitfähigkeit beeinflusst wird. Beispielfhaft kann das anhand der isostrukturellen Zink- und Cadmiumvariante gezeigt werden: In der Zinkverbindung beträgt der Schwefel-Schwefel-Abstand 3.76 Å und in der Cadmiumverbindung lediglich 3.65 Å. Tatsächlich liegt die elektrische Leitfähigkeit in der Cadmiumverbindung mit  $2.86 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  auch 72-mal höher als die der Zinkverbindung.<sup>148</sup>



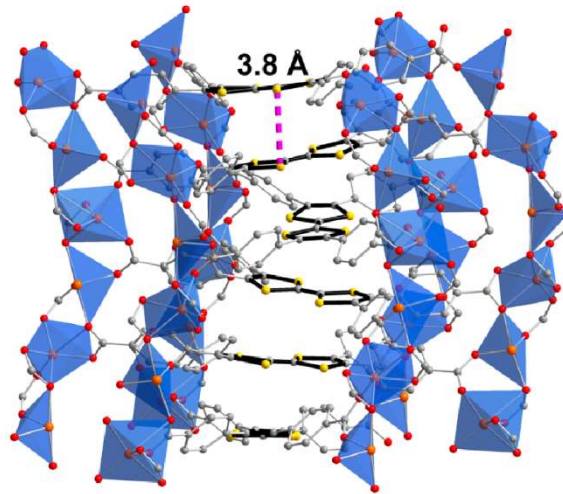


Abbildung 8: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des  $\text{Zn}_2(\text{tftb})$ ; die Anordnung der Linkermoleküle mit dem für die elektrische Leitfähigkeit wichtigen Abstand der Schwefelatome ist hervorgehoben; Farbcode der Atome: orange: Zink; rot: Sauerstoff; grau: Kohlenstoff; Schwefel: gelb. Bearbeitet nach <sup>147</sup>.

Neben weiteren Beispielen von Verbindungen mit entsprechenden Orbitalüberlappungen,<sup>149</sup> gibt es auch Verbindungen, die ein konjugiertes  $\pi$ -System aufweisen.<sup>13</sup> Diese vom Graphen ableitbaren zweidimensionalen Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass einzelne Metallionen von je zwei Linkermolekülen quadratisch-planar, also vierfach, koordiniert werden. Zum Aufbau des zum Graphen analogen Netzwerkes verbrücken die Linkermoleküle mit jeweils sechs funktionellen Gruppen drei Metallionen (Abbildung 9). Als funktionelle Gruppe koordinieren auch nicht die sonst bei MOFs oft üblichen Carboxylatgruppen, sondern es wird auf eine Chelatkoordination durch vicinale Amino-, Hydroxy- oder Thiolgruppen zurückgegriffen.<sup>150–152</sup> Die Metallionen werden durch Ionen von Übergangsmetallen repräsentiert (z. B.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ). Die entstehenden MOFs weisen im Verhältnis zu den anderen bereits vorgestellten elektrisch leitfähigen MOFs besonders hohe Leitfähigkeiten auf. Beispielsweise zeigt der  $\text{Ni}_3\text{hitp}_2$ -MOF (*hitp*: Hexaiminotriphenylen) eine elektrische Leitfähigkeit, je nach Methode und Temperatur der Messung, von 2 bis über  $50 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ <sup>151</sup> – noch höher liegt der Wert bei einem Film von  $\text{Cu-bht}$  (*bht*: Benzolhexathiolat) mit bis zu  $1580 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .<sup>153</sup> Die Poren der MOFs können, wie bei vielen anderen MOFs auch, über die Größe des Linkermoleküls eingestellt werden, wobei die Wahl zwischen Phenylen- und Triphenylen-basierten Molekülen besteht.<sup>151,154</sup> Allerdings ist bezüglich der Porosität dieser MOFs zu beachten, dass sich nicht in allen Fällen ein poröses Netzwerk mit leicht zu erkennenden eindimensionalen Kanälen bildet, da es zu Verschiebungen der einzelnen Schichten zueinander kommen kann.<sup>13</sup> Der oben angesprochene  $\text{Ni}_3\text{hitp}_2$ -MOF zeigt keine Verschiebung der Schichten und es kann eine BET-Oberfläche von  $630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  an diesem Material ermittelt werden.<sup>155</sup> Die elektrische Leitfähigkeit wird zu einem großen Teil auf einem konjugierten  $\pi$ -System basieren. Zusätzlich werden unterschiedlichste mögliche Redoxzustände der Linkermoleküle die elektrische Leitfähigkeit unterstützen.<sup>156</sup>

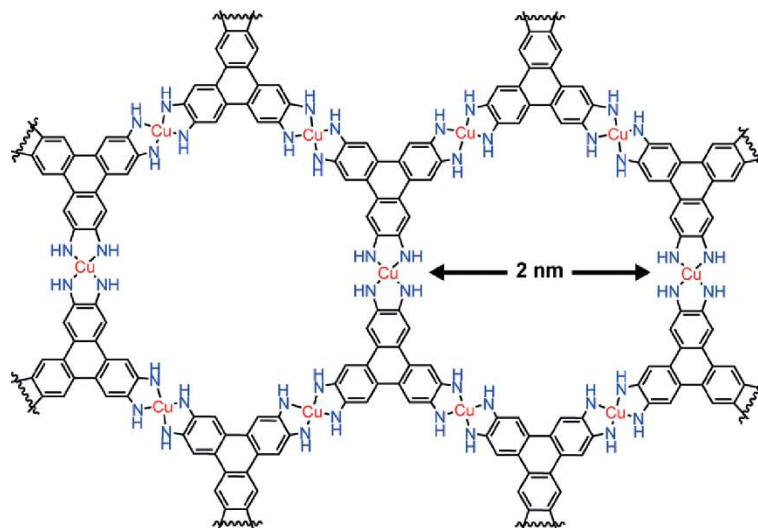


Abbildung 9: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des  $\text{Cu}_3(\text{hitp})_2$  mit eingezeichnetem Porendurchmesser. Bearbeitet nach <sup>152</sup>.

Neben diesen schon etwas länger bekannten Mechanismen der elektrischen Leitfähigkeit in MOFs gibt es auch immer wieder neue Materialien, bei denen der Mechanismus der Leitfähigkeit nicht oder bislang nur teilweise geklärt ist. Beispielsweise zeigt der *Zr-bzpd*-MOF eine geringe elektrische Leitfähigkeit, die vermutlich durch Radikalbildungen an den photoreaktiven Linkermolekülen zu erklären ist.<sup>157</sup> Durch dieses Prinzip könnten noch weitere MOFs mit photoreaktiven Funktionalitäten mit einer Leitfähigkeit ausgestattet werden und möglicherweise durch die geschickte Auswahl der IBUs noch weiter optimiert werden.

Insgesamt konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass verschiedene MOFs mit einer intrinsischen elektrischen Leitfähigkeit bekannt sind. Allerdings handelt es sich dabei sehr oft um sehr spezielle Verbindungen, die mit Kompromissen, z. B. geringer Porenvolumina, auskommen müssen. Aus diesen Gründen wäre eine generelle Methode zur Ausstattung von normalerweise isolierenden MOFs von hohem Interesse und ist ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

## 2.2 Kohlenstoffmaterialien

Kohlenstoffmaterialien werden in dieser Arbeit als der Teil in den Kompositen eingesetzt, der die elektrische Leitfähigkeit verursacht. Es gibt ausgesprochen viele kristalline, wohlgeordnete als auch amorphe kohlenstoffbasierte Materialien. Neben der großen Auswahl können die Materialien im Weiteren auch durch die Dotierung mit Heteroatomen noch weiter an ihre avisierten Anwendungen angepasst werden. Zur Spezifizierung dieses komplexen Bereiches werden in dieser Arbeit nur beispielhafte geordnete Kohlenstoffmaterialien ohne Dotierung mit Fremdatomen behandelt. Der Fokus liegt auf den Kohlenstoffnanoröhren (engl. *carbon nanotubes*, CNTs).



### 2.2.1 Phasen und Modifikationen des Kohlenstoffs

Die zwei wohl bekanntesten Kohlenstoffmaterialien sind der Diamant und das Graphit. Im Diamant liegen alle Kohlenstoffatome  $sp^3$ -hybridisiert in einem kubischen, in der seltenen Hochdruckmodifikation auch in einem hexagonalen (Lonsdaleit), Gitter vor. Diamant wird zwar aufgrund seiner großen Härte als sehr beständig angesehen, allerdings handelt es sich bei der bei Standardbedingungen thermodynamisch stabilen Kohlenstoffphase um Graphit. Im elektrisch leitfähigen Graphit liegen die Kohlenstoffatome  $sp^2$ -hybridisiert vor und kristallisieren in einer hexagonalen Schichtstruktur. Die elektrische Leitfähigkeit des Graphits zeigt zudem eine Anisotropie; die Leitfähigkeit ist nur innerhalb der  $\pi$ -Systeme der Schichten vorhanden. Zwischen den mittels van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehaltenen Schichten wirkt Graphit isolierend. Für die in dieser Arbeit angestrebten elektronischen Anwendungen sind nur Materialien mit  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen von Interesse. Mittlerweile gibt es in dieser Klasse neben dem Graphit noch viele weitere Modifikationen, wie z. B. Fullerene, Kohlenstoffnanoröhren und -hörner, als auch in einer ineinander verwachsenen Kombination, den Kohlenstoffnanobuds.<sup>158</sup> Inzwischen gibt es auch ein zyklisches Kohlenstoffmolekül, bei dem 18 Kohlenstoffatome alternierend über Einfach- und Dreifachbindungen miteinander verbunden sind.<sup>159</sup> Dieses als Cyclo[18]-carbon bezeichnete Molekül mit  $sp$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen könnte auch eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen, jedoch sind hierzu noch keine weiterführenden Daten verfügbar.

Fullerene sind kugelförmige Moleküle aus Kohlenstoffatomen, in denen die Kohlenstoffatome in Fünfer- oder Sechseringen angeordnet sind. Die bekannteste Verbindung dieser Stoffklasse ist das  $C_{60}$ -Fulleren.<sup>160</sup> An Fullerenen können ferner viele Reaktionen durchgeführt werden, die auch von üblichen aromatischen oder olefinischen Verbindungen bekannt sind.<sup>161</sup> Interessant ist auch die Wirkung als Radikalfänger und damit Inhibitor der freien radikalischen Polymerisation<sup>162</sup> von z. B. Styrol oder auch die antioxidierende Wirkung in biologischen Systemen.<sup>163</sup>

Ideales Graphit besteht aus unendlich ausgedehnten Schichten ausschließlich  $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoffatome. Im Realfall gibt es aber in den Schichten oder spätestens an den Rändern der Schichten Defekte, sodass auch  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome vorliegen. Werden nun diese Schichten exfoliert, so werden Graphit-Monolagen erhalten, die als Graphen bezeichnet werden. Zum Erhalt von nahezu perfekten Graphenschichten gibt es die Möglichkeit der physikalischen Exfolierung, welche jedoch bei Bedarf von größeren Mengen an Graphen für die chemische Synthese unüblich ist. Für diesen Fall kann auch ein chemischer Weg eingeschlagen werden, bei welchem das Graphit zunächst durch ein starkes Oxidationsmittel zum Graphitoxid oxidiert wird, wodurch eine Exfolierung stattfindet. Die Schichten des Graphitoxids sind mit funktionellen Gruppen, wie z. B. Hydroxyl-, Keto- oder Epoxidgruppen und an den Rändern auch mit Carboxylatgruppen ausgestattet.<sup>164</sup> Zum Erhalt des als chemisch konvertiert bezeichneten Graphens folgt ein anschließender Reduktionsschritt. Das erhaltene chemisch konvertierte Graphen besteht nicht ausschließlich aus Monolagen und die Graphenschichten sind defektreicher als die Schichten aus der Exfolierung von Graphit.<sup>165,166</sup> Für Graphen sind auch die

unterschiedlichsten Anwendungen denkbar bzw. befinden sich in der Erprobung, die jedoch in dieser Arbeit nicht detaillierter aufbereitet werden sollen. Wird in einem Gedankenexperiment nun eine Graphenschicht aufgerollt, so wird eine Kohlenstoffnanoröhre erhalten, auf welche im nächsten Kapitel genauer eingegangen wird. Wird nun eine solche aufgewickelte Graphenschicht an einem Ende durch Kohlenstoffringe „verschlossen“, so wird ein Kohlenstoffnanohorn erhalten.<sup>167,168</sup> Einige der angesprochenen Materialien sind in der folgenden Abbildung 10 dargestellt.

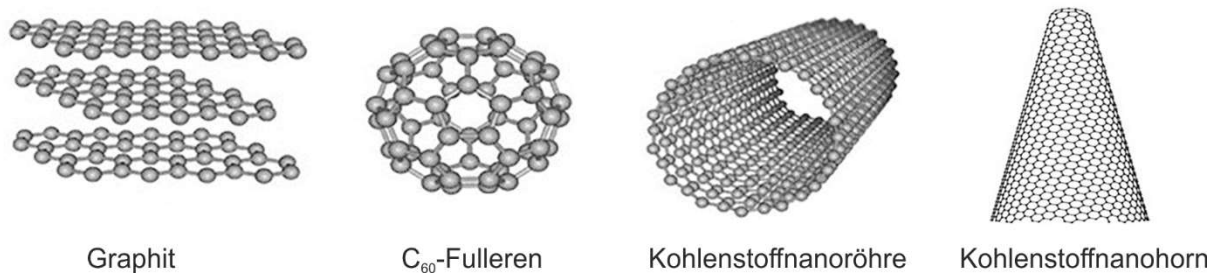


Abbildung 10: Beispielhafte Kohlenstoffmaterialien. Bearbeitet nach <sup>169</sup>.

### 2.2.2 Kohlenstoffnanoröhren

Kohlenstoffnanoröhren (CNTs, *carbon nanotubes*) wurden in den frühen 1990er Jahren erstmals gezielt synthetisiert und nachgewiesen.<sup>170</sup> Seitdem wurden viele Untersuchungen an dieser Materialklasse durchgeführt, da sie eine besondere mechanische Stabilität in Kombination mit verschiedensten elektronischen Effekten aufweisen.<sup>171,172</sup> Prinzipiell handelt es sich bei Kohlenstoffnanoröhren um einen Ausschnitt aus einer Graphenmonolage, der zu einer Röhre aufgewickelt wird. Dabei ist gut vorstellbar, dass unterschiedliche Möglichkeiten zum Aufrollen aufgrund der hexagonalen Wabenstruktur des Graphens möglich sind. Je nachdem, welches Muster in der Graphenschicht als Rollkante verwendet wird, entstehen die unterschiedlichen Wicklungen, welche entsprechend über den Vektor  $C_h$  beschrieben werden. Im einfachsten Fall wird die CNT im *Zig-Zag*-Typ erhalten oder entsprechend des aus der organischen Chemie bekannten Strukturmotives des *Armchair* (Abbildung 11, links). Bei beliebigen anderen Geometrien werden chirale Kohlenstoffnanoröhren erhalten. Die unterschiedlichen Typen der CNTs unterscheiden sich auch vor allem in ihren elektronischen Eigenschaften. So zeigen *Armchair*-CNTs und bestimmte *Zig-Zag*- und chirale CNTs (Vektorverhältnis als Vielfaches von drei) ein metallisches Verhalten, während viele *Zig-Zag*-CNTs und die meisten chiralen CNTs eher als halbleitend einzuordnen sind.<sup>173–177</sup> Zusätzlich spielt auch der Durchmesser der CNT eine zentrale Rolle in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit, da durch die stärkeren Krümmung einer dünneren CNT und der damit einhergehenden Störung des konjugierten  $\pi$ -Systems eine Vergrößerung der Bandlücke resultiert und damit im Regelfall die vorhandene Bandlücke größer wird.<sup>173</sup> Kohlenstoffnanoröhren werden in dieser Arbeit lediglich als Kompositbestandteil mit vorhandener elektrischer Leitfähigkeit diskutiert, weshalb tiefere Mechanismen der Entstehung der Leitfähigkeit in den CNTs an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt werden und entsprechend auf oben genannte Literaturstellen verwiesen wird.

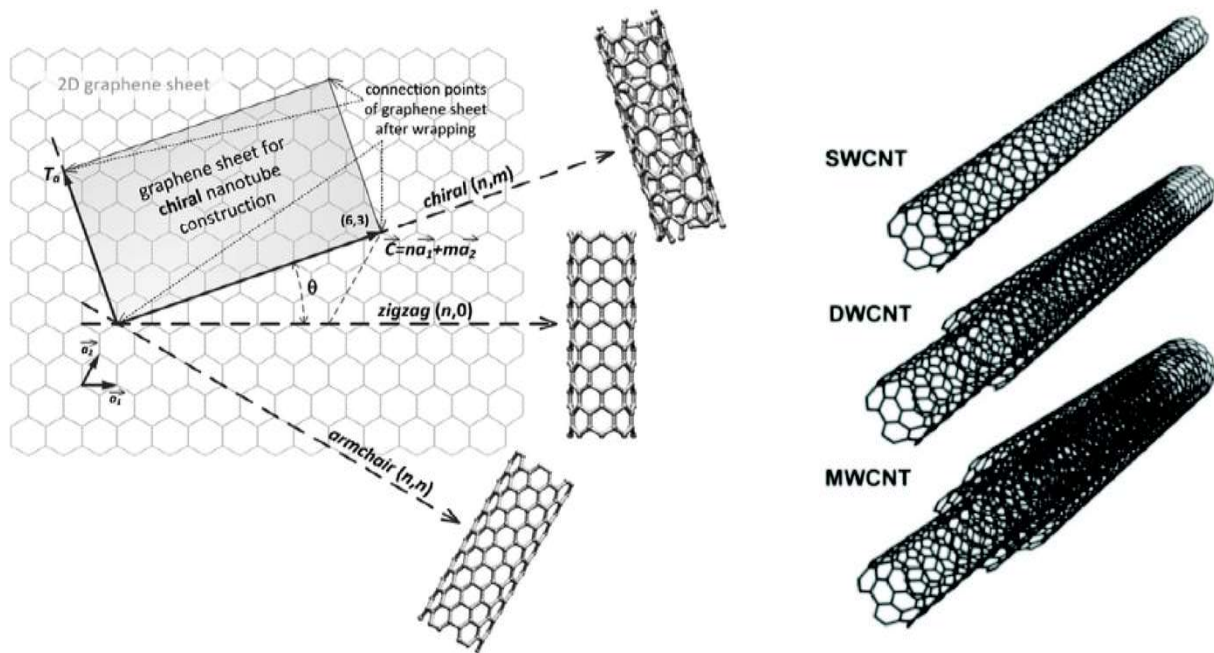


Abbildung 11: „Baumotive“ von Kohlenstoffnanoröhren; links: Verdeutlichung der unterschiedlichen Aufrollmöglichkeiten zum Erhalt verschiedener CNTs;<sup>178</sup> rechts: beispielhafte Zig-Zag- und Armchair-CNTs als auch SWCNTs, DWCNTs und MWCNTs.<sup>172</sup>

Neben der Symmetrie einer CNT muss noch zwischen einwandigen (SWCNT, *single wall carbon nanotube*) und mehrwandigen CNTs (MWCNT, *multi wall carbon nanotube*) unterschieden werden. Doppelwandige CNTs werden im Regelfall als DWCNTs (*double wall carbon nanotube*) bezeichnet (Abbildung 11, rechts). SWCNTs zeigen im Regelfall lediglich Durchmesser von wenigen Nanometern, aber dafür Längen bis in den Zentimeterbereich, wohin gehend MWCNTs Durchmesser von bis zu 100 nm aufweisen können, aber dafür deutlich kürzer als SWCNTs sind.<sup>179–181</sup> Festgelegt ist aber der Abstand der einzelnen Lagen in den MWCNTs. Dieser beträgt, wie im Falle von turbostratischem Graphit, ca. 3.4 Å.<sup>182,183</sup>

Die Anzahl der Wände und die Länge der CNTs können über die Herstellungsmethode relativ gut eingestellt werden. Die reine Synthese spezieller CNTs war lange ein Problem, aber es konnten durch den Einsatz von CVD-Verfahren (*chemical vapour deposition*) deutliche Fortschritte gemacht werden.<sup>184,185</sup> Das klassische Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren erfolgt über eine Bogenentladung. Hierbei wird zwischen zwei Graphitelektroden in Heliumatmosphäre eine Gleichspannung im Bereich von 20 bis 30 V und ca. 100 A angelegt.<sup>186,187</sup> An der Kathode scheiden sich dann, verunreinigt mit anderen Kohlenstoffmodifikationen, die CNTs ab. Durch die gezielte Einstellung der Entladungsatmosphäre aus Gemischen aus Helium und Wasserstoff sowie der Beimischung von Katalysatoren (z. B. Metalle) in die Anode, können definiert SWCNTs und MWCNTs erhalten als auch deren Länge beeinflusst werden.<sup>178</sup> Der Nachteil dieser Methodik besteht darin, dass es in allen Fällen zu stärkeren Verunreinigungen der CNTs durch andere Kohlenstoffmaterialien als auch durch Katalysatorreste kommt. Die für reine CNTs sinnvollere Methode zur Herstellung liegt in der

chemischen Gasphasenabscheidung.<sup>178,184</sup> Bei diesem Verfahren werden CNTs gezielt auf Katalysatorkörnern, welche im Regelfall auf einer Oberfläche abgeschieden sind, durch die Zersetzung von Kohlenstoffvorläuferverbindungen abgeschieden. Es kann durch die Verfahrensbedingungen (Temperatur, Gaszusammensetzung, etc.) eingestellt werden, ob SWCNTs oder MWCNTs mit bestimmter Wandungsanzahl hergestellt werden. Über dieses Verfahren kann auch eine teilweise Einstellung des elektronischen Verhaltens sowie eine Dotierung mit Fremdatomen (z. B. Bor oder Stickstoff) erreicht werden.<sup>188</sup> Die postsynthetische Trennung von verschiedenen Durchmessern und Arten an CNTs ist z. B. über die Säulenchromatographie oder die Zentrifugation nach selektiver Oberflächenmodifikation möglich.<sup>189,190</sup>

Kohlenstoffnanoröhren können sowohl auf Basis ihrer elektronischen als auch aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften eingesetzt werden.<sup>172</sup> Neben dem Einsatz als Kompositmaterial zur Verbesserung der Belastbarkeit von Kunststoffen in unterschiedlichsten Einsatzgebieten,<sup>191</sup> wird durch die Perkolation im Material und der damit einhergehenden elektrischen Leitfähigkeit der Effekt geschaffen, dass elektrostatische Aufladungen (z. B. im Pipeline-Bau) abgeleitet werden können.<sup>192</sup> An Oberflächen können CNTs als Zusatz in Farben beispielsweise das Anwachsen von Algen an Schiffsrümpfen vermindern, als auch im Korrosionsschutz die Stabilität der Schicht verbessern und gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit für den elektrochemischen Schutz des Bauteils sicherstellen.<sup>191,193</sup> In Elektrodenmaterialien können CNTs die Integrität und Leitfähigkeit des Materials verbessern, wodurch die Zyklusstabilität und damit die Nutzungsdauer erhöht werden kann.<sup>194</sup> In Brennstoffzellen kann durch den Einsatz von CNTs als Katalysatorbestandteil der benötigte Platinanteil reduziert werden und reine CNTs können in neuartigen Superkondensatoren verwendet werden.<sup>191,195–197</sup> Der elektrochemische Einsatz von CNTs kann zur Oxidation von organischen Verunreinigungen in Trinkwasser genutzt werden und ein Einsatz als Sensormaterial ist in technischer als auch in biologischer Umgebung möglich.<sup>191,198</sup> Ein besonders zukunftsweisendes Einsatzgebiet für ein nanostrukturiertes Material wie CNTs liegt in der Nanotechnologie. Hier können CNTs z. B. als Transistoren eingesetzt werden oder zukünftig auch Kupfer in elektrischen Schaltungen ersetzen.<sup>172,191</sup>

Besonders hervorzuheben im Kontext dieser Arbeit ist die Nutzung von Kohlenstoffnanoröhren als chemiresistives Sensormaterial für gasförmige Moleküle. Hierbei handelt es sich um ein breit aufgestelltes eigenes Forschungsgebiet, weshalb nur die grundlegenden Vorgänge an reinen CNTs skizziert werden. Chemiresistive Sensoren reagieren mit der Änderung ihres Widerstandes bzw. ihrer elektrischen Leitfähigkeit auf einen Analyten.<sup>199,200</sup> Damit der Sensor einfach (z. B. thermisch) regeneriert werden kann, werden Physisorptionsprozesse des Analyten auf der CNT ausgenutzt. Durch in der CNT vorhandene Defekte und die eher oxidativen Synthesebedingungen, können halbleitende Kohlenstoffnanoröhren im Allgemeinen als *p*-dotiert aufgefasst werden. Kommt es nun zur Physisorption eines reduzierenden Moleküls, so erfolgt eine Rekombination von Löchern und Elektronen und die CNT reagiert mit einer Widerstandszunahme. In Fällen mit oxidativen Analyten wird der Anteil der Löcher noch weiter erhöht, wodurch eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit

erfolgt. Sollten keine klaren reduzierenden oder oxidierenden Gase verwendet werden, so kann das Konzept auch auf entsprechende elektronenziehende bzw. elektronenschiebende Gruppen übertragen werden. Durch die gezielte Funktionalisierung der CNTs können die Physisorptionsprozesse verstärkt werden und es kann eine Selektivität des Sensors generiert werden. So ist beispielsweise mit Carbonsäure-funktionalisierten CNTs ein Nachweis und eine Quantifizierung von Ethanolkonzentrationen möglich.<sup>201</sup> Allerdings besteht hier der Effekt der Kreuzsensitivität mit Wasserdampf, wodurch viele Untersuchungen gestört werden können.

## **2.3 Kompositmaterialien mit Metall-organischen Gerüstverbindungen**

In Kapitel 2.1 wurde gezeigt, dass MOFs für viele Anwendungen nützliche Eigenschaften zeigen, aber oftmals auch Einschränkungen vorhanden sind, welche die angestrebte Applikation behindert. Dies können z. B. eine fehlende elektrische Leitfähigkeit, unzureichende mechanische Eigenschaften oder schlicht die schlechte Verarbeitbarkeit der pulverförmigen Materialien sein. Ein möglicher Weg diese Beeinträchtigungen zu umgehen, kann in der Bildung von Kompositen liegen, die in diesem Kapitel beschrieben werden. In einem Komposit profitieren die Bestandteile von den Einzeleigenschaften der Komponenten, wodurch sich „in der Summe“ für eine spezifische Anwendung verbesserte Eigenschaften ergeben. Die Möglichkeiten der Kombination von Materialien mit MOFs sind vielfältig – beispielsweise wurden bereits Komposite aus MOFs mit verschiedenen Kohlenstoffmaterialien, Polymeren, Quantenpunkten, Metalloxiden, Metallnanopartikeln, Silica, Enzymen bis hin zu Kompositen mit weiteren MOFs beschrieben.<sup>19,202</sup> In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf Kohlenstoffmaterialien, insbesondere auf CNTs, weshalb jene Komposite in Kapitel 2.3.1 näher beschrieben werden. Sonstige Komposite aus MOFs und einer Auswahl weiterer Materialien sind in Kapitel 2.3.2 übersichtsartig zusammengestellt.

### **2.3.1 Komposite von MOFs mit Kohlenstoffmaterialien**

Zur Präparation von Kompositen aus MOFs und Kohlenstoffmaterialien stehen unterschiedliche Wege offen.<sup>20</sup> Die aktuell verbreitetsten Verfahren werden für die Einordnung der Arbeiten an dieser Stelle skizziert. Der naheliegendste und auch in dieser Arbeit durchgeführte Weg liegt in der Kristallisation des MOFs in einer Dispersion des Kohlenstoffmaterials.<sup>28</sup> Schon in anderen Studien konnte gezeigt werden, dass sowohl die funktionellen Gruppen als auch die Defekte des Kohlenstoffmaterials als Nukleationszentren für die MOF-Kristallisation dienen können, wodurch der enge sterische Kontakt zwischen den Komponenten gefördert wird.<sup>203–205</sup> Es ist ferner auch möglich, ein Komposit mit einem Kohlenstoffmaterial, z. B. Graphitoxid zu bilden, und dieses postsynthetisch zu Graphen zu reduzieren.<sup>206</sup> In einigen Fällen, wie z. B. bei der Beschichtung von Substraten mit einem Komposit, ist die komplette Kompositbildung in einem Syntheseansatz nicht sinnvoll. Liegt ein solches Problem vor, kann auch ein schrittweiser Kompositaufbau durchgeführt werden. Dazu wird zuerst das

Kohlenstoffmaterial auf einer Oberfläche aufgetragen, bevor die eigentliche Synthese des MOFs in einem zweiten Schritt durchgeführt wird. Zusätzlich eignet sich bei dieser Technik auch der Einsatz von Impfkristallen auf Substratoberflächen oder auf der Oberfläche des Kohlenstoffmaterials bei der Herstellung pulverförmiger Proben.<sup>207</sup> Zusätzlich eignet sich unter bestimmten Umständen auch die Auftragung von Metalloxidnanopartikeln auf dem Kohlenstoffmaterial vor der MOF-Kristallisation. Beispielsweise kann eine Nukleation von ZIF-8 auf MWCNTs durch die vorherige Abscheidung von Zinkoxidnanopartikeln auf den Kohlenstoffnanoröhren gefördert werden. Durch die spätere Imprägnierung mit Schwefel konnte ein ternäres Komposit aus Kohlenstoffnanoröhren, Schwefel und ZIF-8 für die Anwendung in Lithium-Schwefel-Batterien präpariert werden.<sup>208</sup> Es ist auch möglich, die Risse in einer bereits vorhandenen MOF-Schicht postsynthetisch durch die Bildung eines Komposits zu verschließen. So konnte eine ZIF-8-Schicht durch die nachträgliche schichtweise Auftragung einer Graphitoxid-Dispersion zu einer Membran zur Gastrennung aufgewertet werden.<sup>209</sup> Ein weiteres, sehr triviales Verfahren zur Präparation von Kompositen liegt in der Vermischung der bereits synthetisierten Komponenten. Hierbei wird oftmals auf Dispersionen zurückgegriffen, welche vermischt und homogenisiert werden, bevor sie z. B. durch Spin-Coating auf einem Substrat für ihre Anwendung aufgetragen werden.<sup>210</sup> Bei dieser Methode können auch elektronisch attraktive Wechselwirkungen zwischen den Komponenten ausgenutzt werden, wodurch die Kompositbildung gefördert wird.<sup>20</sup> Es werden zur Vermischung gelegentlich auch Kugelmühlen eingesetzt, wobei jedoch bei der Wahl eines solchen Verfahrens mit einbezogen werden muss, dass sich gerade die Textur und die Porosität eines MOFs durch starke mechanische Einwirkungen verändern können, wodurch ggf. Abweichungen von den erwarteten Eigenschaften des Komposits in Betracht gezogen werden müssen.<sup>211</sup>

MOF-Kohlenstoff-Komposite können aufgrund der Vielfältigkeit der Komponenten unterschiedlichste Eigenschaften für breite Anwendungsfelder aufweisen.<sup>20</sup> Die oft mangelhafte Stabilität von MOFs kann durch die Anwesenheit des Kohlenstoffmaterials in vielerlei Hinsicht erhöht werden. So zeigt ein Komposit eine tendenziell höhere thermische Leitfähigkeit, wodurch am eigentlichen MOF-Kristall eine geringere thermische Belastung resultiert.<sup>212,213</sup> Gleichzeitig führt die Einbettung der Kristalle in die Kohlenstoffmatrix auch zu einer höheren mechanischen Belastbarkeit.<sup>214</sup> Eine große Einschränkung für MOF-bezogene Anwendungen stellt die oftmals geringe Stabilität gegen Wasser dar, wobei oftmals schon Luftfeuchtigkeit zu einer Zersetzung der Gerüstverbindung führt (siehe Kapitel 2.1). Durch die Anwesenheit des eher hydrophoben Kohlenstoffmaterials wird ein Kontakt von Wassermolekülen an die eher hydrophilen und von der Zersetzung betroffenen IBUs verringert, wodurch sich maßgeblich die erhöhte Stabilität des Komposits ergibt.<sup>215,216</sup> Auch bezogen auf die elektrischen Eigenschaften sind durch die Bildung von Kompositen Veränderungen zu verzeichnen. So konnten durch die Bildung von Kompositen normalerweise isolierende bzw. schlecht leitfähige MOFs mit einer elektrischen Leitfähigkeit ausgestattet werden und z. B. als Batteriematerialien, Superkondensatoren oder Sensoren eingesetzt werden.<sup>20</sup> Ein detaillierter Überblick erfolgt in Kapitel 2.4. Durch die Bildung von neuen Grenzflächen zwischen MOF und Kohlenstoffmaterial können sich des Weiteren neue Porenräume mit

abweichenden Durchmessern bilden, wodurch sich andere Bedingungen für die Physisorption von Gasmolekülen ausbilden und oft erhöhte Adsorptionskapazitäten resultieren. Diese neuen Adsorptionseigenschaften zeigen sich nicht nur bei der Adsorption von Gasmolekülen, sondern können auch in der flüssigen Phase ausgenutzt werden. Dies können interessante Aspekte für die Reinigung von Wasser darstellen, da beispielsweise Phenol und Methylenblau durch Komposite aus HKUST-1 und Graphitoxid bzw. CNTs aus wässrigen Lösungen abgetrennt werden können.<sup>217</sup> In der Katalyse sind weitere Vorteile durch den Einsatz von Kompositen gegeben. So können beispielsweise die elektrisch leitfähigen Komposite als Elektro- oder Photokatalysatoren eingesetzt werden.<sup>20</sup> Durch die Änderungen der Hydrophilie des Komposits im Vergleich zu den reinen Gerüstverbindungen ist zusätzlich eine verbesserte katalytische Wirkung an verschiedenen organischen Molekülen feststellbar.<sup>216</sup>

Durch die Anwesenheit der Kohlenstoffverbindung bei der Kristallisation des MOFs in den meisten Präparationsverfahren ist ein abweichendes Kristallisationsverhalten des MOFs erkennbar. Durch die Funktionalisierung des Kohlenstoffmaterials (z. B. bei Graphitoxid oder Kohlenstoffnanoröhren) liegt eine erhöhte Anzahl an möglichen Nukleationsstellen für den MOF vor.<sup>20</sup> Durch dieses Vorhandensein der Nukleationsstellen kommt es tendenziell zu einer schnelleren Kristallisation in Form von kleineren Partikeln.<sup>28</sup> Außerdem können die Form und die räumliche Ausdehnung des Kohlenstoffmaterials auch die Morphologie der MOF-Partikel beeinflussen. So kann beispielsweise MOF-5 mit Graphitoxid ein geschichtetes Kompositmaterial bilden<sup>203</sup> und MIL-101 kristallisiert auf einer SWCNT nicht kubisch, sondern in einer schichtartigen Morphologie auf der Oberfläche der CNT.<sup>218</sup> Diese Änderungen der Eigenschaften können bei Nichtbeachtung Probleme verursachen, ermöglichen aber gleichzeitig, z. B. durch die schichtförmige Strukturierung des Graphitoxidkomposits, neue Anwendungsfelder.

Im oberen Abschnitt wurden die breit gefächerten Möglichkeiten von Kompositen aus MOFs und Kohlenstoffmaterialien skizziert. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt aber auf den Kompositen mit Kohlenstoffnanoröhren. Mechanismen, z. B. die Erhöhung der mechanischen Stabilität oder das Vorhandensein einer elektrischen Leitfähigkeit für sensorische Anwendungen, können durchaus von anderen Kohlenstoffmaterialien übertragen werden. In der Anfangszeit der MOF-CNT-Komposite Ende der 2000er Jahre lag der Fokus der Forschung auf der Speicherung von Wasserstoff,<sup>214,218–220</sup> später erlangte auch die Adsorption von Kohlenstoffdioxid,<sup>221–225</sup> die Speicherung weiterer Gase<sup>225</sup> und die Gasseparation<sup>207,226</sup> eine immer größer werdende Bedeutung. Die Verwendung von entsprechenden Kompositen als Elektrodenmaterial hat auch immer mehr an Relevanz gewonnen,<sup>227</sup> ein besonderer Fokus liegt dabei neben der eigentlichen Lithiumionenspeicherung<sup>228</sup> in der Entwicklung von Lithium-Schwefel-Batterien,<sup>208,229–232</sup> wobei in verschiedenen Studien Schwefel als weiteres Material in das Komposit mit eingearbeitet wurde. Gerade in Hinblick auf die Energiespeicherung wurde auch die Anwendung in Superkondensatoren evaluiert.<sup>233–235</sup> Ein weiteres modernes Applikationsgebiet liegt in der Sensorik (siehe auch Kapitel 2.4). So kann neben weiteren Beispielen<sup>236,237</sup> mit entsprechenden Kompositen in Verbindung mit HKUST-1 Wasserstoffperoxid,<sup>238</sup> mit MIL-101(Cr) Picloram,<sup>239</sup> oder sogar mit MIL-53 das Hormon 17 $\beta$ -Estradiol nachgewiesen werden.<sup>240</sup> In der vorliegenden Arbeit

konnte ferner mit einem auf UiO-66-basierenden Komposit Ethanol detektiert werden.<sup>28</sup> Weitere Einsatzgebiete der MOF-CNT-Komposite liegen in der Adsorption von Schadstoffen in Wasser (Phenol mit MIL-68(Al) und Methyleneblau mit HKUST-1)<sup>217,241</sup>, in der Verwendung als Katalysator in Lithium-Sauerstoff-Batterien<sup>242</sup> und OERs bzw. ORRs<sup>243,244</sup> (engl. *oxygen evolution reaction* bzw. *oxygen reduction reaction*) als auch in weiteren elektrokatalytischen Anwendungen.<sup>245,246</sup> Die erhöhten mechanischen Eigenschaften des Komposits wurden sich auch schon in der Membranverstärkung für Gastrennungen<sup>207</sup> zu Nutze gemacht als auch bei Beschichtungen von Quarzmikrowaagen.<sup>237</sup> Latentwärmespeicher können von der Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit durch den Einsatz eines Komposits profitieren.<sup>247</sup> Insgesamt zeigt sich, dass bereits eine nicht zu unterschätzende Anzahl an Studien an MOF-CNT-Kompositen durchgeführt wurden. Es wurde aber in vielen Fällen auf „MOF-Klassiker“, z. B. HKUST-1 und ZIF-8 zurückgegriffen, weshalb noch deutlich mehr Potential in den Anwendungen durch die Optimierung der Materialauswahl erwartet werden kann.

Die Qualität bzw. Homogenität der Komposite kann gut über rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen beschrieben werden. Daraus werden gravierende Unterschiede in den Homogenitäten, den Texturen und auch den Partikelgrößen sichtbar, weshalb ohne tiefergehende Untersuchungen MOF-CNT-Komposite kaum untereinander zu vergleichen sind (Abbildung 12).

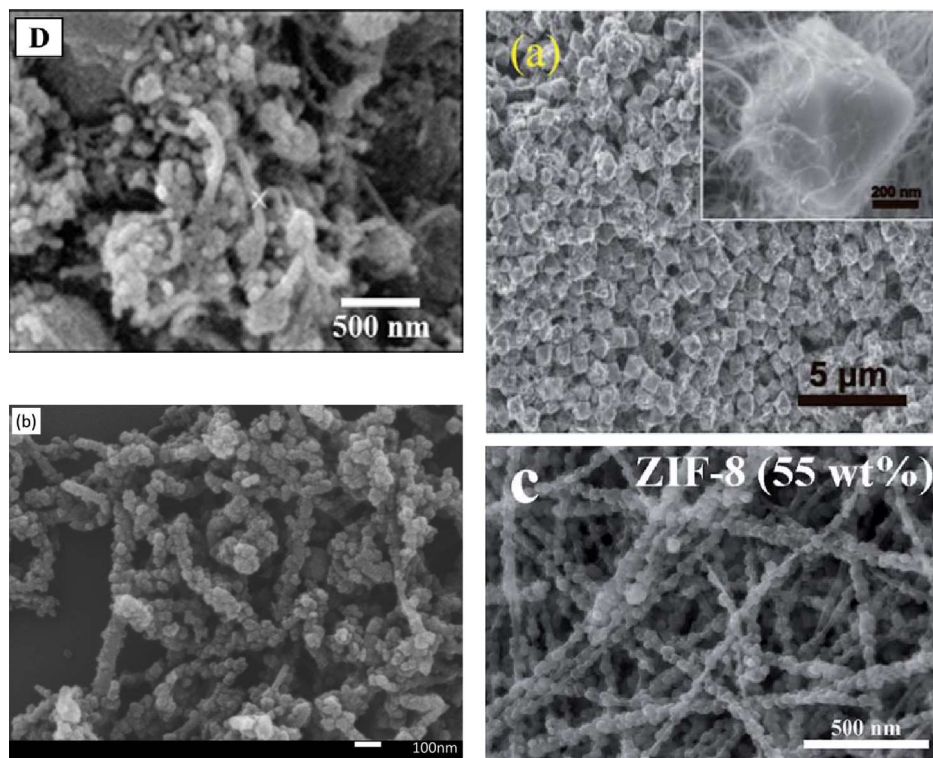


Abbildung 12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen unterschiedlicher Komposite aus MOFs und CNTs (oben links: MIL-101 mit 10 m% MWCNTs;<sup>221</sup> oben rechts: UiO-66 mit 34.3 m% MWCNTs;<sup>230</sup> unten links: MIL-101-NH<sub>2</sub> mit 51.7 m% MWCNTs;<sup>226</sup> unten rechts: ZIF-8 mit 45 m% MWCNTs<sup>232</sup>).



### 2.3.2 Sonstige auf MOFs basierende Komposite

Neben den Kompositen mit Kohlenstoffmaterialien stellen die Komposite mit Polymeren eine wichtige und breit untersuchte Materialklasse dar.<sup>19</sup> Für diese Arbeit wird diese Kompositklasse neben den kohlenstoffbasierten Kompositen noch etwas hervorgehoben, da auch Komposite mit elektrisch leitfähigen Polymeren in der Literatur beschrieben wurden.<sup>157,248–254</sup> Grundsätzlich können im Bereich der Präparation von MOF-Polymer-Kompositen drei Verfahren unterschieden werden: Die Kristallisation des MOFs auf dem Polymer, die Polymerisation der Monomere um den MOF sowie der Auftrag bereits synthetisierter MOF-Partikel auf der Polymeroberfläche.<sup>255</sup> Diese letzte Methode wurde z. B. zur Beschichtung von Celluloseacetat mit UiO-66-Partikeln eingesetzt. UiO-66 wird bei diesem Komposit zur Entfernung von Schwefel-basierten Riechstoffen aus Erdgas verwendet, während das Polymer die mechanische Stabilität des Materials sicherstellt.<sup>256</sup> Eng verwandt mit diesem Prozess ist die Einkapselung von MOF-Partikeln durch Polymere, wobei auch einen Nähe des Prozesses zur Polymerisation der Monomere vom MOF ausgehend (siehe unten) festzustellen ist. Auf diesem Weg können die Oberflächeneigenschaften stark verändert werden, wodurch ein Einsatz z. B. in biologischen Systemen ermöglicht werden kann.<sup>257,258</sup> Die Variante der Kristallisation der MOF-Partikel auf den Polymeren ist auch weit verbreitet und wurde bereits zur Innenbeschichtung von Polymerhohlfasern zur Gastrennung beschrieben.<sup>259</sup> Zusätzlich kann auch das Polymer direkt als Linkermolekül dienen, sofern funktionelle Einheiten vorhanden sind, die strukturell in die zu kristallisierende Gerüstverbindung eingebaut werden können. Verbindungen dieser Art werden auch als *poly*-MOFs bezeichnet<sup>260</sup> und wurden bereits für Gastrennungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen aus IBUs und Linkerpolymeren synthetisiert, wobei die Hydrophobie der Polymere die erhöhte Stabilität der Komposite gegenüber Wasser verursacht.<sup>261</sup> Der dritte Weg, die Polymerisation der Monomere vom MOF ausgehend,<sup>262</sup> hat den Vorteil, dass es zu einer außerordentlich starken Verbindung zwischen den Komponenten des Komposits kommt. In Studien zu Materialien dieser Art wurden z. B. eine photochemische Anbindung eines elektrisch leitfähigen Polymers an den *Zr-bzpd*-MOF realisiert, wodurch sich die Applikation eines solchen Materials in der Sensorik anbieten könnte.<sup>157</sup> Die Polymerisation von Monomeren in dem Porensystem eines MOFs ist auch möglich, wie bereits 2005 durch die Polymerisation von Styrol in verschiedenen MOFs gezeigt wurde.<sup>263</sup> Dabei konnte der Einfluss der Gerüstverbindung auf die Reaktivität des Monomere verdeutlicht werden.

Neben den Kompositen aus Metall-organischen Gerüstverbindungen mit Kohlenstoffmaterialien und Polymeren, gibt es noch viele weitere Kombinationsmöglichkeiten der Materialien, wie in den einleitenden Worten zu diesem Unterkapitel dargelegt wurde. Diese Komposite sind für den Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht von immenser Bedeutung, weshalb an dieser Stelle auf einschlägige Übersichtsartikel verwiesen sei.<sup>19,264–270</sup>

## 2.4 Anwendungsgebiete von elektrisch leitfähigen Metall-organischen

### Gerüstverbindungen und ihren Kompositen

Durch die Vielfalt Metall-organischer Gerüstverbindungen sind sehr viele Anwendungen möglich, wie sie zum Teil auch schon in Kapitel 2.1.1 dargelegt worden sind. In der Klasse der elektrisch leitfähigen MOFs, sei es aus intrinsischen oder extrinsischen Gründen, sind im Rahmen dieser Arbeit besonders die Anwendungen in der Sensorik durch die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit des Materials als auch die Verwendung als Elektrodenmaterialien hervorzuheben. Weitere spezielle Einsatzgebiete, wie z. B. in der Thermoelektrik, werden auch durch Vertreter der Materialklasse abgedeckt, aber hier nicht weiter erläutert.<sup>48,49,271</sup>

#### 2.4.1 Anwendungen in der Sensorik

Durch die Möglichkeit des Maßschneiderns von Metall-organischen Gerüstverbindungen zum spezifischen Nachweis von Analyten, sind Materialien dieser Klasse als Sensormaterial von besonderer Bedeutung.<sup>47,49,272–274</sup> Dabei gilt hervorzuheben, dass ein MOF nicht unbedingt elektrisch leitfähig sein muss, um als Sensor zu fungieren. Am trivialsten mag der Effekt der Massenzunahme einer porösen Verbindung durch die Adsorption von Gastmolekülen sein. Diese Massenzunahmen sind natürlich äußerst gering und werden deshalb meist indirekt bestimmt, weshalb für diese Art des Nachweises im Regelfall Schichten der Gerüstverbindung auf Quarzmikrowaagen eingesetzt werden. Auf diesem Wege konnten z. B. der Gehalt von Schwefeldioxid in Gasmischungen oder der (Rest-)Feuchtegehalt in Stickstoff nachgewiesen werden.<sup>275,276</sup> Vergleichbare Effekte konnten auch auf Mikrobiegebalken oder auf SAW-Sensoren (*surface acoustic wave*) erfolgreich übertragen werden.<sup>277–280</sup> Sehr häufig wird sich die Änderung von optischen Eigenschaften eines Materials durch die Adsorption von Gastmolekülen zu Nutzen gemacht. So ist, neben vielen weiteren Beispielen,<sup>25,281–286</sup> bei UiO-66-*dhtz* (*dhtz*: Dihydrötetrazin) durch die Reaktion mit oxidierenden Gasen eine reversible Verschiebung des Adsorptionsspektrums zu erkennen<sup>287</sup> und die Behandlung von UiO-66, ausgestattet mit einer Diazogruppe, bewirkt in Lösungen unterschiedlicher pH-Werte Änderungen der Fluoreszenzeigenschaften.<sup>288</sup> Neben diesen besonders leicht zu ermittelnden Effekten bieten optisch transparente MOF-Schichten die Möglichkeit, durch die Änderung des Brechungsindex einen Analyten nachzuweisen.<sup>289</sup>

Interessanter für den Kontext dieser Arbeit sind Materialien, bei denen die elektronischen Eigenschaften, oft durch eine Änderung der Leitfähigkeit bzw. des Widerstandes zu erkennen, durch die Adsorption von Analyten beeinflusst werden. Für solche Effekte gibt es Beispiele sowohl an reinen Gerüstverbindungen als auch an Kompositen. Für verschiedene Sensoren ist eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit dennoch nicht notwendig. Beispielsweise konnten über Messungen der Impedanz an verschiedenen MOFs diverse gasförmige Analyten nachgewiesen werden.<sup>273,290–292</sup>

Ein relativ einfach zu konstruierender Sensor nutzt die Änderung der Leitfähigkeit eines Materials durch die Adsorption eines Analyten. Praktisch sind solche Messungen auch mit neuen Materialien gut durchzuführen, allerdings sind die Gründe für die Änderungen der Leitfähigkeiten noch nicht vollständig ergründet. Es ist aber anzunehmen, dass elektronische Effekte die Bandlagen soweit beeinflussen, dass dadurch z. B. die Bandlücke eines Halbleiters vergrößert oder verkleinert wird. Dies könnte durch Dotierungen geschehen oder auch durch induktive Effekte aufgrund adsorbierter Moleküle mit elektronenziehenden oder -schiebenden Funktionalitäten.<sup>28,293,294</sup> Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen an offenen Koordinationsstellen an den IBUs können dann ein Grund für die Selektivität sein.<sup>140</sup> Im Bereich der reinen MOFs haben sich in diesem Bereich vor allem die Graphenanalogen MOFs zur Detektion unterschiedlicher kleinerer gasförmiger Moleküle bewährt, wobei bei dieser Materialklasse die Morphologie und die Ausrichtung der Partikel einen deutlichen Einfluss hat.<sup>152,295,296</sup> Es gibt aber auch diverse Beispiele von dreidimensionalen MOFs mit entsprechenden sensorischen Eigenschaften: So konnte über die Änderungen der Leitfähigkeit von ZIF-67 Formaldehyd oder durch mit TTF beladenen MOF-74(Co) Kohlenstoffdioxid nachgewiesen werden.<sup>140,297</sup> Komposite mit normalerweise als isolierend einzustufenden MOFs zeigen ähnlichen Fähigkeiten. So können Komposite der flexiblen MOFs DUT-8(Ni), MIL-53(Al) und ELM-11 mit Ruß *n*-Butan nachweisen.<sup>298</sup> In dieser Arbeit wird zusätzlich gezeigt, dass ein Komposit aus UiO-66 und CNTs auf Ethanol durch eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit reagiert.<sup>28</sup>

Auch in wässrigen Systemen können MOFs für den elektrochemischen Nachweis durch elektrokatalytische Reaktionen von Substanzen eingesetzt werden. Dazu werden auch Komposite aus MOFs mit Kohlenstoffnanoröhren, abgeschieden auf *glassy-carbon*-Elektroden, eingesetzt. Mit dem Komposit mit MIL-101(Cr) kann so Picloram,<sup>239</sup> mit dem Ni-*bdc*-MOF Glucose<sup>236</sup> und mit dem Cu-*bipy-btc*-MOF Wasserstoffperoxid nachgewiesen werden.<sup>299</sup>

Neben diesen Methoden sind noch weitere Methoden unter Einbeziehung von MOFs bekannt, mit denen Analyten nachgewiesen bzw. ihre Konzentration ermittelt werden kann.<sup>47,272,273</sup> So ändert sich durch die Adsorption von Gastmolekülen in verschiedenen Fällen auch die elektrische Kapazität der Gerüstverbindung.<sup>300</sup> Die Beschichtung von Feldeffekttransistoren mit beispielsweise aminofunktionalisiertem UiO-66 ermöglicht die Detektion von Nervengasen.<sup>12</sup>

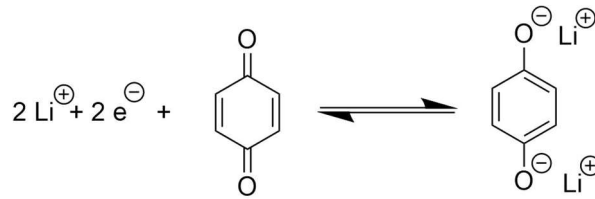
### 2.4.2 Anwendungen als Elektrodenmaterialien

Im Kontext von leitfähigen Materialien sind Elektrodenmaterialien von enormer Bedeutung. Die Batterietechnik ist zurzeit stark auf den Einsatz von Lithiumionen fokussiert. Jedoch sind Lithiumionenakkumulatoren vornehmlich für mobile Anwendungen aufgrund ihrer verhältnismäßig geringen Masse, aber den gleichzeitig hohen Kosten, interessant. Für Massenspeicheranlagen ist der Einsatz von besser verfügbaren und kostengünstigeren Materialien, wie z. B. Natrium, Magnesium oder Zink, vorzuziehen.<sup>301–303</sup> Allerdings sind die für Lithiumionenbatterien etablierten Materialien nicht unbedingt auf andere Elemente übertragbar, weshalb für „neue Ionen“ auch neue Materialien benötigt werden.<sup>304</sup> Ein weiteres Problem sind bei der aktuellen Batterietechnik die Flüssigelektrolyte. Festkörperelektrolyte stellen eine interessante und sicherere Alternative da.<sup>305</sup>

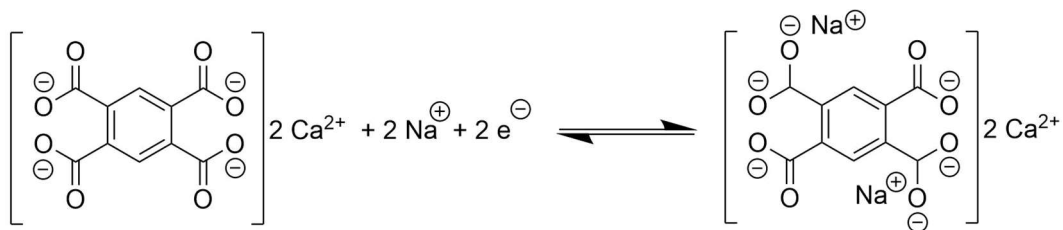
In Bezug auf Materialien für Batterien müssen drei Typen unterschieden werden: Die Kathoden- und Anodenmaterialien sowie die Elektrolyte. MOFs könnten in allen drei Kategorien ein alternatives Material darstellen. Allerdings ist es bei der theoretischen Betrachtung nicht immer eindeutig, ob ein MOF als Kathoden- oder Anodenmaterial fungiert. Dies kann erst durch die Messung gegen festgelegte Potentiale evaluiert werden und kann im Vorhinein nur über ggf. vergleichbare Verbindungen (z. B. die reinen Linkermoleküle) abgeschätzt werden.

Durch redoxfähige IBUs und auch über Linkermoleküle können Ionen eingelagert werden und das Porensystem könnte gleichzeitig zum Ionentransport genutzt werden, wodurch die Gerüstverbindungen gleichzeitig den Festkörperelektrolyten stellen würden. Studien zur Verwendung von MOFs in Batteriesystemen sind aber noch nicht sehr fortgeschritten und meist nur auf Lithium bezogen, weshalb in diesem Kapitel nur einige konzeptionelle Beispiele gezeigt werden.<sup>306</sup> Aspekte, mit deren Hilfe der Einsatz von Metall-organischen Gerüstverbindungen in Batterien sinnvoll erweitert werden könnte, sind im Ausblick dieser Arbeit in Kapitel 6 dargelegt. Es sind auch einige Studien zu Kompositen aus Kohlenstoffmaterialien und MOFs für den Einsatz als Batteriematerialien veröffentlicht worden.<sup>228,229,232,307</sup> Diese Arbeiten legen eher den Fokus auf die zusätzliche Leitfähigkeit und die mechanische Stabilität bei Volumenausdehnungen durch Einlagerungsreaktionen sowie auf die Immobilisierung von Komponenten, weniger aber auf die eigentlichen Prozesse innerhalb der Materialien. Aus diesem Grund werden diese Ansätze hier nicht weiter besprochen.

Ein Weg, bei dem lediglich die Porenvolumina in den MOFs und nicht das Gerüst selbst zur Ionenspeicherung genutzt wird, stellt die Einlagerung von redoxaktiven Gastmolekülen dar. In der Eisen-basierten Form des MIL-53 kann im Porensystem 1,4-Benzochinon mit elektronischer Wechselwirkung zu den Linkermolekülen des MOFs eingelagert werden.<sup>308</sup> Diese Moleküle können entsprechend der nachstehenden Gleichung (Abbildung 13) reversibel mit Lithiumionen beladen werden, wodurch ein Kathodenmaterial für Lithiumionenbatterien entsteht.

Abbildung 13: Speicherung von Lithium in 1,4-Benzochinon. Nach <sup>308</sup>.

Allerdings zeigte die vorliegende Studie auch, dass keine besonders hohe Zyklenstabilität vorliegt, da es zum Austausch des Chinons durch Lösungsmittelmoleküle bei der elektrochemischen Messung kommt. Neben dieser Reaktion auf Basis der eingelagerten Moleküle, kann der MOF selbst als Kathodenmaterial dienen. Die in der IBU enthaltenen Eisen(III)-ionen können durch die Anlagerung von Lithiumionen zu Eisen(II)-ionen reduziert werden. Dieser Vorgang ist bis zu einem Reduktionsgrad von etwa 50 bis 60 % auch reversibel.<sup>309,310</sup> Bei höherem Eisen(II)-anteil in der Verbindung kommt es zur Zersetzung des MOFs. Vergleichbare Mechanismen sind auch bei der Einlagerung von Lithiumionen an die IBU von MIL-68(Fe) und MIL-101(Fe) bekannt.<sup>311,312</sup> MIL-101(Fe) zeigt allerdings ein irreversibles Verhalten bei der Lithiumeinlagerung und MIL-68(Fe) zeigt als Polymorph zum MIL-53(Fe) ein geringeres Porenvolumen, woraus eine geringere Aufnahmekapazität für Lithiumionen resultiert. Ein weiteres Anodenmaterial, explizit publiziert für Natriumionenbatterien, stellt ein Calcium-organisches Gerüst mit Pyromellitsäureeinheit dar, in welchem alle vier Carboxylatgruppen an die IBU koordinieren.<sup>313</sup> In diesem Fall findet die Natriumioneneinlagerung direkt an den Linkermolekülen statt. Bei der reversiblen Natriumeinlagerung lagert sich der aromatische Ring zu einer Enoleinheit um, wodurch pro Linkermolekül zwei zueinander *para*-stehende Natriumionen eingelagert werden können. Das Material zeigt in über 300 Zyklen keinen Kapazitätsverlust. Die elektrochemische Reaktion ist in der nachfolgenden Abbildung 14 dargestellt.

Abbildung 14: Elektrochemische Natriumioneneinlagerung in die Linkereinheit des Calcium-organischen Gerüsts. Nach <sup>313</sup>.

Ein MOF, bei dem die Einlagerung sowohl an der IBU als auch am Linkermolekül stattfindet, wird durch einen Kupfer-basierten MOF auf Basis der klassischen schaufelradförmigen IBU in Kombination mit dem Linker 2,7-Anthrachinondicarbonsäure repräsentiert.<sup>314</sup> Dieser als Kathodenmaterial in Lithiumionenbatterien einzusetzende zweidimensionale MOF bietet die Möglichkeit der Lithiumeinlagerung über zwei Stufen aufgrund der Reduktion der Anthrachinoneinheit und über die

Reduktion der Kupfer(II)-ionen zu Kupfer(I)-ionen in der IBU. Die theoretische Kapazität dieses Materials liegt im Bereich des gebräuchlichen  $\text{LiCoO}_2$ , allerdings hindert die relativ geringe Porosität und die schlechte elektrische Leitfähigkeit sowie die offensichtliche Zersetzung in Anwesenheit des Elektrolyten die optimale Ausnutzung dieser Kapazität.<sup>314</sup>

In anderen Studien wurden ähnliche Experimente mit zum Teil vergleichbaren elektrochemischen Vorgängen und auch der Bildung von metallischen Nanopartikeln durchgeführt.<sup>315</sup> Allerdings ist festzustellen, dass manche MOFs nur als Primärzellen eingesetzt werden können, da es zu irreversiblen Zerstörungen der Gerüstverbindung kommt.<sup>316</sup>

Es zeigt sich, dass viele Konzepte vorhanden sind, über welche Metall-organische Gerüstverbindungen in Batterien eingesetzt werden können. Bei den vorgestellten Möglichkeiten handelt es sich lediglich um eine Auswahl, weshalb an dieser Stelle auf Übersichtsartikel zur Verwendung von MOFs und MOF-Kompositen in Batterien verwiesen sei.<sup>306,317</sup>

### 3 Analytische Methoden

Zur Charakterisierung der für diese Arbeit hergestellten Proben wurden unterschiedlichste analytische Methoden eingesetzt, welche in diesem Kapitel beschrieben werden. Dabei geht es um grundlegende Beschreibungen der Methoden sowie die Nennung der gewählten Geräteparameter. Zur graphischen Darstellung wurde, sofern nicht anders angegeben, die Software OriginPro 8G von OriginLab eingesetzt.

#### 3.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist die für diese Arbeit am häufigsten eingesetzte Methode. Mithilfe der Röntgendiffraktometrie werden Feststoffe bezüglich ihrer Kristallinität und ihrer Phasenreinheit untersucht. Aus den im Röntgenexperiment erhaltenen Reflexlagen und -intensitäten können Rückschlüsse auf die kristallographische Struktur des Materials gezogen werden. Dies ist möglich, da Röntgenbeugungsexperimente auf der Beugung von Röntgenstrahlen an den Elektronen der in Netzebenen angeordneten Atome des Materials beruhen. Neben der Feststellung der Kristallinität eines Materials und eines möglichen Rückschlusses auf die Struktur aufgrund der Reflexpositionen, kann die Röntgendiffraktometrie auch zur Partikelgrößenbestimmung bzw. der Größe der Kristallite von nanokristallinem Material eingesetzt werden. Dabei wird sich die Reflexverbreiterung mit sinkender Kristallitgröße zu Nutze gemacht. Die Berechnung der mittleren Größe  $D$  kristalliner Domänen erfolgt nach Scherrer:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

In dieser Gleichung bezeichnet  $K$  einen Formfaktor für die jeweilige Partikelmorphologie,  $\lambda$  die Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung,  $\beta$  die Halbwertsbreite des Reflexes und  $\theta$  den Beugungswinkel des entsprechenden Reflexes.

Es wurden röntgenographische Untersuchungen an pulverförmigen Materialien durchgeführt. Diese wurden vor dem Röntgenexperiment fein gemörsert, um so Textureffekte bei dem Einklemmen des Materials zwischen zwei röntgenamorphen Folien zu verringern. Die Messungen wurden an einem Stadi P Diffraktometer von Firma Stoe in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Es wurde  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ) verwendet, welche durch einen primären Germanium(111)-Monochromator monochromatisiert wurde. Ferner wurde ein linearer positionssensitiver Detektor eingesetzt. Die Messungen erfolgten in einem Winkelbereich von  $2\text{-}50^\circ 2\theta$  mit einer Schrittweite von  $0.1^\circ$  mit einer Messzeit von 15 s. Für die grundlegende Auswertung aller Röntgenbeugungsexperimente wurde die Software WinXPOW (Stoe) eingesetzt. Weitere Untersuchungen, z. B. die Bestimmung von Halbwertsbreiten sowie die Darstellung der Diffraktogramme, wurden mithilfe der Software OriginPro 8G von OriginLab durchgeführt.

### 3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Einordnung der hergestellten Materialien bezüglich ihrer Partikelgrößen und -morphologien, Homogenität und Strukturierung, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen am Institut für Physikalische Chemie der Leibniz Universität Hannover an einem JSM-6700F Feldemissionsrasterelektronenmikroskop der Firma Jeol angefertigt. Dabei wurden eine Beschleunigungsspannung von 2 keV und Arbeitsabstände zwischen 8 mm (LEI-Detektor, bis zu 10.000-fache Vergrößerungen) und 3 mm (SEI, ab 10.000-fache Vergrößerungen) gewählt.

Pulverförmige Materialien wurden in Ethanol in einem Ultraschallbad dispergiert und anschließend auf polierte Graphitträger getropft. Schichten auf Glassubstraten wurden mit einem Diamantstift eingeritzt und durch Brechen auf die notwendigen Größen verkleinert. Diese Bruchstücke wurden anschließend mit einem Graphitklebeband auf Messingträgern fixiert und mit Silberleitlack kontaktiert. Außerdem wurden einige Probenstücke auf speziell zugeschnittenen Messingträgern in der Weise präpariert, dass die Bruchkante im Profil für eine Schichtdickenbestimmung im Elektronenmikroskop zu erkennen ist. Sämtliche Proben wurden vor den Messungen für einige Stunden unter vermindertem Druck gelagert. Die weitere Bearbeitung der Aufnahmen erfolgte mit der Software ImageJ.

### 3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen wurden von Dawid P. Warwas am Laboratorium für Nano- und Quantenengineering (LNQE) der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Die Messungen erfolgten an einem Tecnei F20 S-Twin Transmissionselektronenmikroskop von Firma FEI. Eine weitere Bearbeitung der Aufnahmen erfolgte ebenfalls mit der Software ImageJ.

Zur Präparation wurden die pulverförmigen Proben in Ethanol dispergiert und auf Quantifoil® Kupfernetze mit 10 nm dicker Kohlenstoffschicht getropft. Die Träger wurden abgedeckt an Raumluft getrocknet.

### 3.4 Physisorption

Von einer Vielzahl in dieser Arbeit hergestellten Materialien wurden Physisorptionsmessungen mit den Adsorptiven Stickstoff und Kohlenstoffdioxid durchgeführt. Der Schwerpunkt lag dabei auf dem Adsorptiv Stickstoff und der Bestimmung von BET-Oberflächen und Porenvolumina der Materialien. Diese Messungen wurden vornehmlich von Dr. Mandy Jahns, Dr. Alexander Mohmeyer, Songül Noyun und Malte Schäfer durchgeführt.

Sämtliche Materialien wurden Soxhlet-extrahiert und vor den Physisorptionsmessungen für mindestens 24 h bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizt. Die reguläre Ausheiztemperatur betrug 120 °C; Abweichungen hiervon werden an den entsprechenden Stellen explizit benannt. Messungen mit Stickstoff als Adsorptiv wurden an einer Autosorb-3 von Firma Quantachrome bei 77 K durchgeführt.



Die Untersuchungen mit Kohlenstoffdioxid als Adsorptiv wurden an einer Autosorb-1 und einer Autosorb-3 der Firma Quantachrome bei 273 K durchgeführt. Zur Auswertung wurde die Software ASiQwin 2.0 des Geräteherstellers eingesetzt. Die BET-Oberfläche der Materialien wurde mit Hilfe des *Micropore BET Assistant* bei niedrigen Relativdrücken bestimmt; die Porenvolumina wurden mit der Einpunktmethode bei einem Relativdruck von 0.9 durchgeführt.

### 3.5 Thermogravimetrie

Simultane thermogravimetrische Analysen zur Bestimmung der thermischen Stabilität der Materialien als auch zur Untersuchung der Zusammensetzung von Kompositen wurden von Katharina Nolte, Dr. Dennes Nettelroth, Dr. Sergej Springer und Arne Schierz an einem STA Thermoanalyser von Firma Netsch durchgeführt. Dabei wurde neben einer Thermogravimetrie (TG) eine Differenzthermoanalyse (DTA) durchgeführt. Zur Auswertung der Ergebnisse wurde die Software Proteus Thermal Analysis 4.3.1 der Herstellerfirma verwendet.

Die Messungen erfolgten an Luftatmosphäre in einem Temperaturbereich von ca. 25 °C bis 1000 °C mit einer Heizrate von 5 °C · min<sup>-1</sup>.

### 3.6 Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie wird in dieser Arbeit für die Charakterisierung hergestellter Materialien (Feststoffe) als auch zur Analyse von Synthesegemischen (Flüssigkeiten) eingesetzt. Bei sämtlichen NMR-Untersuchungen wurden die Kerne <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C betrachtet, wobei zur besseren Nachweisbarkeit in <sup>13</sup>C-NMR-Spektren teilweise auch <sup>13</sup>C-markierte Substanzen eingesetzt worden sind. Im Falle von vornherein flüssigen Proben handelt es sich in dieser Arbeit ausschließlich um Syntheselösungen bzw. -überstände, welche direkt in DMF-d<sub>7</sub> hergestellt worden sind und ohne weitere Behandlung kernresonanzspektroskopisch untersucht worden sind. Im Falle von Feststoffen wurden je ca. 20 mg der Materialien in 0.6 mL DMSO-d<sub>6</sub>, versetzt mit 15 µL Flusssäure (40 %-ig), unter 24-stündigem Rühren gelöst. Anschließend wurden die Lösungen mit Calciumchlorid versetzt, dekantiert und dann vermessen. Apparativ wurde am Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover ein NMR-Spektrometer der Firma Bruker, betrieben bei 400 MHz, eingesetzt. Zur Auswertung der erhaltenen Spektren wurde die Software NMR Processor Academic Edition 12.01 von ACD/Labs eingesetzt.

### 3.7 Infrarotspektroskopie

Für die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen in dieser Arbeit wurde sich der Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) bedient. Bindungen in den zu untersuchenden Substanzen werden durch die Einwirkung der Infrarotstrahlung zu Schwingungen angeregt, wodurch Absorptionen im Spektrum auftreten. Diese Absorptionen liegen für unterschiedliche Schwingungen bei spezifischen

Wellenzahlen. Für die Arbeit wurde eine FT-IR-Spektrometer des Typs Tensor 27 der Firma Bruker verwendet. Die pulverförmigen Proben wurden in Kaliumbromid verdünnt und zu Presslingen verarbeitet. Die Messungen wurden in Transmissionsgeometrie in einem Wellenzahlbereich von  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mithilfe der Software OPUS 5.0 der Firma Bruker.

### 3.8 Leitfähigkeits- und sensorische Messungen

Leitfähigkeitsmessungen haben in dieser Arbeit eine zentrale Bedeutung, weshalb dieser Abschnitt etwas detaillierter ausgeführt wird. Einerseits dienen sie zur Charakterisierung der hergestellten MOF-Kohlenstoff-Komposite, sowohl in Form von pulverförmigen Materialien als auch in Form von Schichten. Andererseits wurden an diesen Kompositen auch sensorische Untersuchungen angestellt. Dazu wurde an die als Schichten präparierten Proben ein konstantes Potential (5-20 mV) angelegt und die Veränderung des Stromes, und damit die Veränderung des ohmschen Widerstandes, bei Kontakt mit einem Analyten ermittelt. Da eine Widerstandsmessung konzeptionell auch als eine Leitfähigkeitsmessung angesehen werden kann, wird sie auch in diesem Kapitel beleuchtet.

Für die Bestimmung der Leitfähigkeit von pulverförmigen Proben wurden Presslinge mit 8 mm Durchmesser mit Hilfe einer hydraulischen Presse bei einer Last von 1 t angefertigt. Es wurden jeweils ca. 10 bis 30 mg Pulver eingesetzt, woraus Presslinge mit einer Dicke von etwa 140 bis 420  $\mu\text{m}$  entstanden. Diese Presslinge wurden anschließend im Vakuum ausgegast und in eine Argon-gefüllte *Glove Box* eingeschleust. Der Einfluss von flüchtigen Molekülen (z. B. Wasser) auf die Leitfähigkeitsmessung wird auf diesem Wege minimiert. Die Leitfähigkeitsmessung bzw. die Bestimmung des Flächenwiderstandes der Presslinge wurde mit Hilfe der Van der Pauw-Methode durchgeführt an je drei Presslingen desselben Materials durchgeführt.<sup>318</sup> Die Oberfläche des Presslings wurde durch Aufsetzen von vier Stahlspitzen kontaktiert, die nahezu quadratisch in möglichst großer Distanz zueinander ausgerichtet wurden (Abbildung 15, links). Für die Bestimmung der Flächenwiderstände wurde ein Keithley 2100 6½ Digit Multimeter und für die Aufnahme der Daten die Software LabView verwendet.

Für die Bestimmung der Leitfähigkeit von Schichten wurde sich der Vierpunktmethode bedient. Der Vorteil der Vierpunktmethode gegenüber der Zweipunktmethode liegt darin, dass die apparativen Widerstände aus dem gemessenen Widerstand herausgerechnet werden. Bei großen Probenwiderständen ist kaum eine Abweichung zwischen den Ergebnissen einer Zwei- und einer Vierpunktmessung feststellbar. Dies ist darin begründet, dass der apparative Widerstand bei schlecht leitfähigen Materialien oft um Größenordnungen kleiner ist als der Probenwiderstand und deshalb in der Summe kaum ins Gewicht fällt. Da aber in dieser Arbeit auch besser leitfähige Materialien betrachtet werden, wird sich von vornherein der Vierpunktmethode bedient. Im Experiment wurden vier federgelagerte Messingspitzen linear mit gleichem Abstand untereinander angeordnet. Anschließend

wurde die Spannung zwischen den beiden inneren Spitzen und der Strom zwischen den beiden äußeren Spitzen gemessen (Abbildung 15, rechts). Die Werte wurden wie bei den pulverförmigen Proben ebenfalls mit einem Keithley 2100 6 ½ Digit Multimeter ermittelt und die Daten mit der Software LabView ausgelesen, wobei direkt der Flächenwiderstand berechnet werden konnte.

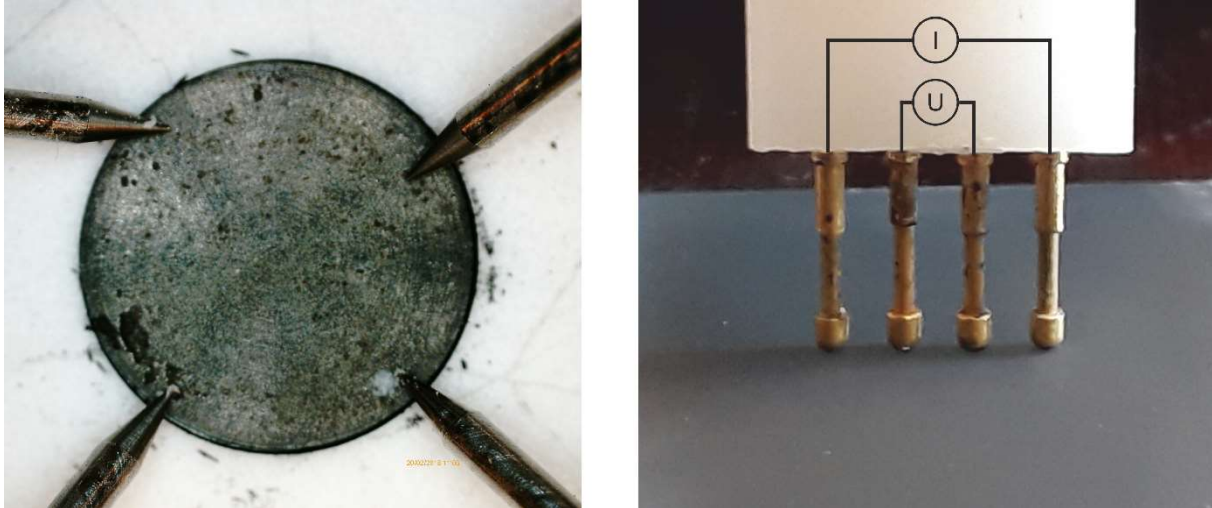


Abbildung 15: Links: Aufbau einer Van der Pauw-Messung an dem Pressling einer pulverförmigen Probe. Rechts: Aufbau einer Vierpunktmessung an einer schichtförmigen Probe.

Widerstandsmessungen wurden auch als Grundlage für die Untersuchung der Materialien als potenzielles Sensormaterial verwendet. Hierzu wurde eine Zweipunktmessung eingesetzt, wobei die Änderung des Widerstandes der Materialien bei Kontakt mit einem Analyten untersucht wurde. Diese Messungen wurden lediglich an offen strukturierten Schichten durchgeführt. Die Kontaktierung der Schichten erfolgte im Randbereich durch mit Silberleitlack fixierte Kupferfolien. Gasförmige Analyten wurden in einem Argonstrom bei Raumtemperatur an das zu untersuchende Material herangebracht; bei Raumtemperatur flüssige Analyten wurden über ihren Dampfdruck bei Raumtemperatur an die Probe im Argonstrom herangetragen (Abbildung 16). Die Potentiale wurden zwischen 5 und 20 mV gegen die Leerlaufspannung variiert. Für das Anlegen der Potentiale und die Aufnahme der Daten wurde ein VersaSTAT4 Potentiostat von Princeton Applied Research eingesetzt.

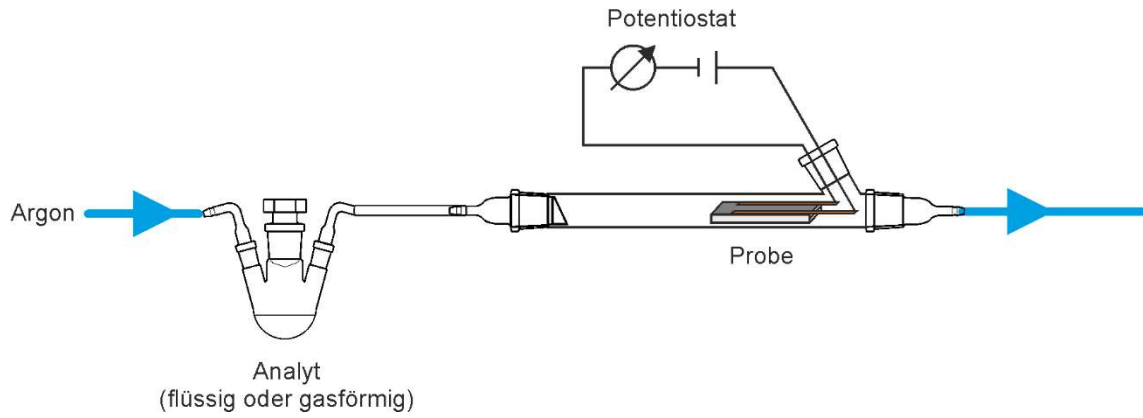


Abbildung 16: Aufbau zur Untersuchung der sensorischen Eigenschaften an Schichten; Bearbeitet nach <sup>319</sup>.

## 4 Experimenteller Teil

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der genauen Beschreibung der Durchführungen der experimentellen Untersuchungen, auf denen diese Arbeit basiert. Im Regelfall wurden die Synthesen der Metallorganischen Gerüstverbindungen in 100 mL-Schraubdeckelgläsern durchgeführt, die mit einer Teflondichtung verschlossen wurden. Sämtliche Chemikalien wurden entsprechend der Chemikalienliste (siehe Anhang) ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

### 4.1 Darstellung bekannter Metall-organischer Gerüstverbindungen

Für die Herstellung der Syntheselösung wurde zunächst das Lösungsmittel (DMF, *N,N*-Dimethylformamid) bzw. das Lösungsmittelgemisch vorgelegt, in welchem die Zirconiumquelle gelöst wurde. Danach wurde der Modulator oder eine den pH-Wert beeinflussende Substanz (Salzsäure, Benzoesäure, Ameisensäure, Essigsäure) zugegeben und gelöst, sofern diese für die Synthese vorgesehen ist. Anschließend wurde der Linker (Dicarbonsäure, z. B. Terephthalsäure) zugesetzt und ebenfalls gelöst. Zum Lösen der Substanzen reichte in der Regel leichtes Schütteln. Wenn dies nicht zum Erfolg führte, insbesondere bei hohen Modulatoranteilen, wurde die Syntheselösung für einige Minuten in einem Ultraschallbad behandelt. Führte dies auch nicht zum vollständigen Lösen der Substanzen, so wurde die entstandene Dispersion verwendet. Die Syntheselösungen wurden in den verschlossenen Reaktionsgefäßen auf die Synthesetemperatur für ihre Synthesedauer entweder in einem Umluftofen oder in einem Ölbad unter Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Präzipitate zentrifugiert, mit 8 mL frischem Lösungsmittel (im Falle von Lösungsmittelgemischen wurde die Hauptkomponente verwendet) und anschließend mit 8 mL Ethanol gewaschen. Die Trocknung der Materialien erfolgte unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur. Für weitere Untersuchungen, wie z. B. Physisorptionsmessungen oder thermogravimetrische Analysen, wurden die Materialien, wenn nicht explizit anders angegeben, für 24 Stunden mit Ethanol Soxhlet-extrahiert und anschließend wieder unter vermindertem Druck getrocknet.

#### 4.1.1 Darstellung von UiO-66 und Derivaten

Die Synthese der in Kapitel 5.1.1 vorgestellten UiO-66-Derivate bzw. die Reihenuntersuchungen erfolgten nach den in den folgenden Tabellen angegebenen Syntheselösungszusammensetzungen. Sollte keine spezielle Synthesemethode genannt werden, so erfolgte die Kristallisation in einem Umluftofen bei 120 °C. Als Grundlage dienten etablierte Synthesevorschriften.<sup>21</sup>

UiO-66:

Tabelle 1: Zusammensetzungen der Synthesen zur Darstellung von UiO-66.

Substanz	$n$ / mmol	$m$ / g	$V$ / mL	Äq.
ZrCl <sub>4</sub>	0.429	0.100	-	1
Terephthalsäure (H <sub>2</sub> bdc)	0.429	0.071	-	1
Benzoessäure (BA)	0 – 12.9	0 – 1.572	-	0 – 30
Ameisensäure (FA)	0 – 322	-	0 – 12.14	0 – 750
Wasser (H <sub>2</sub> O)	0 – 1.72	-	0 – 0.031	0 – 4
DMF	64.4 – 3220	-	5 – 25	150 – 7500

Die Synthesen wurden bei 120 °C im Umluftofen oder unter Rühren im Ölbad für 30 Minuten bis 24 Stunden durchgeführt. Für die hier vorgestellten Syntheseansätze wurde üblicherweise mit 750 Äquivalenten DMF (25 mL) gearbeitet. Wurden höhere DMF-Anteile eingesetzt, so wurde das DMF-Volumen bei 25 mL belassen und die Anteile der übrigen Reaktionsteilnehmer entsprechend herabgesetzt.

UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>:Tabelle 2: Zusammensetzungen der Synthesen zur Darstellung von UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>.

Substanz	$n$ / mmol	$m$ / g	$V$ / mL	Äq.
ZrCl <sub>4</sub>	0.429	0.100	-	1
Pyromellitsäure (H <sub>2</sub> bdc-(COOH) <sub>2</sub> )	0.429	0.109	-	1
Ameisensäure (FA)	0 – 322	-	0 – 12.14	0 – 750
Wasser (H <sub>2</sub> O)	0 – 21.45	-	0 – 0.388	0 – 50
DMF	322	-	25	750

Die Synthesen wurden bei 120 °C im Umluftofen oder unter Rühren in einem Ölbad für 2 bis 72 Stunden durchgeführt. Das in der Arbeit als *mikro*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> bezeichnete Material wurde unter dem Einfluss von 500 Äquivalenten Ameisensäure ohne weiteren Wasserzusatz und das als *nano*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> bezeichnete Material wurde unter dem Einfluss von 200 Äquivalenten Ameisensäure und 8 Äquivalenten Wasser hergestellt. Bei beiden Ansätzen war auch die Synthese in einem offenen Kolben unter Rühren im Ölbad sowie ein 10-facher Ansatz mit Reduzierung des DMF-Anteils auf 300 Äquivalente möglich.

Zusätzlich werden weitere Synthesen in Gemischen aus DMF und Wasser sowie in reinem Wasser vorgestellt, bei denen die Summe der Lösungsmittelstoffmengen immer 750 Äquivalente entspricht.

Eine Synthese in 245 Äquivalenten Essigsäure ohne Wasser- oder DMF-Zusatz, aber unter Erhöhung des Linkeranteils auf 3 Äquivalente, wurde zusätzlich durchgeführt.

Für die vorgestellte postsynthetische Fremdphasenentfernung wurden 100 mg Material in 5 mL Wasser bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Das Produkt wurde zentrifugiert und unter vermindertem Druck getrocknet.

Für die Stabilitätstests wurde sowohl *mikro*- als auch *nano*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>, hergestellt in einem 10-fachen Ansatz und unter verringertem Lösungsmittelanteil, verwendet. Für die Wasserdampfstabilitätstests wurde je eine Probe (ca. 20 mg) der Materialien für 16 h bei 100 °C in Wasserdampf-gesättigter Atmosphäre gelagert und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Dieser Prozess wurde fünfmal mit den gleichen Proben wiederholt. In einem sechsten Zyklus wurden die Materialien 12 Tage dem Wasserdampf ausgesetzt. Die Proben wurden in einem geöffneten Schnappdeckelgläschen gelagert, das in einem etwas mit Wasser gefüllten Schraubdeckelglas stand. Das verschlossene Schraubdeckelglas wurde bei 100 °C in einem Umluftofen gelagert. Für die thermischen Stabilitätstests wurden von beiden Materialien jeweils Proben in Öfen bei unterschiedlichen Temperaturen (100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C) für 18 Stunden an Luftatmosphäre gelagert.

#### UiO-66-NH<sub>2</sub>:

Tabelle 3: Zusammensetzungen der Synthesen zur Darstellung von UiO-66-NH<sub>2</sub>.

Substanz	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / g	<i>V</i> / mL	Äq.
ZrCl <sub>4</sub>	0.429	0.100	-	1
2-Aminoterephthalsäure (H <sub>2</sub> bdc-NH <sub>2</sub> )	0.429	0.078	-	1
Ameisensäure (FA)	0 – 215	-	0 – 8.09	0 – 500
Wasser (H <sub>2</sub> O)	0 – 322	-	0 – 0.388	0 – 750
DMF	322	-	25	750

Die Synthesen wurden für 24 Stunden bei 120 °C im Umluftofen durchgeführt.

UiO-66-NO<sub>2</sub>:Tabelle 4: Zusammensetzungen der Synthesen zur Darstellung von UiO-66-NO<sub>2</sub>.

Substanz	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / g	<i>V</i> / mL	Äq.
ZrCl <sub>4</sub>	0.429	0.100	-	1
2-Nitroterephthalsäure (H <sub>2</sub> bdc-NO <sub>2</sub> )	0.429	0.091	-	1
Ameisensäure (FA)	0 – 215	-	0 – 8.09	0 – 500
Wasser (H <sub>2</sub> O)	0 – 1.716	-	0 – 0.031	0 – 4
DMF	322	-	25	750

Die Synthesen wurden für 24 Stunden bei 120 °C im Umluftofen durchgeführt.

UiO-66-(OH)<sub>2</sub>:Tabelle 5: Zusammensetzungen der Synthesen zur Darstellung von UiO-66-(OH)<sub>2</sub>.

Substanz	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / g	<i>V</i> / mL	Äq.
ZrCl <sub>4</sub>	0.429	0.100	-	1
2,5-Dihydroxy- terephthalsäure (H <sub>2</sub> bdc-(OH) <sub>2</sub> )	0.429	0.085	-	1
Ameisensäure (FA)	0 – 322	-	0 – 12.14	0 – 750
Wasser (H <sub>2</sub> O)	1.716	-	0.031	4
DMF	322	-	25	750

Die Synthesen wurden für 24 Stunden bei 120 °C im Umluftofen durchgeführt.

UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:Tabelle 6: Zusammensetzungen der Synthesen zur Darstellung von UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Substanz	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / g	<i>V</i> / mL	Äq.
ZrCl <sub>4</sub>	0.429	0.100	-	1
2,5-Dimethyl- terephthalsäure (H <sub>2</sub> bdc-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	0.429	0.083	-	1
Ameisensäure (FA)	0 – 215	-	0 – 8.09	0 – 500
DMF	322	-	25	750

Die Synthesen wurden für 24 Stunden bei 120 °C im Umluftofen durchgeführt.



Für die Synthese von Kompositen wurde in dieser Arbeit für jedes UiO-66-Derivat eine Synthesevorschrift ausgewählt. Dabei liegt der Anteil von Zirconium(IV)-chlorid und dem jeweiligen Linker stets bei je einem Stoffmengenäquivalent sowie der DMF-Anteil bei 750 Äquivalenten. In der folgenden Tabelle 7 sind die ausgewählten Synthesezusammensetzungen für die leichtere Übersicht zusammengestellt.

Tabelle 7: Synthesezusammensetzungen für unterschiedliche UiO-66-Derivate für die Darstellung von Kompositen; bei allen Synthesen werden je 1 Äquivalent  $ZrCl_4$  und Linker in 750 Äquivalenten DMF eingesetzt (1 Äq. entsprechen 0.429 mmol, 750 Äq. DMF entsprechen demnach 25 mL).

Material	Ameisensäure / Äq.	Wasser / Äq.
UiO-66	50	4
UiO-66-(COOH) <sub>2</sub>	500	0
UiO-66-NH <sub>2</sub>	5	4
UiO-66-NO <sub>2</sub>	100	0
UiO-66-(OH) <sub>2</sub>	300	4
UiO-66-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	0

#### 4.1.2 Darstellung des Zr-*fum*-, Zr-*bzpd*- und Zr-*cal*-MOFs

Für die Synthese dieser MOFs wurde ebenfalls das typische Vorgehen einer MOF-Synthese wie im vorherigen Unterkapitel gewählt. Die Zusammensetzungen der eingesetzten Syntheselösungen sind in Tabelle 8 bis Tabelle 10 zusammengefasst und basieren auf entsprechenden literaturbekannten Vorschriften.<sup>6,24,25</sup>

##### Zr-*fum*-MOF:

Tabelle 8: Synthesezusammensetzungen zur Darstellung des Zr-*fum*-MOFs.

Substanz	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / g	<i>V</i> / mL	Äq.
ZrCl <sub>4</sub>	0.517	0.121	-	1
Fumarsäure (H <sub>2</sub> <i>fum</i> )	1.550	0.180	-	3
Ameisensäure (FA)	1.55; 15.5	-	0.0585; 0.585	3; 30
DMF	258	-	25	500

Die Synthesen wurden im Umluftofen als auch im Ölbad unter Rühren bei 120 °C für unterschiedliche Reaktionszeiten (6 bis 24 Stunden) durchgeführt.

Zr-bzpdC-MOF:

Tabelle 9: Synthesezusammensetzungen zur Darstellung des Zr-bzpdC-MOFs.

Substanz	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / g	<i>V</i> / mL	Äq.
ZrOCl <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	0.512	0.165	-	1
Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure (H <sub>2</sub> bzpdC)	1.554	0.420	-	3
Ameisensäure (FA)	51.2; 77.5	-	1.95; 2.93	100; 150
DMF	258	-	20	500

Die Synthesen wurden im Umluftofen als auch im Ölbad unter Rühren bei 120 °C für unterschiedliche Reaktionszeiten (6 bis 24 Stunden) durchgeführt.

Zr-cal-MOF:

Der für diese Synthesen eingesetzte Linker wurde nicht kommerziell erworben, sondern im Rahmen einer Forschungsarbeit von Marcel Schulz synthetisiert. Aus diesem Grund sei für die Herstellung des Linkermoleküls auf ebendiese Arbeit verwiesen.<sup>25</sup>

Tabelle 10: Synthesezusammensetzungen zur Darstellung des Zr-cal-MOFs.

Substanz	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / g	<i>V</i> / mL	Äq.
ZrCl <sub>4</sub>	0.387	0.090	-	3
Calix[4]aren (H <sub>4</sub> cal)	0.129	0.085	-	1
Essigsäure (FA)	64.52	-	3.69	500
DMF	258	-	20	2000

Die Synthesen wurden im Ölbad unter Rühren bei 120 °C für unterschiedliche Reaktionszeiten durchgeführt. Eine Soxhlet-Extraktion wurde bei diesem MOF nicht mit Ethanol, sondern mit Aceton, ebenfalls für 24 Stunden, durchgeführt.

## 4.2 Darstellung von Zr-MOFs mit Bernsteinsäure als Linkermolekül

Die Synthesen der *Zr-succinat*-Phasen erfolgten vergleichbar zu den Kristallisationen im vorherigen Unterkapitel. Aus diesem Grund werden nur die Zusammensetzungen der Syntheselösungen vorgestellt und nötige Spezialfälle detaillierter erläutert.

### 4.2.1 Synthesen in Wasser

Die Zusammensetzungen der Synthesereihen sind in der nachfolgenden Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Zusammensetzung der Synthesen zu den Reihenuntersuchungen zur Kristallisation von *Zr-succinat*-Materialien aus wässrigen Syntheselösungen.

Substanz	$n$ / mmol	$m$ / g	$V$ / mL	Äq.
ZrCl <sub>4</sub>	2.776	0.647	-	1
Bernsteinsäure (H <sub>2</sub> suc)	8.333	0.984	-	3
Salzsäure (37 %-ig)	0 – 55.5	-	0 – 4.60	0 – 20
Natriumhydroxid	0 – 5.55	0 – 11.1	-	0 – 10
Benzoessäure (BA)	0 – 83.28	0 – 10.17	-	0 – 30
Ameisensäure (FA)	0 – 555	-	0 – 20.95	0 – 200
Essigsäure (AA)	0 – 555	-	0 – 31.75	0 – 200
Wasser	555	-	10	200

Die Synthesen wurden für 5 Minuten bis 7 Tagen im Umluftofen oder unter Rühren im Ölbad bei 120 °C durchgeführt.

Mit den Materialien aus Synthesen aus in dieser Arbeit entwickelten Synthesewegen zur Darstellung der in der Literatur als MIP-203 und MIP-204 bezeichneten Phasen<sup>26</sup> wurden noch weitere Untersuchungen angestellt. Zum besseren Überblick sind die beiden ausgewählten Synthesen in der nachstehenden Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Ausgewählte Synthesezusammensetzungen zur Kristallisation von MIP-203 und MIP-204 (1 Äq. entspricht 2.776 mmol; 24 h, 120 °C).

	ZrCl <sub>4</sub> / Äq.	H <sub>2</sub> suc / Äq.	HCl / Äq.	FA / Äq.	H <sub>2</sub> O / Äq.
MIP-203	1	3	-	50	200
MIP-204	1	3	5	-	200

Mit MIP-203 und MIP-204 aus den obenstehenden Synthesen wurden zudem thermische Stabilitätstests durchgeführt. Dazu wurden die Materialien für 24 Stunden in einem Ofen unter Luftatmosphäre bei der jeweiligen Temperatur gelagert (100 bis 300 °C).

Die Verbindungen MIP-203 und MIP-204 sind auch in anderen Synthesebereichen zu kristallisieren. Zwei beispielhafte präsentierte Synthesen sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Zusammensetzungen von Syntheselösungen zur Kristallisation von MIP-203 und MIP-204 in anderen Synthesefeldern (1 Äq. entspricht 3 mmol; 24 h, 120 °C).

	ZrOCl <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O / Äq.	H <sub>2</sub> suc / Äq.	HCl / Äq.	FA / Äq.	H <sub>2</sub> O / Äq.
MIP-203	1	1	-	50	93
MIP-204	1	1	20	-	93

Die thermische Stabilität wurde durch die Lagerung der Substanzen für 24 Stunden in einem Ofen bei den jeweiligen Temperaturen (100 bis 300 °C) unter Luftatmosphäre geprüft.

#### 4.2.2 Synthesen in DMF

Die Darstellung der Zr-succinat-Verbindungen in DMF wurde vergleichbar zu den Synthesen der UiO-66-Materialien durchgeführt. Eine genaue Beschreibung entfällt deshalb und es werden lediglich die Ansätze tabellarisch aufgeführt und ggf. erläutert. Die Experimente mit dem Schwerpunkt NMR-Spektroskopie wurden in Teflon-abgedichteten 7 mL-Reaktionsröhrchen durchgeführt. Für die NMR-Messungen wurden die Syntheselösungen direkt eingesetzt.

Tabelle 14: Synthesezusammensetzungen der Reihenuntersuchungen zur Darstellung von Zr-succinat-Verbindungen aus DMF-basierten Syntheselösungen.

Substanz	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / g	<i>V</i> / mL	Äq.
ZrCl <sub>4</sub>	0.646	0.151	-	1
Bernsteinsäure (H <sub>2</sub> suc)	1.939	0.229	-	3
Salzsäure (37 %-ig)	0 – 12.92	-	0 – 4.60	0 – 20
Benzoessäure (BA)	0 – 19.38	0 – 2.365	-	0 – 30
Ameisensäure (FA)	0 – 646	-	0 – 24.36	0 – 1000
Essigsäure (AA)	0 – 646	-	0 – 36.93	0 – 1000
DMF	129.2	-	10	200

Die Synthesereihen aus Tabelle 14 wurden im Umluftofen bei 120 °C für 7 Tage durchgeführt. Der durch die Salzsäure eingeschleppte Wasseranteil wird nicht explizit mit ausgewiesen. Zusätzlich werden in dieser Arbeit noch Variationen der Synthesen beschrieben. Hierzu wurden die Bernsteinsäure-Anteile auf bis zu 50 Äquivalente und die DMF-Anteile auf bis zu 500 Äquivalente erhöht, die Reaktionstemperaturen im Bereich von 60 bis 140 °C variiert und die Synthesezeit auf bis zu 28 Tage verlängert. Außerdem wurden unterschiedliche Waschprozeduren, wie ein zusätzlicher Reinigungsschritt mit Ameisensäure, als auch die Trocknung bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden entsprechend kleinere Ansätze in 7 mL-Reaktionsröhrchen durchgeführt. Eine Übersicht der Zusammensetzungen stellt Tabelle 15 dar.

Tabelle 15: Synthesezusammensetzungen zu den NMR-Untersuchungen.

Substanz	$n$ / mmol	$m$ / g	$V$ / mL	Äq.
ZrCl <sub>4</sub>	0 – 0.048	0.011	-	0 – 1
1,4- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -Bernsteinsäure	0.145	0.017	-	3
Salzsäure (HCl, 37 %-ig)	0 – 0.577	-	0 – 0.048	0 – 12
Benzoessäure (BA)	0 – 0.577	0 – 0.071	-	0 – 12
Ameisensäure (FA)	0 – 9.639	-	0 – 0.364	0 – 200
Essigsäure (AA)	0 – 0.577	-	0 – 0.033	0 – 12
DMF-d <sub>7</sub>	9.639	-	0.75	200

Neben diesen Untersuchungen wurden noch einzelne Experimente in stärker verdünnten Lösungen durchgeführt. Hierfür wurde das Volumen an DMF-d<sub>7</sub> mit 0.75 mL konstant gehalten, was hier 750 Äquivalenten entspricht. Die anderen Äquivalenten der Komponenten sind dementsprechend anzupassen.

### 4.3 Präparation von MOF-Kompositen mit Kohlenstoffnanomaterialien

In diesem Kapitel werden die Synthesen von MOF-Kompositen mit unterschiedlichen Kohlenstoffmaterialien beschrieben.

#### 4.3.1 Komposite aus UiO-66 und Graphen

Für die Herstellung des chemisch konvertiertem Graphens wurde zunächst Graphitoxid hergestellt. Hierzu wurde der literaturbekannte Syntheseweg der modifizierten Hummers-Methode weiter modifiziert.<sup>320,321</sup> 1.1 g Graphit wurden in einem Eisbad langsam unter Rühren zu einer Mischung aus 180 mL konzentrierter Schwefelsäure und 20 mL Phosphorsäure (85 %-ig) gegeben. Unter ständigem Rühren und Kühlen mit Eis wurden anschließend binnen 1.5 Stunden 9.0 g Kaliumpermanganat zugegeben. Nach abgeschlossener Zugabe wurde das Reaktionsgemisch bei 50 °C über Nacht gerührt. Nach dem wiederholten Einkühlen mit einem Eisbad wurden langsam 200 mL Wasser zugetropft. Dabei darf eine Temperatur von 30 °C nicht überschritten werden. Die nachfolgende Zugabe von 7.5 mL Wasserstoffperoxid (35 %-ig) hatte ebenfalls aufgrund starken Schäumens sehr langsam zu erfolgen. Das Reaktionsgemisch wurde danach zentrifugiert und durch wiederholtes Dispergieren und Zentrifugieren mit destilliertem Wasser gewaschen, bis der Überstand einen nur noch schwach sauren pH-Wert (ca. 5 bis 6) aufwies. Nach einer weiteren Dispersion in Wasser wurde mit wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure angesäuert, zentrifugiert und abschließend mit Ethanol gewaschen. Danach wurde das Graphitoxid in etwa 100 mL Wasser aufgenommen und gefriergetrocknet.

Für die Reduktion des Graphitoxids zu Graphen wurden ebenfalls Vorschriften aus der Literatur hinzugezogen und modifiziert.<sup>164,166,206,322</sup> 300 mg Graphitoxid wurden in 300 mL Wasser dispergiert

und dann wurde unter Rühren 1.1 g Ascorbinsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im offenen Kolben für 15 Minuten bei 95 °C gerührt, anschließend filtriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde unter vermindertem Druck getrocknet.

Für die Präparation der Komposite mit UiO-66 wurde eine  $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  Dispersion von Graphen in DMF durch Behandlung im Ultraschallbad hergestellt. Anschließend wurden die Komponenten für die MOF-Kristallisation entsprechend der Angaben in Tabelle 7 und der typischen Reihenfolge für eine MOF-Synthese (vgl. Kapitel 4.1.1) in dem nötigen Volumen der Dispersion gelöst bzw. dispergiert. Das Gesamtvolumen an DMF belief sich dann wieder auf 25 mL. Die Kristallisationszeit betrug unter Rühren im Ölbad bei 120 °C 6 Stunden. Die Aufarbeitung und Trocknung sowie die Weiterbehandlung erfolgte analog zu einer Synthese eines reinen MOFs (vgl. Kapitel 4.1).

Für die Berechnung der nötigen Menge des Kohlenstoffmaterials zum Erhalt eines Komposits mit definierter Zusammensetzung wurde von einer quantitativen Kristallisation ausgegangen. Dann ergeben sich für die hergestellten Komposite folgende Graphenmengen: 6.26 mg für 5 m%, 13.22 mg für 10 m%, 29.75 mg für 20 m% und 50.99 mg für 30 m%.

#### 4.3.2 Komposite aus UiO-66 und dessen Derivaten mit Kohlenstoffnanoröhren

Für die Präparation der Komposite von UiO-66 mit Kohlenstoffnanoröhren wurden zunächst mehrwändige Kohlenstoffnanoröhren entsprechend einer Literaturvorschrift gereinigt und funktionalisiert.<sup>323</sup> Hierzu wurden 500 mg Baytubes® C70P (Bayer MaterialScience) in 80 mL Salpetersäure (70 %-ig) dispergiert. Die Dispersion wurde für 6 Stunden unter Rühren auf 130 °C erhitzt, wobei eine starke Bildung nitroser Gase zu beobachten war. Nach dem Abkühlen wurde die Dispersion mit 200 mL Wasser verdünnt und filtriert. Die CNTs wurden so lange mit Wasser gewaschen bis ein nahezu neutrales Filtrat erhalten wurde. Die CNTs wurden dann in 150 mL Wasser dispergiert und gefriergetrocknet. Die erhaltenen CNTs wurden auch für die Synthesen in den nachfolgenden Kapiteln eingesetzt.

Zur besseren Handhabbarkeit wurden die CNTs in einer Dispersion in DMF mit einer Massenkonzentration von  $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  eingesetzt. Sollte die benötigte CNT-Menge in Milligramm dem Volumen des Lösungsmittels in Milliliter übersteigen, so wurden die CNTs trocken abgewogen und anschließend in der entsprechenden DMF-Menge dispergiert. Die Dispersionen der CNTs in DMF wurden in MOF-Synthesen entsprechend Tabelle 7 und dem Vorgehen analog zu Kapitel 4.3.1 eingesetzt. Die Synthesenzeiten variierten dabei zwischen 6 und 24 Stunden; die Aufarbeitung der Proben erfolgte wie bei den reinen MOFs.

Bei der Berechnung der nötigen CNT-Mengen wurde wieder von einer quantitativen Kristallisation des MOFs ausgegangen. Die verwendeten Mengen für die unterschiedlichen Derivate sind in der nachfolgenden Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Benötigte Mengen CNTs (in mg) für die Präparation von Kompositen aus UiO-66-Derivaten und CNTs mit definiertem Massenanteil an CNTs.

	1%	2%	3%	4%	5%	6%	8%	10%	15%	20%	30%
UiO-66	1.20	2.43	3.68	4.96	6.26	7.59	10.35	13.22	21.00	29.75	50.99
UiO-66-(OH) <sub>2</sub>					6.98			14.74		33.16	56.85
UiO-66-(COOH) <sub>2</sub>					8.25						
UiO-66-NO <sub>2</sub>					7.27						
UiO-66-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					6.89						
UiO-66-NH <sub>2</sub>					6.60						

#### 4.3.3 Komposite weiterer Zr-basierter MOFs mit Kohlenstoffnanoröhren

Die Komposite der MOFs in diesem Kapitel wurden standardisiert mit 5 m% Kohlenstoffnanoröhren präpariert. Dabei wurde vergleichbar zu Kapitel 4.3.2 eine DMF-basierte CNT-Dispersion ( $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) eingesetzt. Die Synthesansätze für *Zr-fum*-MOF, *Zr-bzpd*-MOF und *Zr-cal*-MOF-basierte Komposite sind Tabelle 8, Tabelle 9 und Tabelle 10 zu entnehmen. Die Reaktionszeiten bei 120 °C variieren zwischen 6 und 24 Stunden. Es wurde wieder von einer stöchiometrischen Kristallisation ausgegangen. Für die Komposite wurden 6.18 mg CNTs für den *Zr-fum*-MOF, 8.51 mg für *Zr-bzpd*-MOF und 9.83 mg für *Zr-cal*-MOF eingesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu den Kompositen in Kapitel 4.3.2.

Für ein Komposit aus MIP-204 und 5 m% CNTs wurden 28 mg CNTs in 10 mL Wasser im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wurden 647 mg  $\text{ZrCl}_4$  darin gelöst und 1.149 mL Salzsäure (37 %-ig) zugegeben, bevor 984 mg Bernsteinsäure darin dispergiert wurden. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 bis 60 Minuten unter Rühren im Ölbad bei 120 °C behandelt. Das Präzipitat wurde zentrifugiert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet.

#### 4.3.4 Schichten von Kompositen Zr-basierter MOFs mit Kohlenstoffnanoröhren

Für die Präparation von Schichten aus Kompositen der Zr-basierten MOFs mit Kohlenstoffnanoröhren wurden zunächst Objektträger mit Aceton gereinigt. Zusätzlich wurde eine 0.01 m% Dispersion der Kohlenstoffnanoröhren in Ethanol durch die Behandlung im Ultraschallbad hergestellt. Diese Dispersion wurde mit einer Handsprühpistole auf die auf 60 °C erhitzten Glasträger gesprüht. Pro Quadratcentimeter Glasoberfläche wurden etwa 400  $\mu\text{L}$  der Dispersion verwendet. Danach wurden die Glasträger schräg mit der CNT-beschichteten Seite nach unten in eine entsprechende MOF-Reaktionslösung (Tabelle 7) gestellt. Die Reaktionslösungen wurden im verschraubten Reaktionsglas bis zur Einsetzung einer stärkeren Trübung für bestimmte Zeiten im Umluftofen bei 120 °C gelagert (UiO-66, UiO-66-(OH)<sub>2</sub>: 1 h; UiO-66-NH<sub>2</sub>, UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, UiO-66-NO<sub>2</sub>: 2 h; UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>: 3 h). Für die kompakte Schicht aus UiO-66 wurde anstatt Ameisensäure als Modulator 659 mg (10 Äq.)

*N,N*-Dimethyl- $\beta$ -alanin-Hydrochlorid eingesetzt. Die Beschichtungen wurden nach dem Abkühlen vorsichtig mit Ethanol abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Für die dünneren „Schichten“ zur genaueren Untersuchung der UiO-66-Derivate wurden 10 % der regulären CNT-Menge eingesetzt.

#### **4.4 Ausstattung von UiO-66-basierten MOFs und MOF–CNT-Kompositen für weiterführende Anwendungsgebiete**

##### **4.4.1 Einsatz ausgewählter Schichten als Sensormaterial**

Für diese Untersuchungen wurden Schichten mit offener Strukturierung aus Kapitel 4.3.4 eingesetzt. Diese Schichten wurden mithilfe von Kupferfolie und Silberleitlack kontaktiert und im Argonstrom gelagert (vgl. Abbildung 16). Für die Untersuchung des Einflusses von Luft wird der Argonstrom unterbrochen und der Kolben geöffnet. Wasser-, Ethanol- und Salzsäuredampf werden dadurch erzeugt, dass die entsprechenden Flüssigkeiten in einem davor positionierten Kolben eingefüllt wurden und der Argonstrom den Dampf dieser Flüssigkeiten mit über die Probe zieht. Alle Untersuchungen, sowohl die Messungen als auch die Verdampfung der Flüssigkeiten, erfolgten bei Raumtemperatur.

##### **4.4.2 Nanosensorik**

Für dieses Kapitel wurden keine speziellen Synthesen durchgeführt, sondern umfangreiche REM-Untersuchungen durchgeführt. Die vorgestellte Probe ist ein Komposit aus UiO-66 und 10 Massenprozent CNTs aus einer 6-stündigen gerührten Synthese.

##### **4.4.3 Neutralisation von UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> in Hinblick auf die Anwendung in Natriumionenbatterien**

Für diese Untersuchungen wurde *mikro*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> aus einer aufskalierten Synthese bei Atmosphärendruck eingesetzt (vgl. Kapitel 4.1.1). Für die Neutralisation wurden 400 mg des Soxhlet-extrahierten MOFs in 20 mL Ethanol dispergiert. Anschließend wurden 95 mg Natriumhydroxid der Dispersion zugegeben und es wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde zentrifugiert, mit Ethanol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Für die Messung der Abnahme des pH-Wertes wurde das Experiment analog in einer wässrigen Dispersion mit zum MOF entsprechenden 12 Äquivalenten Natriumhydroxid durchgeführt. Der Verlauf wurde durch Messungen des pH-Wertes zu bestimmten Zeitpunkten verfolgt.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel handelt von der Synthese Metall-organischer Gerüstverbindungen und der Herstellung von Kompositen jener Verbindungen mit Kohlenstoffmaterialien. Dabei liegen die Schwerpunkte auf der Optimierung von Synthesen zur Darstellung von UiO-66 und dessen Derivaten sowie auf der Präparation von Kompositen mit Kohlenstoffnanoröhren in Form von Pulvern als auch in Form von Schichten. An diesen Materialien werden grundlegende Untersuchungen zum Einsatz in der Sensorik vorgestellt. Zusätzlich wird auch die Synthese neuer Zirconium-basierter Gerüstverbindungen mit einem gesättigten Linkermolekül, der Bernsteinsäure, in unterschiedlichen Lösungsmitteln beleuchtet. Zur besseren Lesbarkeit dieser Arbeit wird in diesem Kapitel im Regelfall von der entsprechenden protonierten Form des Linkermoleküls gesprochen. In den gebildeten Verbindungen liegen aber, sofern nicht ausdrücklich anders vermerkt, die zweifach deprotonierten Anionen vor.

### 5.1 Darstellung bekannter Zr-basierter Metall-organischer Gerüstverbindungen und deren Ausstattung zum Einsatz in Kompositen

Bereits in Kapitel 2 dieser Arbeit wurde ausführlich auf Zirconium-basierte Metall-organische Gerüstverbindungen eingegangen. Dabei wurde deutlich, dass bereits eine Vielzahl an Verbindungen in der Literatur beschrieben worden sind und viele unterschiedliche Funktionalitäten, Porengrößen und Morphologien für eine große Bandbreite an möglichen Anwendungen bereitstehen. Allerdings handelt es sich bei den allermeisten Zr-basierten MOFs um elektrische Isolatoren, weshalb sie bislang wenig in den Fokus für elektronische Anwendungen gerückt sind. Ein großes erklärtes Ziel dieser Arbeit ist es, diese Verbindungen mit einer elektrischen Leitfähigkeit auszustatten, wodurch die Möglichkeiten des Einsatzes von MOFs in der Elektronik deutlich gesteigert werden.

Die beschriebenen Verbindungen kristallisieren in unterschiedlichsten Partikelgrößen und -morphologien unter verschiedensten Synthesebedingungen. Für die Herstellung von homogenen Kompositen sollten die Partikel innerhalb eines Komposits jedoch ähnliche Größen haben und idealerweise auch noch ein gerichtetes Kristallwachstum zur Ausbildung von Strukturmotiven aufweisen. Außerdem ist es für die Darstellung von Kompositen wichtig, dass der MOF auch in Anwesenheit der „Partnerverbindung“, dem Kohlenstoffmaterial, im Komposit kristallisiert und im besten Fall ein inniger Kontakt zwischen den beiden Materialien ausgebildet wird, der auch zu einer elektronischen Wechselwirkung führt. Zusätzlich wird für die homogene Bildung des Komposits ein Rührvorgang während der Kristallisation benötigt. Diese Synthesemethode ist für die meisten MOFs unüblich und muss aus diesem Grund an dieser Stelle neben vielen weiteren Parametern mit untersucht werden.

### 5.1.1 Darstellung von UiO-66 und Derivaten

In der Literatur sind vielfältige Synthesevorschriften auf solvothermalen Basis für UiO-66 und seine Derivate zu finden.<sup>7-9,21,91,111,120,122,124,324-329</sup> Ziel der vorgestellten Verfahren in diesem Kapitel ist es, phasenreine und kristalline UiO-66-Materialien darzustellen, die potenziell auch in Kompositen eingesetzt werden können. Dabei soll eine Standardisierung des Syntheseweges durchgeführt werden, damit die Synthesen untereinander besser verglichen werden können. Es werden unterschiedliche Derivate der Linkersäure, der Terephthalsäure, zur Einbringung möglichst vielfältiger Funktionalitäten einbezogen. Neben der reinen Terephthalsäure für UiO-66 wurden die polaren Linkersäuren Pyromellitsäure für UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure für UiO-66-(OH)<sub>2</sub>, 2-Nitroterephthalsäure für UiO-66-NO<sub>2</sub> sowie die weniger stark polare 2-Aminoterephthalsäure für UiO-66-NH<sub>2</sub> und die eher apolare 2,5-Dimethylterephthalsäure für UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eingesetzt.

Im Laufe des Kapitels wird sich zeigen, dass sich die Syntheseparameter verschiedener Derivate durchaus unterscheiden. Zur Einführung wird die Synthese des UiO-66 behandelt, welche aber bereits auch in zahlreichen Publikationen in der Breite vorgestellt wurde. Aus diesem Grund wird der größte Fokus in diesem Kapitel auf die Synthese des UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> gelegt. Diese Verbindung ist zwar auch schon beschrieben worden,<sup>110,111,325,326,330</sup> allerdings noch nicht in dem Umfang wie viele andere Derivate. UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> hat zwei freie Carboxylatgruppen, an welche beispielsweise einwertige Kationen angelagert werden können.<sup>331,332</sup> Somit ist dieses Derivat potentiell für die Anwendung als Elektrodenmaterial in Batterien von Interesse (siehe Kapitel 2.4.2). Viele der Parameter sind auf die anderen Derivate übertragbar, jedoch gibt es bei nahezu jedem Derivat auch kleinere Abweichungen der Regel oder es zeigen sich etwas speziellere Kristallisationseigenschaften. Aus diesem Grund wird auch auf die anderen Derivate jeweils in verkürzter Form eingegangen und die jeweiligen Besonderheiten der Synthesen werden hervorgehoben. Am Ende des Kapitels wird ein Vergleich der Syntheseverfahren der unterschiedlichen Derivate untereinander durchgeführt.

#### UiO-66

UiO-66 lässt sich sowohl unter Einsatz eines Modulators als auch in einer nicht modulierten Synthese kristallisieren. Bei der Auswahl des Modulators ist zu bedenken, dass UiO-66 nur relativ kleine Porenfenster aufweist, weshalb größere Modulatormoleküle, wie z. B. Benzoesäure, bei der Kristallisation des MOFs in den Poren eingeschlossen werden und postsynthetisch durch eine Extraktion nicht oder nur teilweise wieder entfernt werden können.<sup>21</sup> Dies gilt aufgrund der vergleichbaren Gitterparameter und Strukturen nicht nur für UiO-66, sondern auch für die entsprechenden Derivate. Da aber die Zugänglichkeit des Porensystems und das freie Porenvolumen für viele Anwendungen von essenzieller Bedeutung ist, wird in dieser Arbeit zur Modulation von UiO-66-(Derivat)-Synthesen Ameisensäure verwendet. Dabei handelt es sich um die einfachste und sterisch kleinste Monocarbonsäure, weshalb sie am ehesten wieder aus dem Porensystem entfernt werden kann.

Zusätzlich zersetzt sich dieser Modulator bei erhöhten Temperaturen teilweise, weshalb schon bei der Synthese von einer deutlichen Reduzierung des Modulatoranteils ausgegangen werden kann. Als Nachteil des Einsatzes der Ameisensäure ist anzugeben, dass sie auch verbrückend zwischen zwei IBUs wirken kann und durch die Ladungsdelokalisierung in der Carboxylatgruppe so als Linkermolekül agieren kann.<sup>81</sup> Außerdem kann die Ameisensäure, wie jeder andere Modulator auch, so stark an die IBUs koordinieren, dass sie nicht mehr durch das Linkermolekül substituiert wird. Das Ergebnis ist, dass sich zwar prinzipiell der MOF bildet, aber mit einem hohen Anteil an Defekten in der Kristallstruktur. Dieser hohe Defektanteil ist nur schwer durch Röntgenbeugungsexperimente, sondern meist erst durch weitere Analysen wie der Physisorption zu erkennen. Um trotz Modulatoreinsatzes Kristalle mit tendenziell geringem Defektanteil zu erreichen, werden deshalb möglichst geringe Modulatorkonzentrationen eingesetzt, die aber immer noch ausreichend hoch sind, um kristalline, möglichst monodisperse Partikel zu erhalten.

Zu Referenzzwecken wurde UiO-66 auch ohne Modulator und mit Benzoesäure als Modulator hergestellt. Die zugehörigen Röntgenpulverdiffraktogramme sind im Vergleich zu Literaturdaten in Abbildung 17 dargestellt.

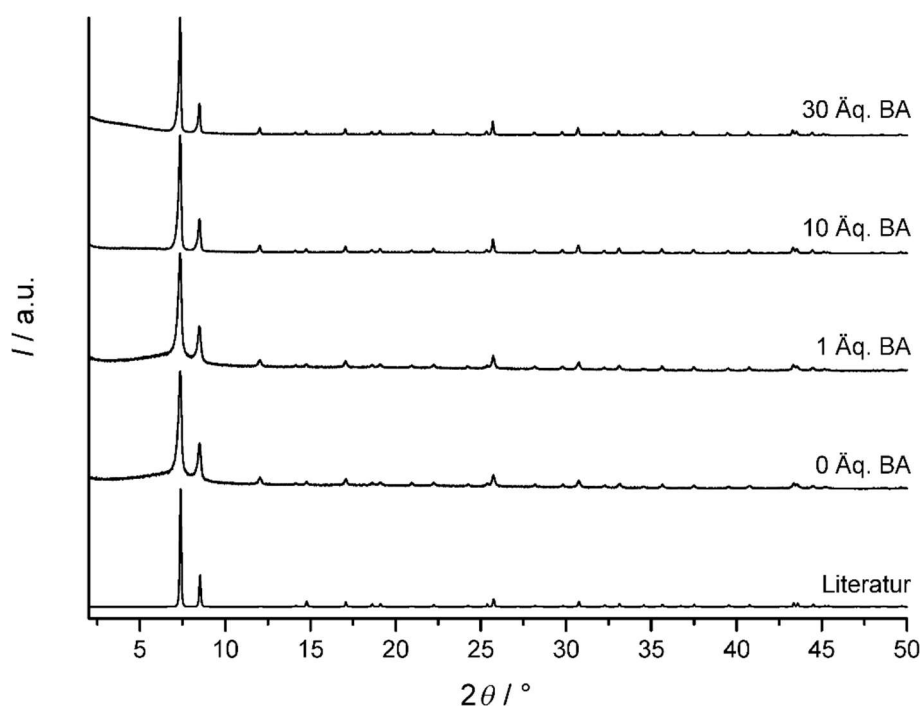


Abbildung 17: Röntgenpulverdiffraktogramme von UiO-66 aus einer nicht modulierten Synthese sowie aus Synthesen unter dem Einsatz von unterschiedlichen Stoffmengenäquivalenten an Benzoesäure (24 h, 120 °C) im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm.<sup>55</sup>

Anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme ist ersichtlich, dass UiO-66 unter den in dieser Arbeit verwendeten apparativen Bedingungen hergestellt werden kann. Die Kristallisation erfolgt sowohl ohne den Zusatz eines Modulators als auch unter der Anwesenheit von Benzoesäure in der Syntheselösung. Dabei ist anhand der Verringerung der Reflexbreiten bei höheren Benzoesäurekonzentrationen

festzustellen, dass ein erhöhter Modulatoranteil eher zu größeren Partikeln führt. Die Bildung von (defektarmen) Einkristallen ist jedoch unwahrscheinlich, da bei hohen Benzoesäurekonzentration in relativ hohem Maße Benzoate an die IBUs koordinieren.<sup>76</sup> Für Strukturaufklärungen an Einkristallen spielt dies aber in Regelfall eine untergeordnete Rolle. Aufgrund der schlechten Entfernbareit aus dem Porensystem wird der Modulator Benzoesäure in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Für alle weiteren Synthesen wurde Ameisensäure als Modulator eingesetzt, deren Vorteile bereits im obigen Abschnitt beleuchtet worden sind. In Abbildung 18 sind Röntgenpulverdiffraktogramme von UiO-66-Synthesen unter der Zuhilfenahme von Ameisensäure als Modulator und dem Zusatz von Wasser in dargestellt.

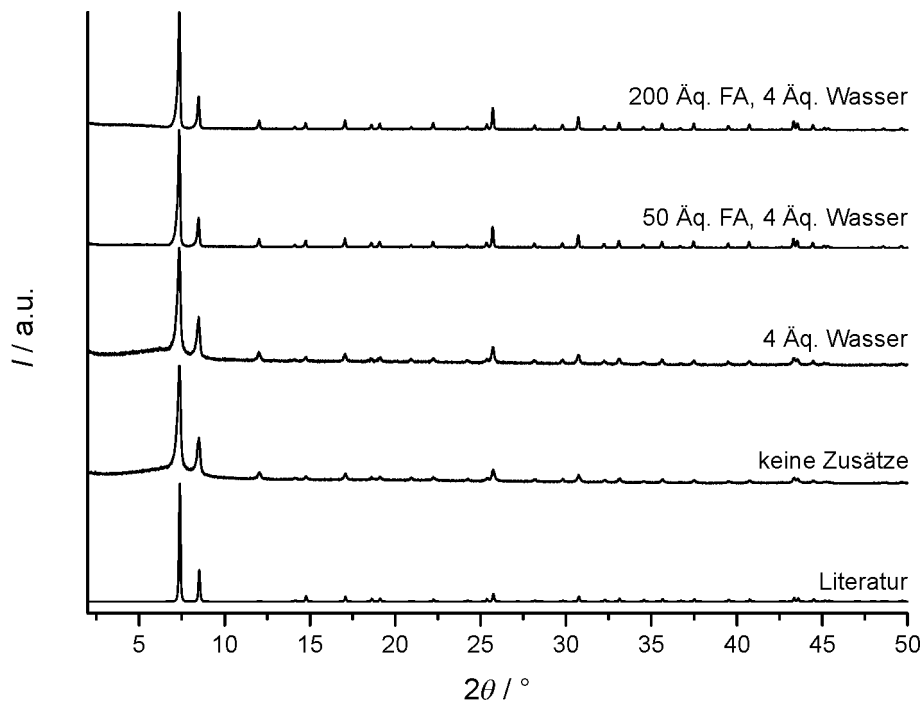


Abbildung 18: Röntgenpulverdiffraktogramme von UiO-66 aus einer nicht modulierten Synthese sowie aus Synthesen unter dem Einsatz von unterschiedlichen Stoffmengenäquivalenten an Ameisensäure und Wasser (24 h, 120 °C) im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm.<sup>55</sup>

Es ist erkennbar, dass UiO-66 durch den Zusatz von Ameisensäure als Modulator schärfere Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass tendenziell größere Partikel mit hoher Kristallinität entstehen. Eine Erhöhung des Modulatorgehalts von 50 auf 200 Stoffmengenäquivalente zeigt keine deutliche Veränderung der Reflexe. Diese Erkenntnis, kombiniert mit der voraussichtlich höheren Defektanzahl bei höherem Modulatorgehalt, führt dazu, dass für weitere Synthesen standardmäßig 50 Äquivalente Ameisensäure eingesetzt werden. Ferner ergibt sich aus den Diffraktogrammen, dass ein geringer zusätzlich eingebrachter Wassergehalt in der Syntheselösung – neben dem in der Ameisensäure enthaltenen Wasser – keinen nennenswerten Einfluss auf die Synthese des UiO-66 nimmt. Aus diesem Grund werden für die weiteren Synthesen prinzipiell vier Äquivalente Wasser zugesetzt, um so Schwankungen des Wasseranteils in der Ameisensäure etwas zu kompensieren.

In verschiedenen Arbeiten hat sich mittlerweile ein DMF-Anteil von 750 Stoffmengenäquivalenten, bezogen auf die Zirconiumquelle, eingebürgert. Für eine höhere Homogenität der Dispersion bei der Synthese von Kompositen sind aber auch größere Verdünnungen, also höhere DMF-Anteile, vorstellbar. Der Einfluss einer höheren DMF-Konzentration und damit einer geringeren Metallsalz-, Linker- und Modulatorkonzentration, ist anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen in Abbildung 19 gezeigt. Es ist darauf hinzuweisen, dass zur besseren Vergleichbarkeit der Synthesebedingungen (Gefäßgröße und Druck) das eingesetzte Volumen an DMF konstant gehalten wurde und stattdessen die Stoffmengen der anderen Synthesekomponenten angepasst worden sind.

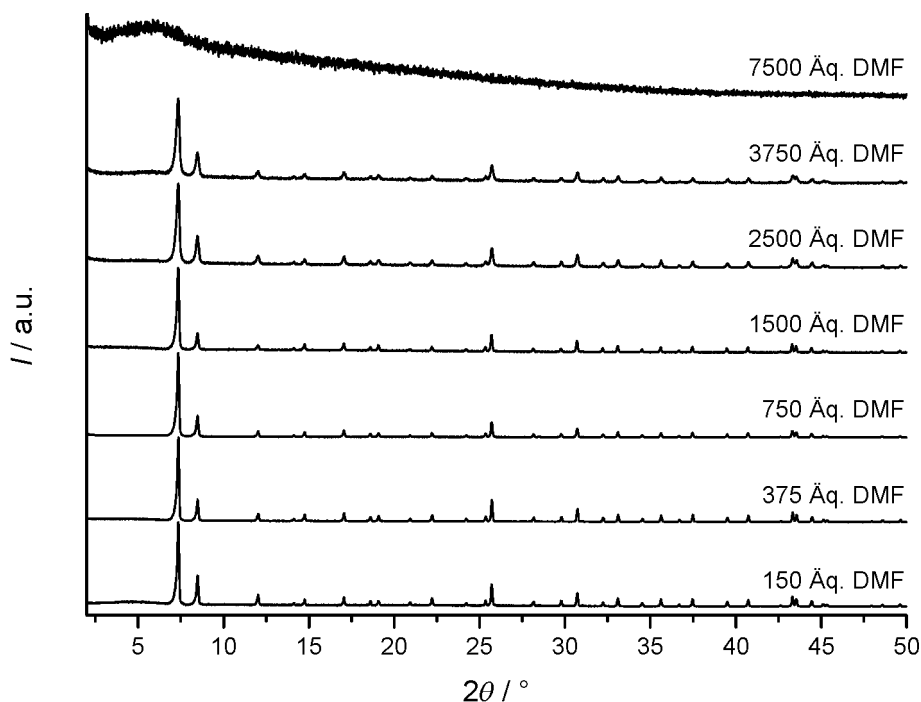


Abbildung 19: Röntgenpulverdiffraktogramme von UiO-66 aus einer mit 50 Äq. Ameisensäure modulierten Synthese unter dem Einsatz von unterschiedlichen Stoffmengenäquivalenten an DMF (24 h, 120 °C).

Aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen kann entnommen werden, dass UiO-66 sowohl aus höher konzentrierten als auch aus verdünnten Lösungen kristallisiert werden kann. Bei sehr hohen Verdünnungen entsteht unter den gegebenen Synthesebedingungen kein kristallines Produkt. Außerdem ist anhand der vor allem ab 2500 Äquivalenten DMF zunehmenden Reflexbreite zu vermuten, dass bei höheren Verdünnungen kleinere Partikel entstehen. Für die Synthese homogener Komposite erscheinen folglich möglichst hohe Verdünnungen der Reaktionsteilnehmer als sinnvoll. Die Praktikabilität ist jedoch an dieser Stelle in Frage gestellt, da sehr große Mengen des toxischen Lösungsmittels eingesetzt werden müssten. Aus diesem Grunde wurde für die Synthesen der Komposite an der etablierten Lösungsmittelkonzentration von 750 Äquivalenten DMF festgehalten.

Sämtliche bisher vorgestellten Synthesen wurden bei einer Reaktionszeit von 24 Stunden durchgeführt. Bei solchen verhältnismäßig langen Reaktionszeiten kann eine Ostwald-Reifung der Partikel nicht ausgeschlossen werden. Bei sehr langen Reaktionszeiten entstünden dann im Idealfall ausschließlich

sehr große Partikel. Praktisch gesehen handelt es sich bei der Ostwald-Reifung jedoch um einen langwierigen Prozess, währenddessen schon größere wachsende Partikel zusammen mit kleineren sich im Auflösungsvorgang befindenden Partikeln vorliegen. Eine Monodispersität der Partikel ist somit eher unwahrscheinlich. Aus diesem Grund wurde die Reaktionszeit herabgesetzt. Ziel ist es, dass kristallines Produkt in möglichst monodisperser Form vorliegt. Außerdem wäre ein möglichst vollständiger Umsatz der Reaktion wünschenswert, damit bei der Synthese eines Komposits eine möglichst exakte Zusammensetzung schon bei der Synthese eingeplant werden kann. In der folgenden Abbildung 20 sind Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen von UiO-66 nach unterschiedlichen Reaktionsdauern gezeigt.

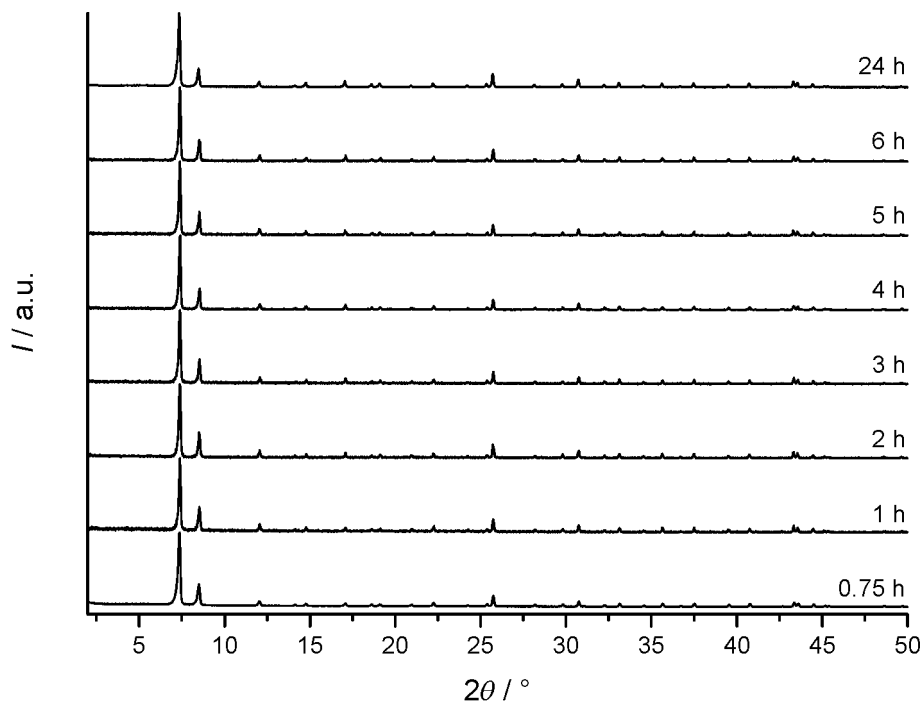


Abbildung 20: Röntgenpulverdiffraktogramme von UiO-66 aus einer mit 50 Äquivalenten Ameisensäure modulierten Synthese nach unterschiedlichen Reaktionszeiten (120 °C).

Es ist zu erkennen, dass bereits nach einer Reaktionszeit von 45 Minuten ein kristallines Produkt vorliegt. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten ist bereits eine leichte Trübung des Reaktionsgemisches erkennbar, allerdings ist der gebildete Feststoff nicht zentrifugierbar. Wie bereits im vorherigen Absatz erwähnt, ist ein vollständiger Umsatz der Reaktion, also eine Ausbeute von 100 %, für die Herstellung von Kompositen mit exakt einstellbaren Komponentenanteilen wünschenswert. Anhand der eingesetzten Stoffmengen kann berechnet werden, dass eine Ausbeute von 100 % im Falle eines komplett defekt- und gastfreien UiO-66 119 mg entspräche. Da die gebildeten Produkte jedoch nicht defektfrei vorliegen werden und die Ausbeute an nicht weiter extrahierten Produkten bestimmt wurde, wird die Ausbeute nach einer Reaktionszeit von 24 h als 100 % angenommen. Nach 24 h Kristallisationszeit konnten 128 mg (100 %) Material geborgen werden; nach 45 Minuten 22 %, nach 1 Stunde 28 %, nach 2 Stunden 74 %, nach 3 Stunden 91 %, nach 4 Stunden 97 %, nach 5 Stunden 95 %

und nach 6 Stunden 96 %. Aufgrund möglicher Verluste bei der Aufarbeitung und der Bergung der Materialien kann aber davon ausgegangen werden, dass nach 4 Stunden Reaktionszeit ein quantitativer Umsatz vorliegt. Im Falle späterer Synthesen von Kompositen besteht jedoch die Möglichkeit, dass durch die Anwesenheit der anderen Materialien die Reaktionszeit durch z. B. eine leichte Erniedrigung des pH-Wertes ansteigt. Aus diesem Grunde wurde die Synthese unter dem Einsatz von 50 Äquivalenten Ameisensäure bei einer Reaktionszeit von 6 h für die späteren Kompositensynthesen ausgewählt. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen jener Partikel sind in Abbildung 21 dargestellt.

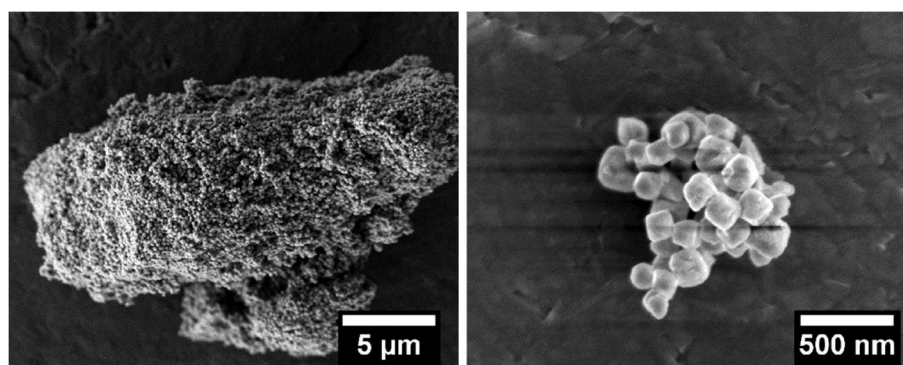


Abbildung 21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von UiO-66-Partikeln aus einer Synthese unter dem Zusatz von 50 Äquivalenten Ameisensäure und einer Reaktionszeit von 6 h bei 120 °C (5.000-fache (links) bzw. 50.000-fache Vergrößerung (rechts)).

Die Aufnahmen zeigen, dass Partikel mit teilweise oktaedrischer Morphologie entstanden sind. Die Partikel sind nicht monodispers, aber der Großteil der Kristalle hat einen Durchmesser im Bereich von 100–200 nm. Extreme Ausreißer nach oben in der Kristallgröße konnten nicht ausgemacht werden.

#### UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>:

UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> ist ein Derivat des UiO-66 mit zwei nicht an einer IBU koordinierten Carboxylatgruppen am Linkermolekül. Diese sehr polare Gruppe kann für verschiedene Physisorptionsvorgänge von Interesse sein. Zusätzlich ist auch eine Neutralisation dieser Gruppe mit Alkalimetallbasen möglich, wodurch direkt an das Linkermolekül einwertige Kationen koordiniert werden könnten. Eine Modulation mit dem in dieser Arbeit präferierten Modulator Ameisensäure konnte schon in früheren Arbeiten erfolgreich zur Kristallisation des MOFs durchgeführt werden.<sup>330</sup> In der folgenden Abbildung 22 sind Röntgenpulverdiffraktogramme von UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> unter dem Einsatz unterschiedlicher Stoffmengenäquivalente an Ameisensäure den Literaturreferenzen des UiO-66 gegenübergestellt.

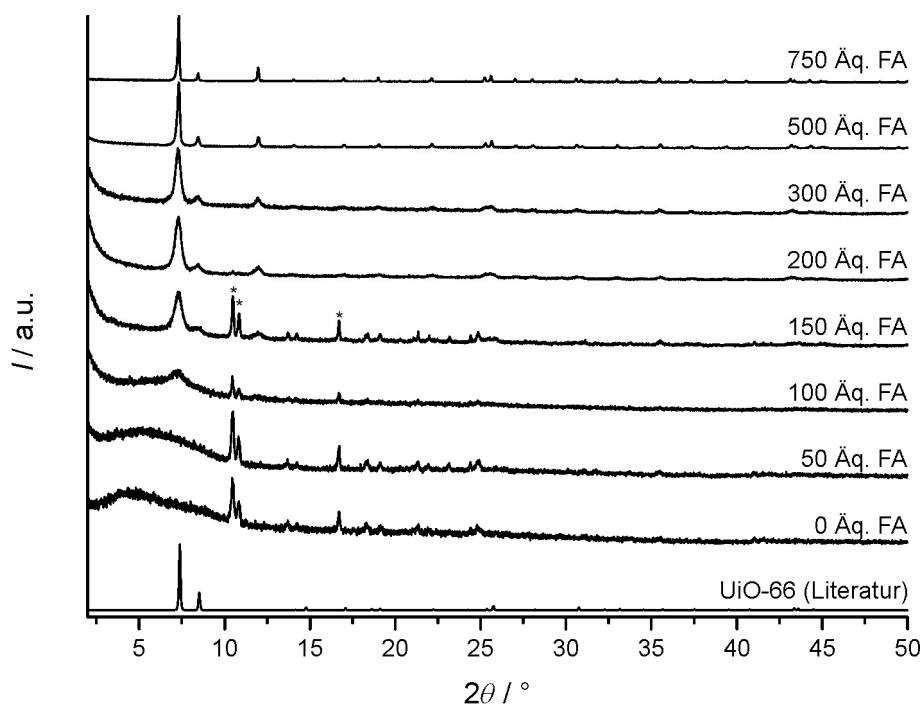


Abbildung 22: Röntgenpulverdiffraktogramme von UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> aus einer nicht modulierten Synthese sowie aus Synthesen unter dem Einsatz von unterschiedlichen Stoffmengenäquivalenten an Ameisensäure (24 h, 120 °C) und jeweils 4 Äquivalenten Wasser im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm von UiO-66; \* gibt die Reflexe der Verunreinigung an.<sup>55</sup>

Es zeigt sich, dass zur Synthese des UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> der Einsatz eines Modulators notwendig ist. Ab 100 Stoffmengenäquivalenten Ameisensäure kann von einer beginnenden Bildung des MOFs ausgegangen werden; ab 150 Äquivalenten Ameisensäure liegt er als eine zentrale Komponente im Reaktionspräzipitat vor. Zusätzlich ist zu erkennen, dass es mit steigendem Modulatoranteil zu einer Verschmälerung der Reflexbreiten und einen geringeren Abfall des Primärstrahls kommt, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass mit höherem Ameisensäureanteil größere Kristalle entstehen. Außerdem liegt bei geringen Ameisensäurekonzentrationen eine nicht näher charakterisierte Fremdphase vor. Die drei intensivsten Reflexe dieser Phase sind mit einem Asterisk (\*) gekennzeichnet. Da für unterschiedliche Anwendungen unterschiedliche Kristallgrößen interessant sein können, wurden die Synthesen mit 500 Äquivalenten Ameisensäure für ein eher mikrokristallines Material und die Synthese unter dem Einsatz von 200 Äquivalenten Ameisensäure für nanokristallines Material ausgewählt. Allerdings liegt bei Synthesen mit 200 Äquivalenten noch immer die unbekannte Phase vor, wobei der Anteil bei jeder Reproduktion der Synthese unterschiedlich groß zu sein scheint (siehe Anhang, Abbildung 131). Der Anteil dieser Phase lässt sich auch nicht über eine Verlängerung der Reaktionszeiten eindeutig variieren (siehe Anhang, Abbildung 132); jedoch lässt der Zusatz von einigen Äquivalenten Wasser zu der Syntheselösung die Phase verschwinden (Abbildung 23).



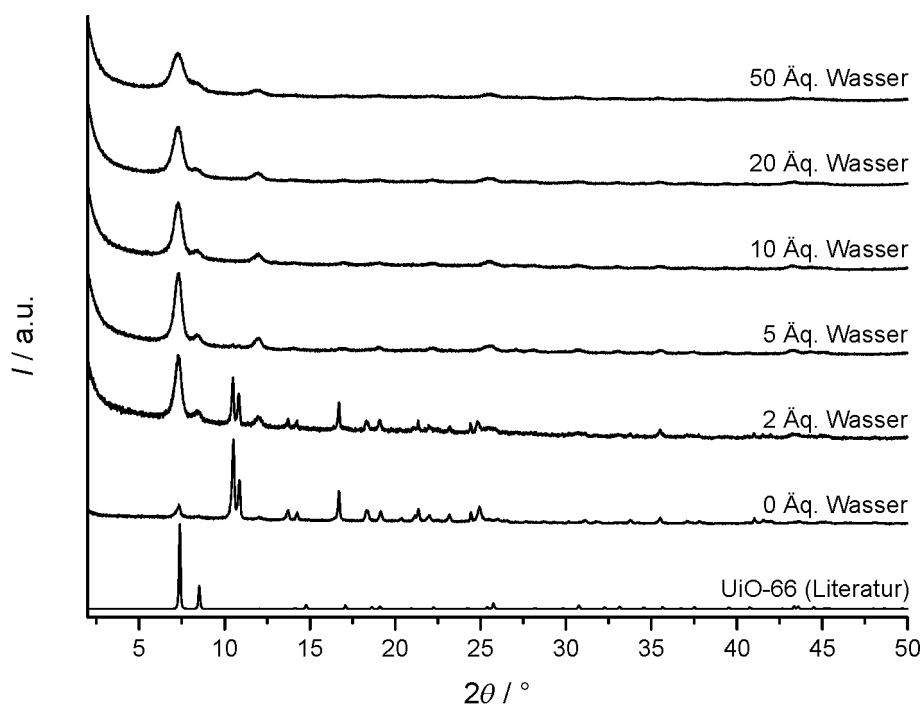


Abbildung 23: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen von  $\text{UiO-66-(COOH)}_2$  unter dem Einsatz von 200 Stoffmengenäquivalenten Ameisensäure und unterschiedlichen Äquivalenten Wasser ( $120^\circ\text{C}$ , 24 h) im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm von  $\text{UiO-66}$ .<sup>55</sup>

Es zeigt sich, dass ohne den Zusatz von Wasser der MOF nur als Nebenbestandteil des Präzipitats vorliegt; ab dem Zusatz von 6-10 Stoffmengenäquivalenten Wasser wird die unbekannte Phase soweit zurückgedrängt, dass nur der MOF kristallisiert. Für weitere Experimente wurden aus diesem Grund 8 Stoffmengenäquivalente an Wasser zur Herstellung von nanopartikulärem  $\text{UiO-66-(COOH)}_2$  eingesetzt. Zusätzlich kann aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen die Information gewonnen werden, dass größere Anteile Wasser im Synthesegemisch auch eine Verkleinerung der Partikel zur Folge haben. Da die unbekannte Phase offenbar in der Anwesenheit von etwas höheren Stoffmengenanteilen Wasser nicht kristallisiert, wurde zusätzlich eine postsynthetische Entfernung dieser Phase durch simples Waschen mit Wasser geprüft (Abbildung 24).

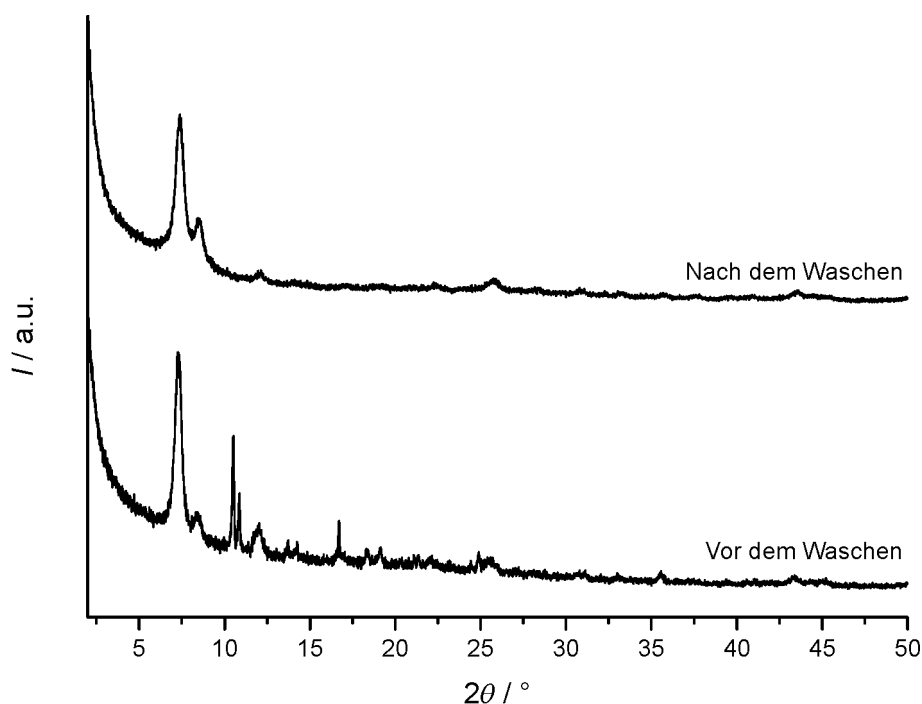


Abbildung 24: Röntgenpulverdiffraktogramme von nanokristallinem  $\text{UiO-66-(COOH)}_2$  mit unbekannter Fremdphase vor und nach dem postsynthetischen Waschen mit Wasser.

Der Vergleich der beiden Röntgenpulverdiffraktogramme zeigt, dass sich die unbekannte Phase auch postsynthetisch zu einem Großteil entfernen lässt. Möglicherweise handelt es sich dabei um Anhydride des Linkermoleküls, die bei höheren Wasseranteilen in der Reaktionslösung nicht gebildet werden. Anhand dieser Ergebnisse kann abgeleitet werden, dass  $\text{UiO-66-(COOH)}_2$  als mikrokristallines Material unter dem Einsatz von 500 Äquivalenten Ameisensäure und nicht unbedingt notwendigem zusätzlichem Wasserzusatz und als nanokristallines Material unter dem Einsatz von 200 Äquivalenten Ameisensäure und 8 Äquivalenten Wasser zugänglich ist. Da die Fremdphase nicht immer und nicht in gleichbleibendem Anteil kristallisiert, wurden zur Evaluation der Ergebnisse die Experimente überdurchschnittlich oft wiederholt. Je drei beispielhafte Röntgenpulverdiffraktogramme für beide Kristallgrößen sind in Abbildung 133 (siehe Anhang) dargestellt. Das mikropartikuläre Material kann auch in DMF ohne Wasserzusatz kristallisiert werden. Größere Wasserzugaben führen zu abweichenden Phasen – eine Synthese in reinem Wasser mit Ameisensäure als Modulator führt hingegen wieder zu nanopartikulärem Material. Die Synthese in reiner Essigsäure führt auch zu mikrokristallinem  $\text{UiO-66-(COOH)}_2$ , wie es bereits von Marcel Schulz aus unserer Arbeitsgruppe beschrieben wurde (siehe Anhang, Abbildung 134).<sup>330</sup>

Bis zu diesem Punkt wurden die unterschiedlichen Partikelgrößen aus den verschiedenen Synthesen nur anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme postuliert. Zur Bestimmung der tatsächlichen Partikelgrößen als auch der Partikelmorphologien, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt (Abbildung 25).

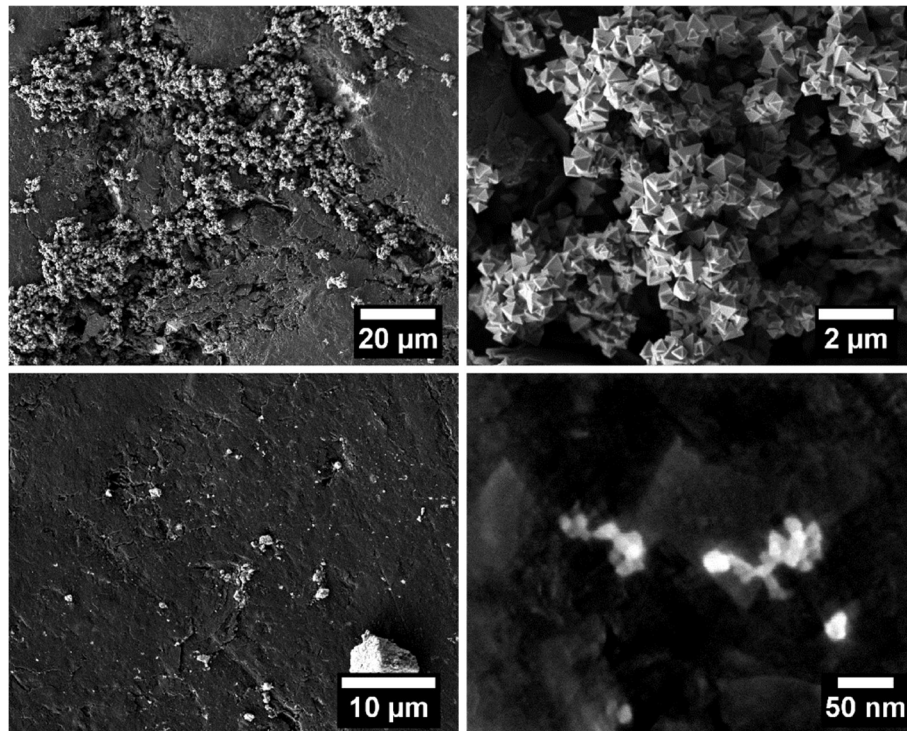


Abbildung 25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von mikrokristallinem UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> (oben, 1.000-fache sowie 10.000-fache Vergrößerung) aus einer Synthese unter dem Zusatz von 500 Äquivalenten Ameisensäure, sowie von nanokristallinem UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> (unten, 2.500-fache sowie 300.000-fache Vergrößerung) aus einer Synthese unter dem Zusatz von 200 Äquivalenten Ameisensäure und 8 Äquivalenten Wasser.

Durch die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen werden die Tendenzen aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen bzgl. der Partikelgrößen bestätigt. Das mikrokristalline Material (*mikro*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>) besteht aus vornämlich miteinander verwachsenen Partikeln mit oktaedrischer Morphologie. Die einzelnen Partikel zeigen Größen von einigen hundert Nanometern. Im Fall des nanokristallinen Materials (*nano*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>) liegen teilweise große Agglomerate aus Partikeln vor, jedoch auch feiner verteilte und wenig zusammengewachsene Partikel. Die Nanopartikel zeigen Durchmesser von etwa 10-20 nm; eine eindeutige Partikelmorphologie ist nicht feststellbar.

Für technische oder ggf. auch spätere kommerzielle Anwendungen sollte die Synthese der MOF-Partikel dahingehend optimiert werden, dass in einem Ansatz größere absolute Ausbeuten mit möglichst geringem Materialaufwand und vereinfachtem Verfahren gewonnen werden können. Aus diesem Grund wurden für dieses UiO-66-Derivat Versuche durchgeführt, bei denen nicht solvothermal in geschlossenen Reaktionsräumen, sondern in einem Kolben bei Normaldruck gearbeitet wurde. Zusätzlich wurden die Ansätze vergrößert und die Lösungsmittelmengen reduziert. Es wird sich aber im Verlauf dieses Abschnitts zeigen, dass für die Bildung von Kompositen die klassischen solvothermalen Synthesewege vorzuziehen sind – die Ansätze in den offenen Synthesen sind von schlechterer Qualität, aber könnten für technische Anwendungen (wie z. B. den auch in dieser Arbeit thematisierten

Natriumionenbatterien) trotzdem von Interesse sein. Röntgenpulverdiffraktogramme der Materialien aus diesen Synthesen sind in der folgenden Abbildung 26 zusammengetragen.

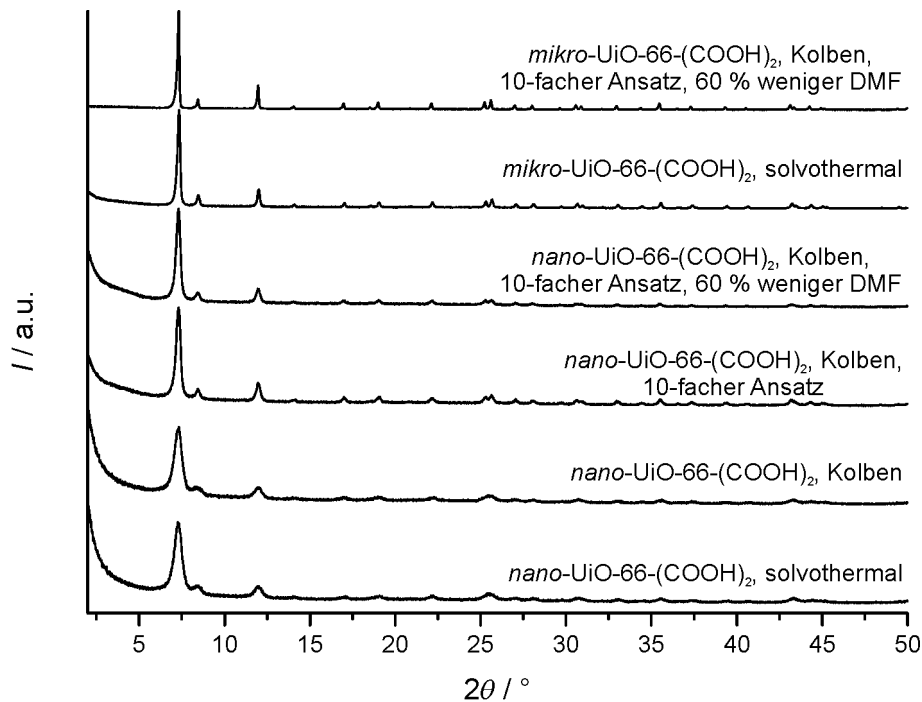


Abbildung 26: Röntgenpulverdiffraktogramme von nano- und mikrokristallinem UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> aus solvothermalen als auch aus Synthesen bei Normaldruck unter Variation der Ansatzgröße und des Lösungsmittelanteils (120 °C, 24 h).

Anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme zeigt sich, dass UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> nicht nur solvothermal, sondern auch unter Normaldruck darstellbar ist. Es ist aber anhand der Verschmälerung der Reflexbreiten sichtbar, dass offenbar die Größe der Partikel bei der Synthese in einem größeren Ansatz vergrößert wird. Eine Reduzierung des Lösungsmittelanteils um 60 % hat keinen offensichtlichen Einfluss auf die Kristallinität oder die Partikelgröße. Trotzdem zeigt sich, dass die Synthesebedingungen nicht ohne Auswirkungen auf die Partikel verändert werden dürfen. Es muss in jedem Fall eine genaue Evaluation der Ergebnisse erfolgen.

Die Stabilität von UiO-66 und einige seiner Derivate wurde bereits in verschiedenen Arbeiten untersucht.<sup>5,9,124</sup> Üblicherweise wird sich aber in diesen Abhandlungen nur auf ein Derivat aus einem bestimmten Synthesansatz bezogen. Für diese Arbeit wurde aber das Verhalten von *mikro*- und *nano*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> bzgl. der Stabilität bei erhöhten Temperaturen und bzgl. der Stabilität bei hoher Luftfeuchtigkeit bei hohen Temperaturen beleuchtet; es wurde also ein Vergleich von Partikeln eines UiO-66-Derivats aus unterschiedlichen Synthesansätzen durchgeführt. Für die Ermittlung der thermischen Stabilität wurden Proben der Materialien bei bestimmten Temperaturen für 18 Stunden an Luft gelagert. Dabei wurden nach jeder Behandlung lediglich einige Milligramm Probe entnommen und der Rest bei der nächsthöheren Temperatur gelagert. Für die Betrachtung der Beständigkeit gegen Wasser wurden die Materialproben bei 100 °C an mit Wasserdampf gesättigter Luft für 18 Stunden

gelagert und anschließend bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Dies wurde fünf Mal wiederholt; für den letzten Zyklus wurden die Proben allerdings statt 16 Stunden für 12 Tage dem Wasserdampf ausgesetzt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme vor und nach den entsprechenden Behandlungen sind in Abbildung 27 und Abbildung 28 zusammengetragen.

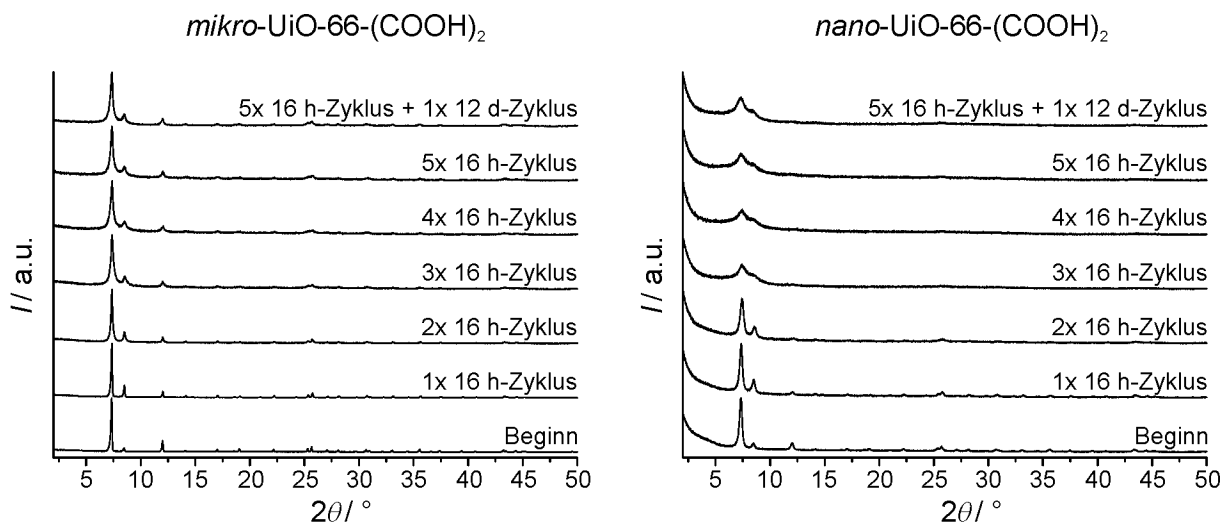


Abbildung 27: Röntgenpulverdiffraktogramme von *mikro*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> (links) und *nano*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> (rechts) vor und nach der Lagerung für eine bestimmte Zahl an 16-stündigen Zyklen bei 100 °C in mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre.

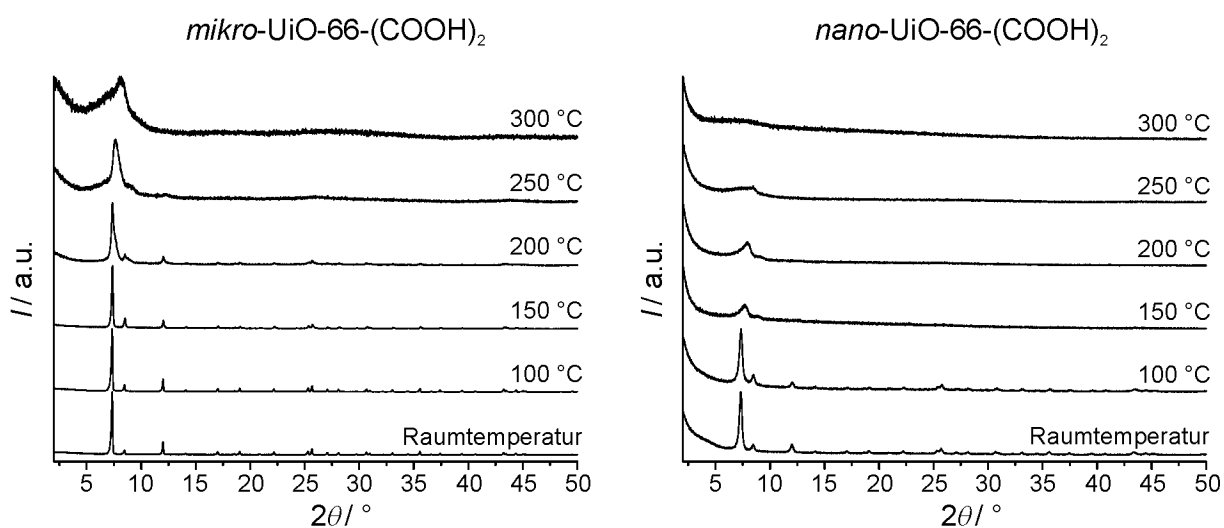


Abbildung 28: Röntgenpulverdiffraktogramme von *mikro*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> (links) und *nano*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> (rechts) vor und nach der Lagerung für 18 h bei unterschiedlichen Temperaturen an Luft.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen, dass es deutliche Unterschiede zwischen dem mikro- und dem nanokristallinen Material in Bezug auf ihre Stabilitäten gibt. Bei der Prüfung auf die Stabilität gegen Feuchtigkeit zeigt sich, dass es im mikrokristallinen Fall schon nach dem zweiten Zyklus zu einer leichten Verbreiterung der Reflexe kommt. Daraus kann die Annahme getroffen werden, dass es zu einer Verkleinerung der kristallinen Domänen im Material kommt. Hierbei müssen nicht unbedingt amorphe Teilbereiche vorliegen; es können auch stochastisch und homogen verteilte Bindungsbrüche vorliegen,

wodurch es zu geringfügigen Veränderungen der Gitterkonstanten kommt, welche sich in einer Verbreiterung der Reflexe äußern. Eine „echte“ Zersetzung, also eine Amorphisierung des Materials, scheint es aber nicht zu geben, da die Reflexe nach einer bestimmten Zyklenzahl nicht mehr breiter werden und auch Reflexe mit von vornherein geringer Intensität bestehen bleiben. Folglich kann vermutet werden, dass es bei den Trocknungsvorgängen des mit Wasser beladenen Materials lediglich zu einer Teilamorphisierung von Kristallbereichen kommt und eher kleinere kristalline Domänen vorliegen. Gegebenenfalls kann über die amorphen Bereiche auch ein Abtransport des Wassers bei der Trocknung bevorzugt stattfinden. Sobald die Kristalle nach einigen Zyklen klein genug sind, wird keine weitere Zerstörung der Kristallite durch den Verdampfungsvorgang ausgelöst. Ein „Zerspringen“ größerer Kristalle liegt nicht vor, wie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen vor und nach den Behandlungszyklen zeigen (siehe Anhang, Abbildung 135). Im Falle des nanokristallinen Materials ist eine sehr viel stärkere Zersetzung innerhalb der ersten Zyklen erkennbar, welche dann auch einen mehr oder weniger konstanten Zustand einnimmt. Hier kann von einer Amorphisierung des Materials ausgegangen werden.

In den Experimenten zur thermischen Stabilität zeigt sich, dass das mikrokristalline Material bis 150 °C auch bei einer längeren Lagerdauer stabil bleibt. Bei 200 °C kommt es zu einer langsamen Amorphisierung des Materials, welche nicht deutlich anhand der Daten aus thermogravimetrischen Messungen (s. unten) erkannt werden kann. Ab 250 °C kann nicht mehr von einer Stabilität der Gerüstverbindung bei längerer Lagerdauer gesprochen werden. Das nanokristalline Material liegt hingegen schon nach einer Lagerung bei 150 °C zerstört vor. Im Röntgenpulverdiffraktogramm liegen nur noch zwei Reflexe vor, die zusätzlich zu höheren Beugungswinkeln verschoben sind. Die geringe thermische Stabilität des nanokristallinen Materials in Vergleich zum mikrokristallinen Material könnte mit einer höheren Defektzahl begründet werden. Dadurch wären, unter der Voraussetzung dass vornehmlich Linkerdefekte vorliegen, die IBUs mit weniger Linkermolekülen koordiniert, wodurch es aufgrund der geringeren Anzahl an Verbrückungen zu einer Destabilisierung des Gerüsts käme. Insgesamt kann der Schluss gezogen werden, dass größere UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-Partikel thermisch stabiler sind; auch gegenüber Wasserdampf liegt eine gute Stabilität vor, wobei es zumindest im Fall von Befeuchtungs- und Trocknungsphasen zu einer geringfügigen Verkleinerung der Partikel kommt.

Es konnte bislang in diesem Kapitel gezeigt werden, dass UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> mit unterschiedlichen Partikelgrößen sowohl solvothermal als auch in offenen Systemen dargestellt werden kann. Über die Qualität der Materialien wurden hingegen, neben den röntgenographischen Untersuchungen, noch keine Aussagen getroffen. Da sich die Anwendungen der Materialien im Regelfall auch auf das Porensystem beziehen, können anhand der BET-Oberflächen und der Porenvolumina auch Rückschlüsse auf die Qualität gezogen werden. In Abbildung 29 sind die Stickstoff-Physisorptionsisothermen von *mikro*- und *nano*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> dargestellt und in Tabelle 17 die aus den Isothermen gewonnenen BET-Oberflächen und Porenvolumina. Um eine beginnende Zersetzung des Materials zu umgehen,

wurde *nano*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> statt der regulären Ausheiztemperatur von 120 °C lediglich bei 80 °C ausgeheizt.

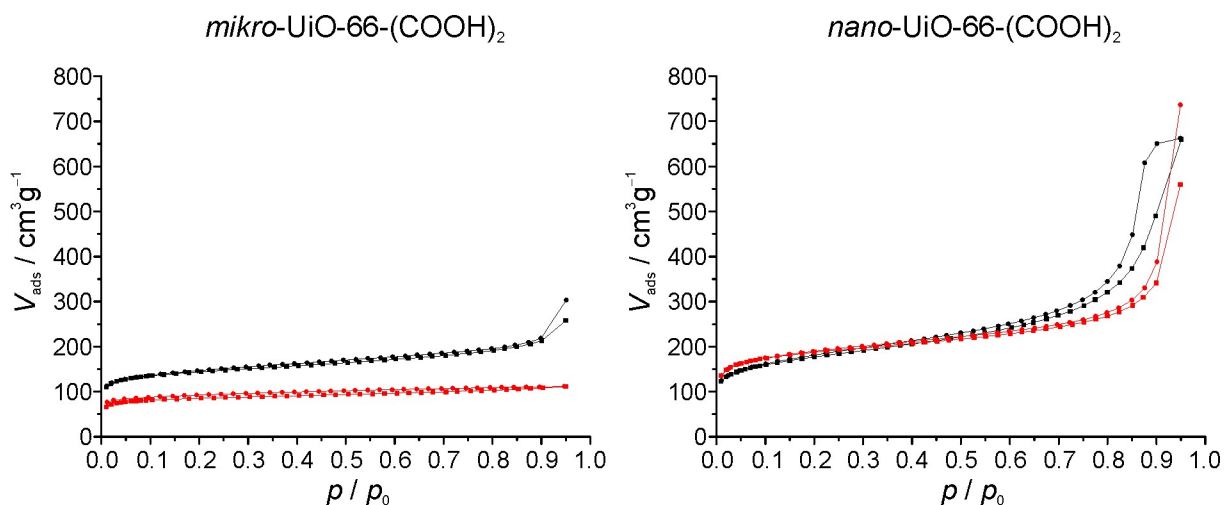


Abbildung 29: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) (Adsorption: Kästchen, Desorption: Kreise) von *mikro*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> (links) und *nano*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> (rechts) von Materialien aus solvothermalen Synthesen (schwarz) und aus Synthesen bei Normaldruck (rot); es werden nur Messpunkte bis  $p/p_0 = 0,95$  dargestellt (Ausheiztemperaturen: *mikro*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>: 120 °C; *nano*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>: 80 °C).

Tabelle 17: BET-Oberflächen und Porenvolumina bei  $p/p_0 = 0,9$  von UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> verschiedener Partikelgrößen aus unterschiedlichen Synthesemethoden.

Material	Herstellungsmethode	BET-Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Porenvolumen / cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>
<i>mikro</i> -UiO-66-(COOH) <sub>2</sub>	solvothermal	540	0,33
<i>mikro</i> -UiO-66-(COOH) <sub>2</sub>	offenes System	325	0,17
<i>nano</i> -UiO-66-(COOH) <sub>2</sub>	solvothermal	640	0,76
<i>nano</i> -UiO-66-(COOH) <sub>2</sub>	offenes System	700	0,53

Im Falle des *mikro*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> sind eine geringere BET-Oberfläche und ein geringeres Porenvolumen bei der Synthese im offenen System feststellbar. Möglicherweise bildet sich nur unter solvothermalen Bedingungen, also vor allem den veränderten Lösungsmitelegenschaften, ein wohl geordnetes Porensystem aus. Eine weitere Möglichkeit ist, dass im offenen System mehr Wasser über die Luftfeuchtigkeit zugeführt wird, wodurch sich in höherem Maße amorphe Zirconiumhydroxide, -oxidhydroxide und -oxide bilden können, die das Porensystem blockieren und so zu einer Verringerung von BET-Oberfläche und Porenvolumen führen können. Ferner muss bedacht werden, dass es sich um sehr komplexe Syntheselösungen handelt, in denen unterschiedlichste Substanzen vorliegen. Durch die Zersetzung von Substanzen, z. B. von Ameisensäure zu Kohlenstoffmonoxid unter Wärmeeinwirkung, verändert sich das Reaktionsgemisch fortlaufend. Gerade bei der Synthese des *mikro*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> scheint diese Zersetzungsreaktion eine große Rolle zu spielen, da nach der Reaktion ein besonders hoher Druck im Reaktionsgefäß vorliegt. Dies

kann mit dem besonders hohen Ameisensäureanteil von 500 Äquivalenten in 750 Äquivalenten DMF begründet werden. Im solvothermalen System bleiben diese Zersetzungsprodukte in der Atmosphäre über der Syntheselösung erhalten, während sehr leicht flüchtige Stoffe in einem offenen System aus der Synthese entweichen. Eine genauere Analyse der Einflüsse von Nebenprodukten und Intermediaten soll an dieser Stelle aber nicht angestellt werden und ist für diese Arbeit auch wenig zielführend. Das nanopartikuläre Material zeigt auch im offenen System eine, allerdings weniger drastisch ausfallende, Verringerung des Porenvolumens, die ebenfalls in der Einlagerung von festen amorphen Substanzen im Porensystem zurückgeführt werden könnte. Allerdings ist ein leichter Anstieg der BET-Oberfläche im Vergleich zum Material aus der solvothermalen Synthese erkennbar. Dies könnte mit dem Rührvorgang und dem dabei dauerhaft stattfindendem „Aneinanderschlagen“ der Partikel und der dabei ablaufenden Störung des Partikelwachstums erklärt werden. Somit sind möglicherweise leicht geringere Partikelgrößen, die an einer Reflexverbreiterung im Röntgenpulverdiffraktogramm kaum und unter den kleinen Probenausschnitten rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen überhaupt nicht zu erkennen sind, denkbar. Da bei Nanopartikeln die äußere Oberfläche einen deutlich höheren Anteil an der BET-Oberfläche als bei größeren Partikeln hat, kann eine Verkleinerung des Partikeldurchmessers um beispielsweise 1 nm bei nanokristallinem Material einen deutlichen Anstieg in der BET-Oberfläche haben, wohingegen dieser Anstieg bei mikrokristallinem Material sehr viel geringer ausfällt und ggf. von anderen Effekten überlagert wird.

Insgesamt kann aus diesem Abschnitt das Fazit gezogen werden, dass UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> sowohl solvothermal als auch in offenen Systemen mit zugänglichem Porensystem dargestellt werden kann. Die BET-Oberflächen sind mit den bereits von anderen Arbeitsgruppen ermittelten BET-Oberflächen vergleichbar bzw. liegen leicht darüber.<sup>326</sup> Für die Herstellung von größeren Mengen Material ist die Synthese in einem offenen System sicherlich eine Option. Da ein Kernaspekt dieser Arbeit aber die Synthese von Kompositen mit Kohlenstoffmaterialien ist, werden aufgrund der kleineren Anzahl an Unbekannten solvothermale Synthesewege eingesetzt. Aufgrund der höheren Stabilität des mikrokristallinen Materials wurde für die Synthese von Kompositen der entsprechende Ansatz ausgewählt. Die Synthesen liefern auch bei den für Komposite ggf. vorteilhaften kürzeren Kristallisationszeiten und unter Rühren kristalline Produkte (s. Anhang, Abbildung 136).

#### UiO-66-NH<sub>2</sub>:

Das Derivat UiO-66-NH<sub>2</sub> zeichnet sich durch eine zusätzliche Aminogruppe pro Linkermolekül aus. Dieses Derivat ist aufgrund der breiten Anwendungsbereiche von Aminogruppen von Interesse, weshalb es auch in die Linkerauswahl für diese Arbeit mit aufgenommen wurde. Der reine UiO-66-NH<sub>2</sub> wird oftmals zur Speicherung von Kohlenstoffdioxid untersucht;<sup>333</sup> im Rahmen dieser Arbeit wird er aber aufgrund seiner Fluoreszenzeigenschaften im Sensorik-Bereich als auch in Reaktion mit Säuren und der damit einhergehenden Protonierung der Aminogruppe betrachtet.<sup>324</sup> Für die Synthese von UiO-66-NH<sub>2</sub>



ist ein gewisser Wasseranteil in der Syntheselösung notwendig (Abbildung 31). Wird Wasser zugesetzt, so ist die Kristallisation auch ohne die Anwesenheit eines Modulators möglich (Abbildung 30).

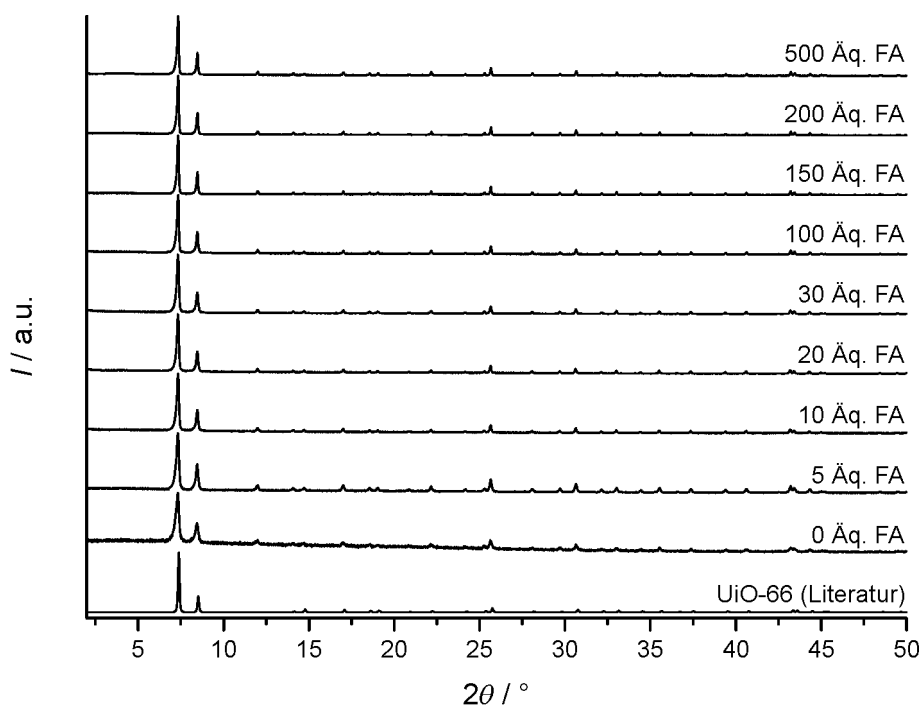


Abbildung 30: Röntgenpulverdiffraktogramme von UiO-66-NH<sub>2</sub> aus Synthesen mit unterschiedlichen Stoffmengenäquivalenten an Ameisensäure und jeweils vier Äquivalenten Wasser (24 h, 120 °C) im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm von UiO-66.<sup>55</sup>

Außerdem zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme, dass höhere Modulatoranteile bei diesem MOF nur einen geringfügigen Einfluss auf die Halbwertsbreite der Reflexe und damit auf die Partikelgröße haben. Es ist lediglich eine geringe Verschmälerung bei steigenden Modulatoranteilen festzustellen. Kleine Mengen des Modulators Ameisensäure ohne weitere Wasserzugabe reichen hingegen nicht aus, um ein kristallines Material zu erhalten. Erst bei höheren Modulatoranteilen kann auf die zusätzliche Zugabe von Wasser verzichtet werden. Es ist davon auszugehen, dass der in der Ameisensäure vorhandene und mit eingebrachte Wasseranteil dann ausreicht, um eine kristalline Gerüstverbindung zu erhalten.

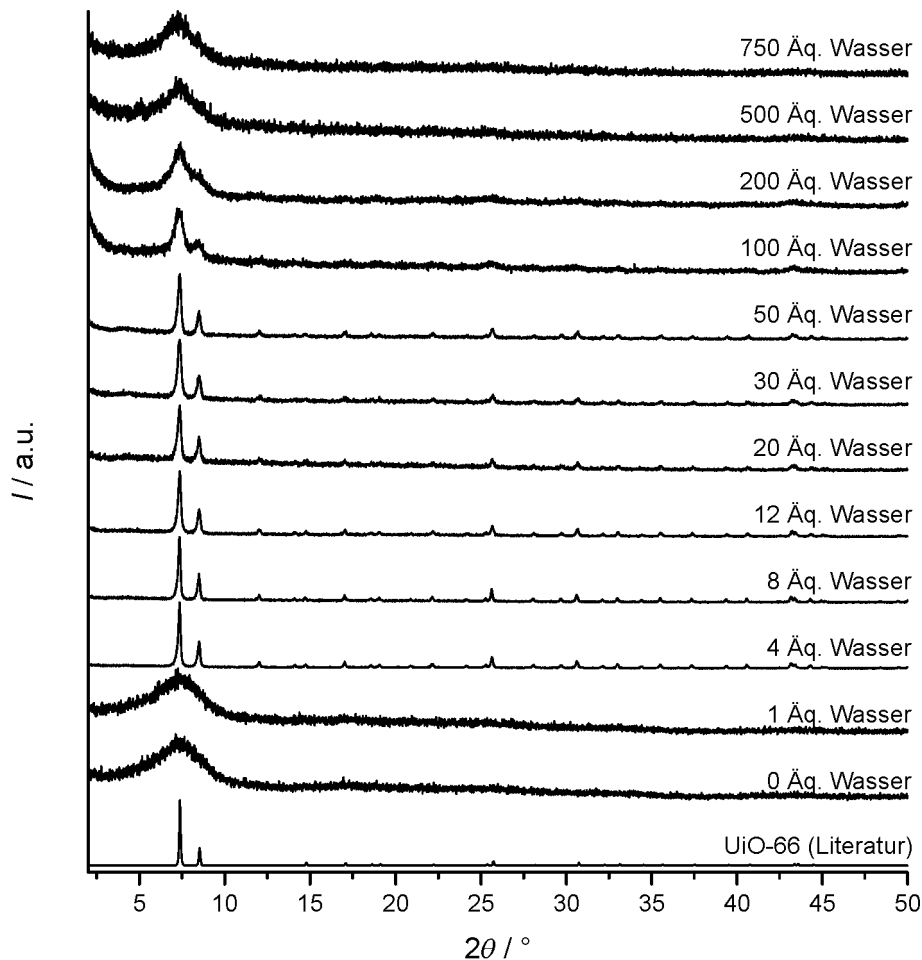


Abbildung 31: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen für UiO-66-NH<sub>2</sub> mit einem konstanten Ameisensäureanteil von 5 Stoffmengenäquivalenten und variierenden zusätzlichen Wasseranteilen (24 h, 120 °C) im Vergleich zu einem anhand Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm von UiO-66.<sup>55</sup>

Es zeigt sich, dass bei einem Einsatz von fünf Äquivalenten Ameisensäure eine zusätzliche Wasserzugabe für den Erhalt eines kristallinen Produktes notwendig sind. Bei der Verwendung von 4 Äquivalenten Wasser wird ein sehr kristallines Material erhalten. Höhere Wasseranteile bewirken eine Verbreiterung der Reflexe, die auf eine Verkleinerung der Partikelgrößen hinweist. Möglicherweise bewirkt der erhöhte Wasseranteil eine Veränderung des Zeta-Potentials der Kristallkeime, wodurch höhere abstoßende Kräfte zwischen den Partikeln vorliegen und tendenziell kleinere Partikel heranwachsen. Bei dem Zusatz von 100 Äquivalenten Wasser kann noch von nanokristallinem Material gesprochen werden, bei 200 Äquivalenten eher nur noch von teilkristallinem Material. Bei noch größeren Wasseranteilen ist das Material amorph. Zur Verdeutlichung des Effektes sind in Abbildung 32 rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Materialien aus den Synthesen unter Zusatz von 50 bzw. 100 Stoffmengenäquivalenten Wasser aufgeführt.

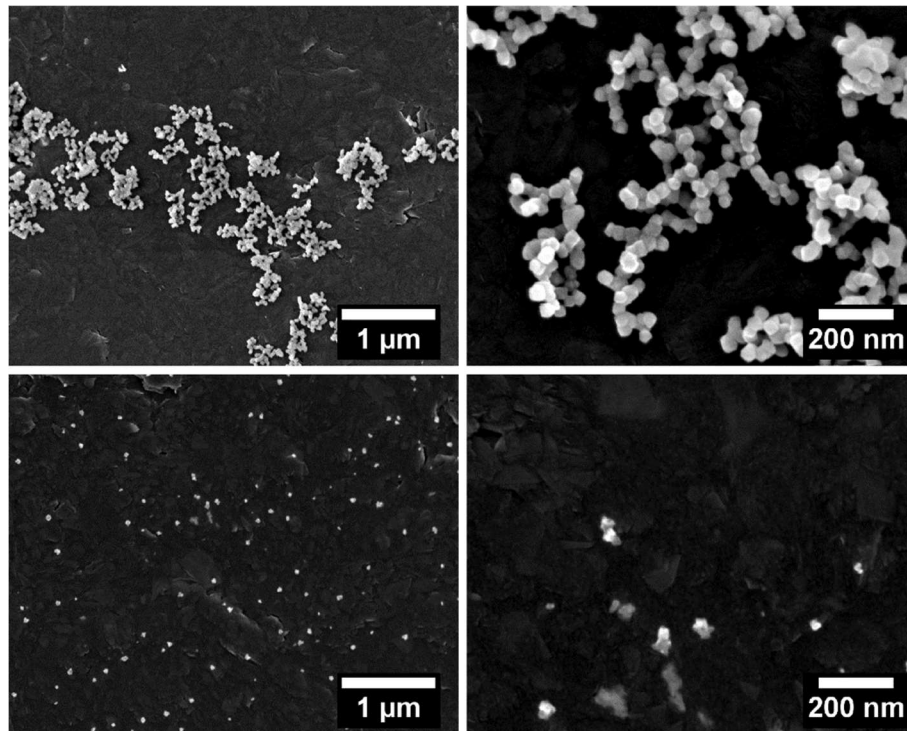


Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von UiO-66-NH<sub>2</sub> aus Synthesen unter dem Einfluss von 50 Äquivalenten Wasser (oben) und 100 Äquivalenten (unten) und jeweils 5 Äquivalenten Ameisensäure (25.000-fache bzw. 100.000-fache Vergrößerung).

Die REM-Aufnahmen untermauern die Annahmen aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen. In der Synthese unter dem Zusatz von 50 Äquivalenten Wasser bilden sich Nanokristalle mit einer durchschnittlichen Größe von 30–40 nm; bei der Erhöhung des Wasseranteils liegen die Kristallite in einem Größenbereich von 10 bis 20 Nanometern. An den größeren Partikeln lässt sich zusätzlich eine für UiO-66 typische oktaedrische Morphologie erahnen. Diese ist bei den kleineren Partikeln nicht deutlich zu erkennen.

Für die Synthese von Kompositen wurde die Synthese unter dem Einsatz von 5 Äquivalenten Ameisensäure in Kombination mit 4 Äquivalenten Wasser ausgewählt. Die Partikel liegen leicht aggregiert mit sich teilweise abzeichnender oktaedrischer Morphologie in einem Größenbereich von ca. 90–130 nm vor, wie aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 33) zu entnehmen ist.

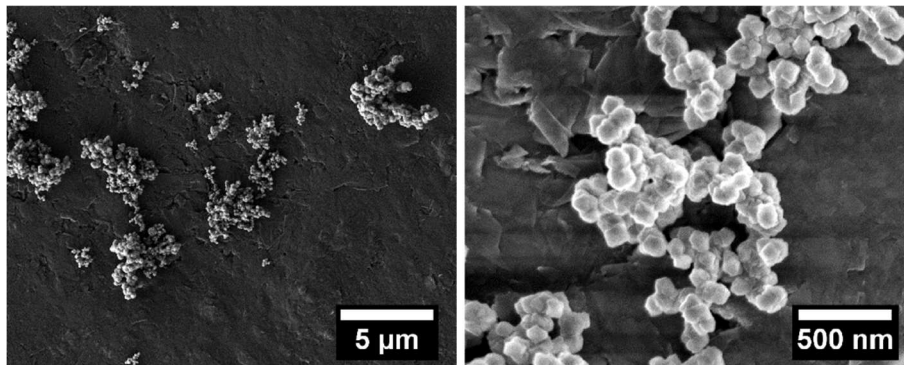


Abbildung 33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von UiO-66-NH<sub>2</sub> aus einer Synthese unter Zusatz von 5 Äquivalenten Ameisensäure und 4 Äquivalenten Wasser (24 h, 120 °C; 5.000- bzw. 50.000-fache Vergrößerung).

#### UiO-66-NO<sub>2</sub>:

UiO-66-NO<sub>2</sub> ist mit einer Nitrogruppe an jedem Linkermolekül ausgestattet. Die stark polarisierende Wirkung, die diese Gruppe ausübt, in Kombination mit ihrer relativ geringen Größe, macht dieses Derivat zu einem interessanten Kandidaten für die Physisorption von polaren Substanzen, sodass möglicherweise Moleküle selektiv adsorbiert werden können und z. B. über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit nachgewiesen werden können.

Zur Kristallisation dieses UiO-66-Derivats ist ein Modulator als auch eine Wasserzugabe nicht zwingend erforderlich (Abbildung 34, Abbildung 35). Es kann aber anhand der Verbreiterung der Halbwertsbreiten der Reflexe in den Röntgenpulverdiffraktogrammen die Tendenz abgeleitet werden, dass ein erhöhter Modulatoranteil zu größeren, sehr kristallinen Partikeln führt. Ab einem Zusatz von 50 Stoffmengenäquivalenten Ameisensäure ist keine maßgebliche Veränderung in den Diffraktogrammen erkennbar. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der ohne weiteren Zusatz und mit dem Zusatz von 100 Äquivalenten Ameisensäure hergestellten Materialien unterstreichen dieses Bild. Präzipitate aus einer Synthese ohne Modulatorzusatz liegen als stark verwachsene Aggregate vor, wobei die Partikel fast schon plättchenförmig erscheinen (Abbildung 36, oben rechts, Einkreisung). Durch den Zusatz von Ameisensäure bilden sich oktaedrische Partikel mit teilweise klaren Kanten, aber gleichzeitig auch einige stark abgerundete Partikel. Die Größenverteilung ist hierbei sehr breit; es sind Partikel kleiner als 100 nm, aber gleichzeitig auch im Mikrometerbereich ausfindig zu machen (Abbildung 36).

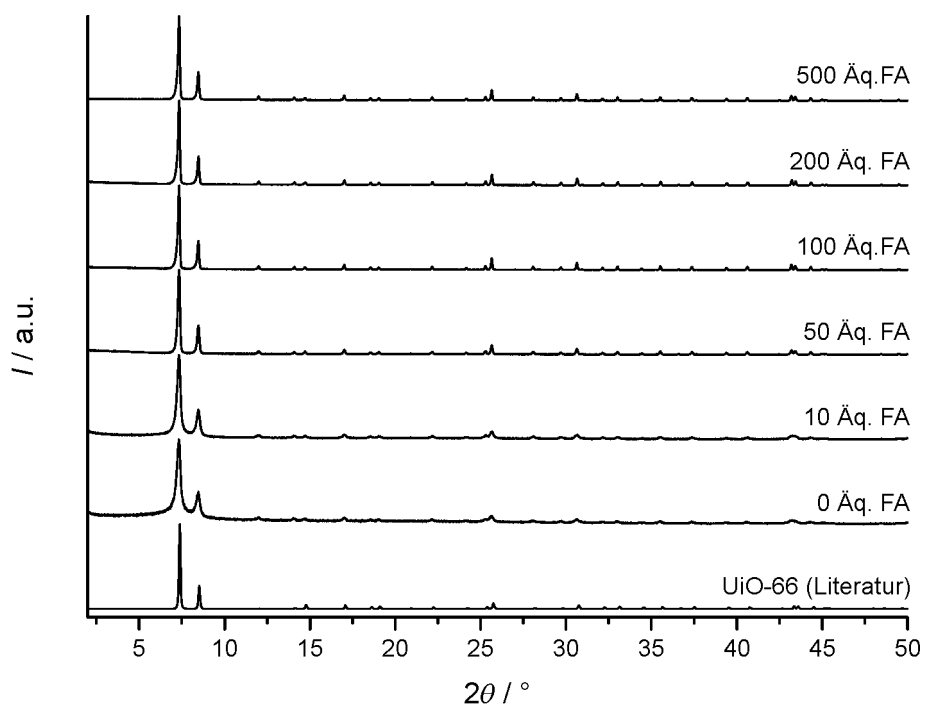


Abbildung 34: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen für UiO-66-NO<sub>2</sub> mit einem konstanten Wasseranteil von vier Stoffmengenäquivalenten und variierenden Ameisensäureanteilen (24 h, 120 °C) im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm von UiO-66.<sup>55</sup>

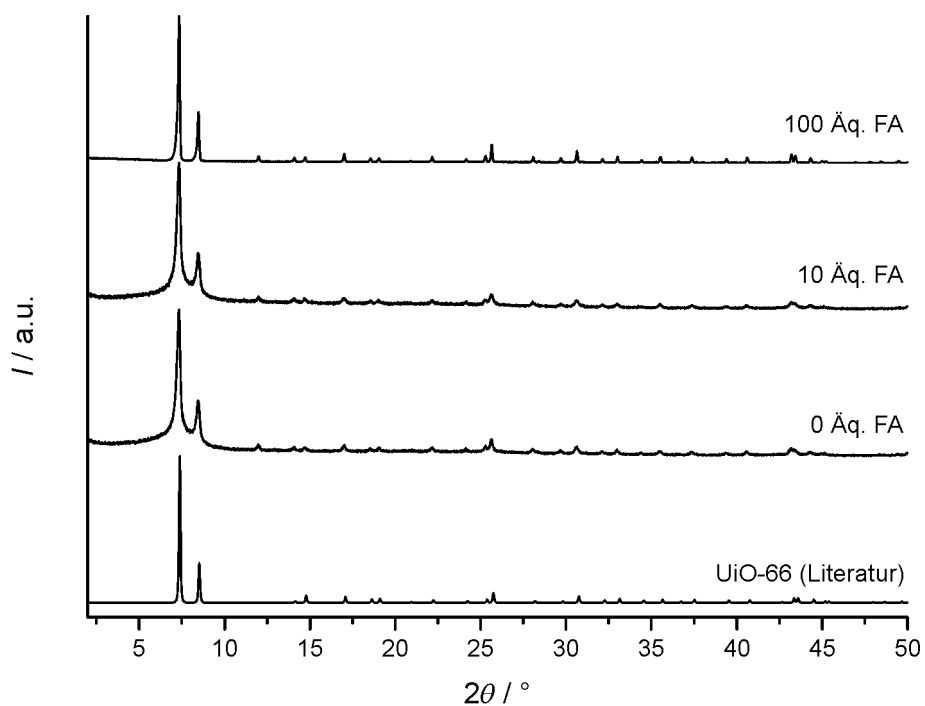


Abbildung 35: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen für UiO-66-NO<sub>2</sub> mit variierenden Ameisensäureanteilen ohne zusätzliche Wasserzugabe (24 h, 120 °C) im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm von UiO-66.<sup>55</sup>

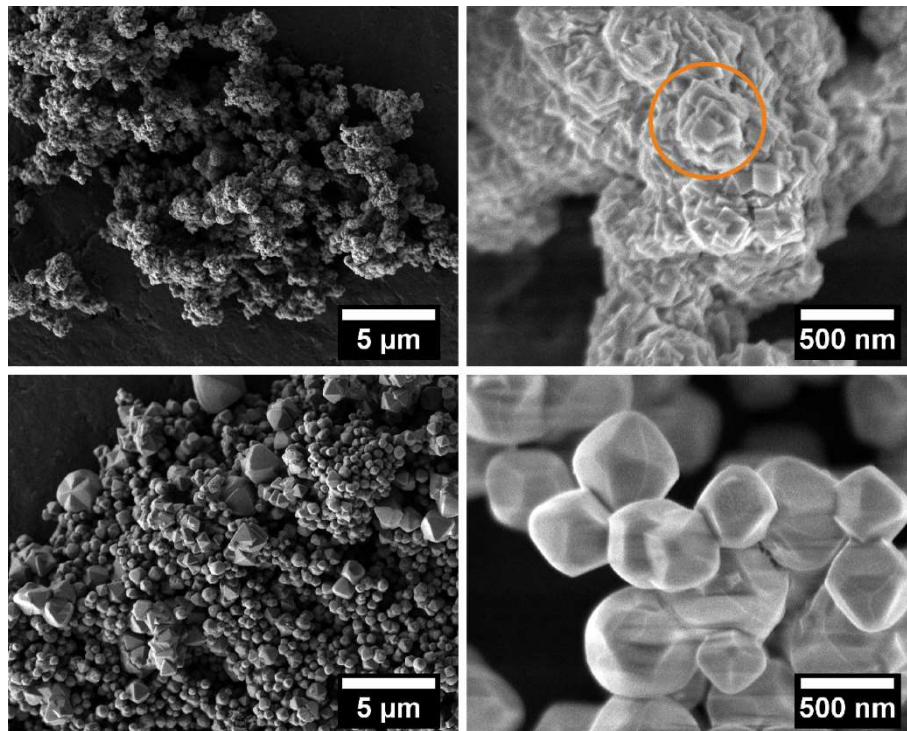


Abbildung 36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von UiO-66-NO<sub>2</sub> aus Synthesen ohne Zusatz von Ameisensäure (oben) und unter dem Einfluss von 100 Äquivalenten Ameisensäure (unten) und jeweils ohne weiteren Wasserzusatz (5.000-fache bzw. 50.000-fache Vergrößerung; orangene Einkreisung von eher plättchenartigen Partikeln).

Für die Synthese von Kompositen wurde letztlich die Synthesevariante unter dem Zusatz von 100 Stoffmengenäquivalenten Ameisensäure und ohne einen weiteren Zusatz an Wasser ausgewählt. So kann z. B. aufgrund der geringeren Komplexität der Syntheselösung besser untersucht werden, ob die Anwesenheit eines weiteren Materials, beispielsweise Kohlenstoffnanoröhren bei der Bildung von Kompositen, maßgeblich in das Partikelwachstum eingreift.

#### UiO-66-(OH)<sub>2</sub>:

Das Derivat UiO-66-(OH)<sub>2</sub> zeigt zwei Hydroxylgruppen pro Linkermolekül, die in *para*-Stellung am aromatischen Ring zueinander angeordnet sind. Neben der verhältnismäßig starken Polarität der sich ergebenden Poren, ist dieses Derivat auch von elektrochemischer Seite von hohem Interesse. Der aromatische Ring mit den beiden Hydroxylgruppen stellt eine Hydrochinon-Einheit am Linkermolekül dar. Hydrochinone können elektrochemisch zu Chinonen oxidiert werden,<sup>334</sup> weshalb dieser MOF für Anwendungen unter Einbeziehung von Redoxreaktionen von besonderem Interesse ist. Deshalb erscheint die Ausstattung mit einer elektrischen Leitfähigkeit, z. B. in einem Komposit, hier als besonders interessant.

Das UiO-66-Derivat kristallisiert unter Zuhilfenahme eines Modulators. Es ist zu unterstreichen, dass verhältnismäßig große Ameisensäurekonzentrationen notwendig sind (Abbildung 37). Aus den

Ergebnissen kann ferner die Annahme getroffen werden, dass ohne Modulator bzw. bei der Verwendung von geringen Ameisensäurekonzentrationen kein kristallines Produkt erhalten wird.

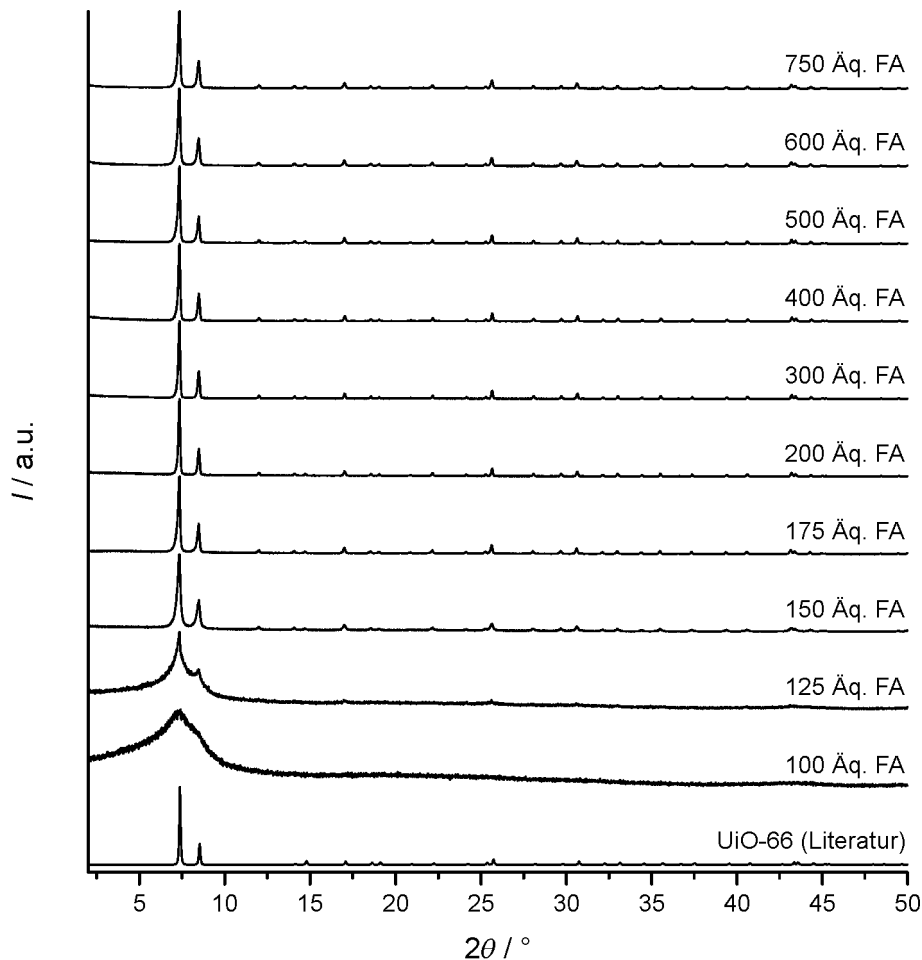


Abbildung 37: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen für UiO-66-(OH)<sub>2</sub> mit einem konstanten Wasseranteil von 4 Stoffmengenäquivalenten und variierenden Ameisensäureanteilen (24 h, 120 °C) im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm von UiO-66.<sup>55</sup>

Bei der Verwendung von mindestens 150 Äquivalenten Ameisensäure als Modulator wird das UiO-66-Derivat in kristalliner Form erhalten; geringere Konzentrationen führen zu amorphen oder teilkristallinen Präzipitaten. Ferner ist erkennbar, dass die Reflexbreiten bis zu einem Ameisensäureanteil von 300 Äquivalenten absinken und dann wieder leicht ansteigen. Daraus kann die Annahme getroffen werden, dass bei ca. 300 Äquivalenten Ameisensäure größere Partikel vorliegen und bei geringeren und höheren Ameisensäureanteilen dementsprechend kleinere Partikel. Der Vergleich von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ausgewählter Produkte unter dem Einfluss hoher Ameisensäurekonzentrationen bestätigen diese Einschätzung (s. Anhang, Abbildung 137). Die Partikel aus einer Synthese mit 300 Äquivalenten Ameisensäure weisen eine durchschnittliche Größe von ca. 130–150 nm auf, beim Einsatz von 600 Äquivalenten Ameisensäure nur noch ca. 60–80 nm. Wird der Ameisensäureanteil auf 750 Äquivalente erhöht, so scheint es eine größere Partikelgrößenstreuung zu geben. Anhand der REM-Bilder konnte ein Größenbereich von ca. 60–100 nm ausgemacht werden.

Für die Herstellung von Kompositen wurde die Synthese unter dem Einfluss von 300 Äquivalenten Ameisensäure und dem Zusatz von vier Äquivalenten Wasser ausgewählt. Die erhaltenen Partikel zeigen eine relativ schmale Größenverteilung im Bereich von ca. 130-150 nm, wie den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 38 und der obigen Beschreibung zu entnehmen ist.

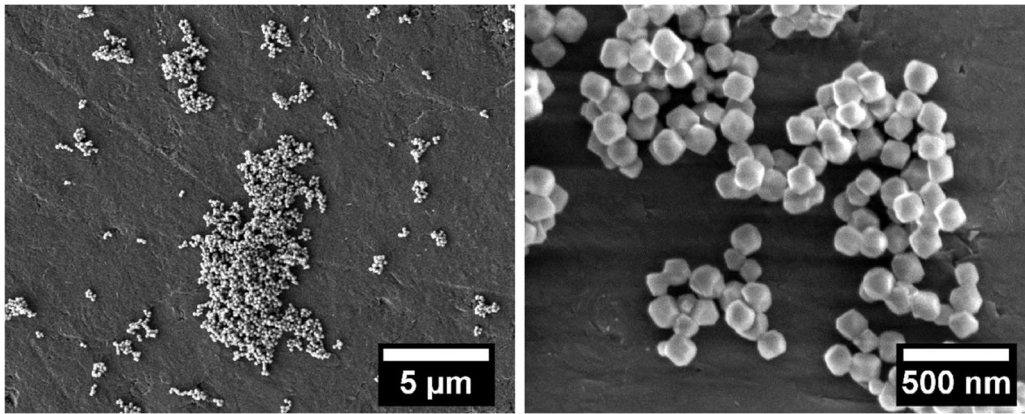


Abbildung 38: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von  $\text{UiO-66-(OH)}_2$  aus einer Synthese unter dem Zusatz von 300 Äquivalenten Ameisensäure und 4 Äquivalenten Wasser (5.000-fache bzw. 50.000-fache Vergrößerung).

#### UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:

Das Derivat  $\text{UiO-66-(CH}_3)_2$  wurde als Endglied der Polaritätsreihe im apolaren Bereich ausgewählt. Das Linkermolekül trägt zwei Methylgruppen, die in *para*-Stellung zueinander angeordnet sind. Der MOF zeigt eine besonders ausgeprägte Adsorption von Kohlenstoffdioxid,<sup>124</sup> was gegebenenfalls auch über Leitfähigkeitsänderungen im Komposit detektiert werden könnte. Deshalb wurde er in die Aufstellung für mögliche Komposite mit aufgenommen.

Zur Kristallisation des UiO-66-Derivats ist ein Modulator notwendig. Der Einsatz von 100 Äquivalenten Ameisensäure führt zu einem phasenreinen Produkt, dessen Röntgenpulverdiffraktogramm mit dem von UiO-66 vergleichbar ist. Geringere Anteile von Ameisensäure führen jedoch zu Mischphasen von UiO-66 und MIL-140A (Abbildung 39).



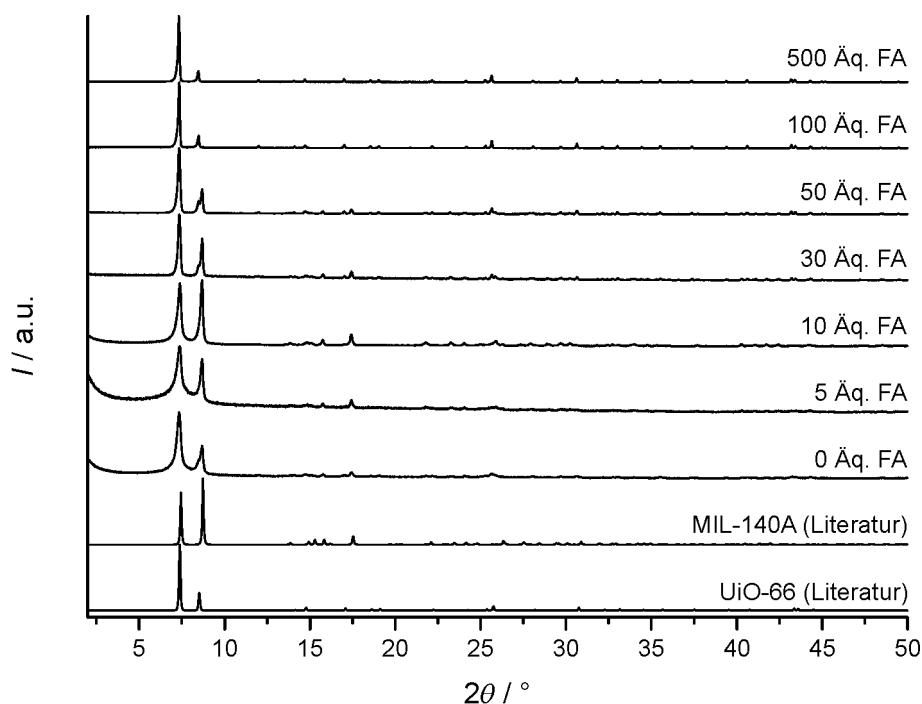


Abbildung 39: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen für  $\text{UiO-66-(CH}_3)_2$  mit variierenden Ameisensäureanteilen in der Syntheselösung (24 h, 120 °C) im Vergleich zu anhand von Strukturdaten aus der Literatur simulierten Diffraktogrammen von  $\text{UiO-66}^{55}$  und  $\text{MIL-140A}^{131}$ .

Zur besseren Erkennbarkeit und Differenzierung der Phasen sind in Abbildung 40 Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter Präzipitate bei größeren Beugungswinkeln einander gegenübergestellt. Dabei zeigt sich, dass ohne den Einsatz von Ameisensäure MIL-140A gebildet wird, allerdings mit einer Verunreinigung, die den Reflexlagen von  $\text{UiO-66}$  zum Teil ähnlich ist. Dies wird vor allem anhand des Reflexes bei ca.  $29^\circ 2\theta$  deutlich. Bei der Verwendung von 10 Äquivalenten Ameisensäure in der Synthese kommt es zu einer gemeinsamen Kristallisation von  $\text{UiO-66}$  und MIL-140A, wobei auch hier die unbekannte Phase mit vorliegt. 100 Äquivalente Ameisensäure führen dann zur phasenreinen Bildung von  $\text{UiO-66-(CH}_3)_2$ . Es ist anzumerken, dass es bei allen Diffraktogrammen zu einer leichten Verschiebung der Literaturreflexlagen zu den gemessenen Reflexlagen kommt. Dies rührt offensichtlich von einer nicht exakten Kalibration des Diffraktometers, da die Reflexmuster den Verbindungen eindeutig zugeordnet werden können.

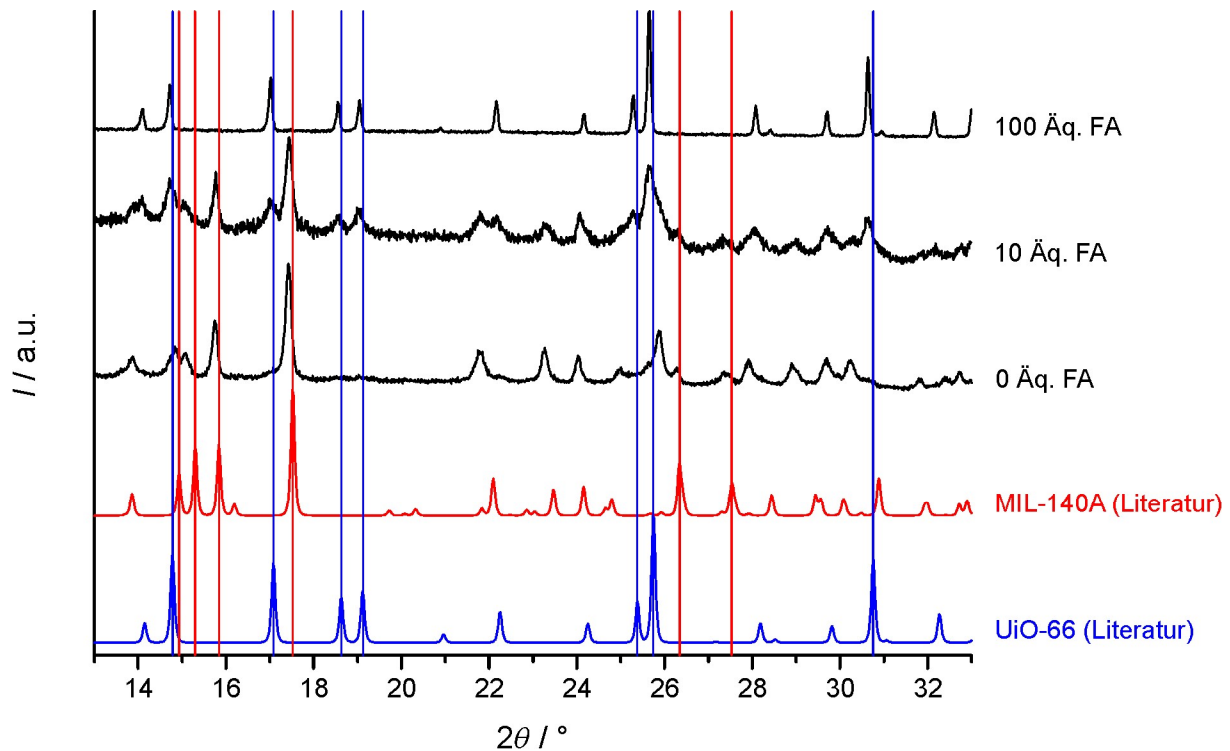


Abbildung 40: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen für  $\text{UiO-66-(CH}_3)_2$  mit variierenden Ameisensäureanteilen in der Syntheselösung (24 h,  $120^\circ\text{C}$ ) im Vergleich zu anhand von Strukturdaten aus der Literatur simulierten Diffraktogrammen und Reflexlagen von  $\text{UiO-66}^{55}$  (blau) und  $\text{MIL-140A}^{131}$  (rot).

Für die Herstellung von Kompositen wurde die Synthese unter dem Einfluss von 100 Äquivalenten Ameisensäure und ohne weiteren Wasserzusatz ausgewählt. Die sich bildenden stark verwachsenen Partikel liegen laut der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen im Größenbereich von ca. 100 nm bis in den Mikrometerbereich. Vornämlich sind ineinander verwachsene Oktaeder zu erkennen – teilweise liegen aber auch plättchenförmige Partikel vor, die ggf. auf kleine vorhandene Anteile an MIL-140A hinweisen können (Abbildung 41, Einkreisung).

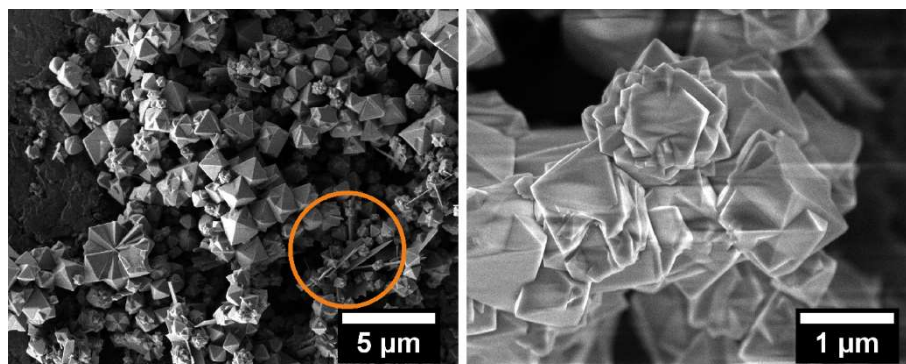


Abbildung 41: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von  $\text{UiO-66-(CH}_3)_2$  aus einer Synthese unter dem Zusatz von 100 Äquivalenten Ameisensäure (5.000-fache bzw. 25.000-fache Vergrößerung, orangene Einkreisung von eher plättchenartigen Partikeln.).

In diesem Kapitel wurden bislang unterschiedlichste UiO-66-Derivate vorgestellt und für den Einsatz in Kompositen durch Synthesezusätze optimiert. In Abbildung 42 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der ausgewählten Verbindungen nach einer Soxhlet-Extraktion mit Ethanol und in Abbildung 43 entsprechende rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der lediglich gewaschenen, aber nicht extrahierten Proben zusammengestellt.

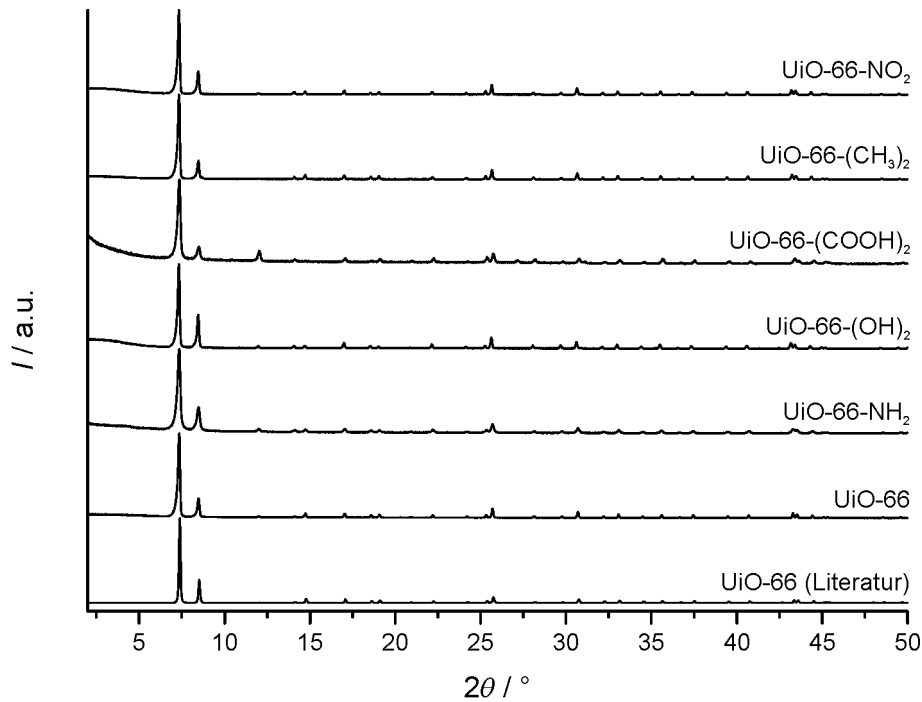


Abbildung 42: Röntgenpulverdiffraktogramme der für weitere Untersuchungen ausgewählten UiO-66-Derivate nach der Soxhlet-Extraktion mit Ethanol im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simulierten Diffraktogramm von UiO-66.<sup>55</sup>

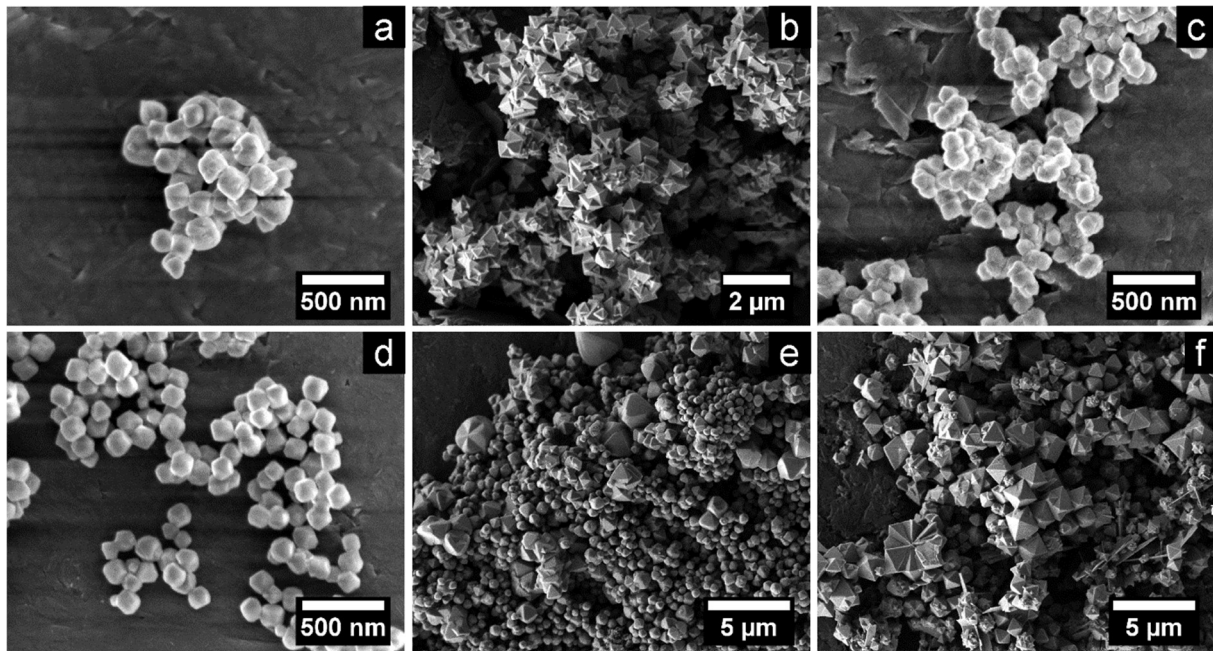


Abbildung 43: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der für weitere Untersuchungen ausgewählten UiO-66-Derivate (a: UiO-66, b: UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>, c: UiO-66-NH<sub>2</sub>, d: UiO-66-(OH)<sub>2</sub>, e: UiO-66-NO<sub>2</sub>, f: UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; e,f: 5.000-fache, b: 10.000-fache, a,c,d: 50.000-fache Vergrößerung).

Zur weiteren Charakterisierung der Verbindungen wurden Stickstoff-Physisorptionsmessungen und thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Da die Größe der Porenräume durch die isotype Kristallstruktur der Derivate und den sehr ähnlichen Längen der Linkermoleküle voreingestellt sind, führen größere Substituenten an den Linkermolekülen auch zu verringerten BET-Oberflächen und Porenvolumina (Abbildung 44, Tabelle 18). Dies wurde auch in unterschiedlichen Veröffentlichungen bereits beschrieben.<sup>7,110</sup> Es ist anzumerken, dass alle Materialien bei 120 °C ausgeheizt wurden und auch noch nach dem Physisorptionsexperiment noch kristallin sind. Lediglich UiO-66-(OH)<sub>2</sub> wurde bei 60 °C ausgeheizt, da es sonst zu einer zumindest partiellen Phasenumwandlung des Materials kommt, wodurch die Ergebnisse der Physisorptionsmessungen nicht mehr vergleichbar wären (siehe Anhang, Abbildung 138). Bei einer Ausheiztemperatur von 60 °C kommt es lediglich zu einer leichten Verbreiterung der Reflexe nach der Physisorptionsmessung, die auf eine beginnende Zersetzung des Materials hindeuten kann. Dieser Umstand wurde jedoch nicht weiter berücksichtigt, da dies die angestrebten Ziele dieser Arbeit nicht unbedingt beeinträchtigt.

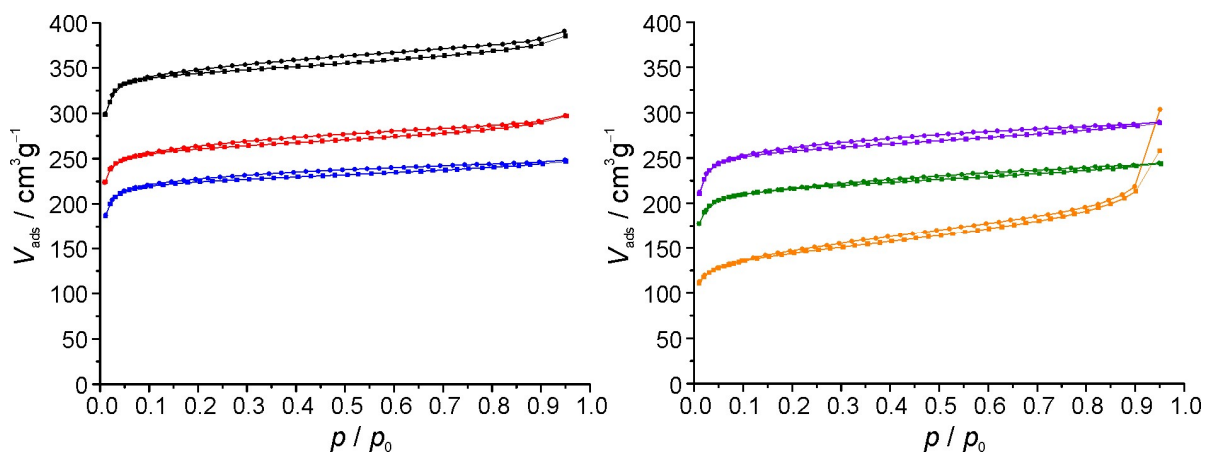


Abbildung 44: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K; Adsorptionsäste: Quadrate; Desorptionsäste: Kreise) von UiO-66 (schwarz), UiO-66-NH<sub>2</sub> (rot), UiO-66-(OH)<sub>2</sub> (blau), UiO-66-NO<sub>2</sub> (violett), UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (grün) und UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> (orange); es werden nur Messpunkte bis  $p/p_0 = 0.95$  dargestellt (Ausheiztemperaturen: 120 °C; UiO-66-(OH)<sub>2</sub>: 60 °C).

Tabelle 18: BET-Oberflächen und Porenvolumina ( $p/p_0 = 0.9$ ) der in Stickstoff-Physisorptionsexperimenten (77 K) untersuchten UiO-66-Derivate.

Material	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
UiO-66	1420	0.58
UiO-66-NH <sub>2</sub>	1060	0.45
UiO-66-(OH) <sub>2</sub>	910	0.38
UiO-66-NO <sub>2</sub>	1040	0.44
UiO-66-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	860	0.37
UiO-66-(COOH) <sub>2</sub>	540	0.33

Anhand der obenstehenden Tabelle ist deutlich zu erkennen, dass größere Substituenten am Linkermolekül zu einer Abnahme der BET-Oberflächen und der Porenvolumina führen. Die Tendenzen konnten auch in anderen Studien belegt werden.<sup>326</sup> Das Verhältnis aus Abnahme der BET-Oberflächen und Porenvolumina ist in den meisten Fällen relativ ähnlich, weshalb dies ein Hinweis darstellt, dass die Gerüststrukturen ähnliche Defektdichten aufweisen. Lediglich das Derivat UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> stellt eine Ausnahme dar. Die BET-Oberfläche ist im Gegensatz zu den anderen Derivaten massiv gesunken, wohingegen es nur zu einer geringen Abnahme des Porenvolumens kommt. Zusätzlich zeigt auch die Physisorptionsisotherme eine stärkere Aufnahme an Stickstoff bei höheren Relativdrücken. Diese Effekte können vermutlich auf Defekte zurückgeführt werden, die auch auf die hohen Ameisensäureanteile in der Syntheselösung zurückgeführt werden könnten. So können größere „Poren“ entstehen, wodurch sich das verhältnismäßig große Porenvolumen bei relativ kleiner BET-Oberfläche erklären ließe. Insgesamt muss bei den ausgewählten Materialien von unterschiedlichen Defektanteilen ausgegangen werden, allein schon da bei den Synthesen mit sich über zwei Größenordnungen erstreckenden Modulatorkonzentrationen gearbeitet wurde. Dabei gilt tendenziell, dass höhere

Modulatorkonzentrationen zu mehr Defekten führen. Hier handelt es sich allgemein um Linkerdefekte. Dies ist auch bereits in einschlägigen Publikationen veröffentlicht worden.<sup>83,91,335</sup>

Die thermogravimetrischen Messungen können zusätzlich Aufschluss darüber geben, ob wirklich hohe Defektkonzentrationen in den Materialien vorliegen. Bei der thermogravimetrischen Untersuchung an einem auf UiO-66-basierenden MOF sind grundsätzlich drei verschiedene Zonen zu unterscheiden. In der ersten Zone kommt es zur Entfernung von Gastmolekülen aus den Poren des Materials. Danach beginnt die Zersetzung organischer Komponenten der Gerüstverbindung und am Ende liegt ein rein anorganischer Rest mit einer über einen größeren Temperaturbereich konstanten Masse vor. Der Bereich der Zersetzung des organischen Teils ist in einigen Fällen in zwei Bereiche zu unterteilen. Bei der Zersetzung des Linkermoleküls wird zunächst der aromatische Ring zerstört, weshalb die Carboxylatgruppen an den IBU zunächst verbleiben und in einem weiteren Schritt Kohlenstoffdioxid freigesetzt wird.<sup>5</sup> In einigen Fällen laufen diese Prozesse allerdings nahezu parallel ab, weshalb in dieser Arbeit nicht eine weitere Stufe unterschieden wird.

In einem Fall mit erhöhtem Defektanteil sollte es deutliche Abweichungen zu den theoretischen Ergebnissen bei einer Koordination von zwölf Linkermolekülen an eine IBU geben. Außerdem kann im Falle von deutlich erhöhten Restmassen davon ausgegangen werden, dass amorphe anorganische Nebenprodukte in den Materialien vorliegen. In Abbildung 45 sind die Massenverlustkurven der UiO-66-Derivate mit den oben angesprochenen Zonen aufgetragen; Tabelle 19 zeigt die Analyse der Massenverlustkurven und Tabelle 20 zeigt eine Gegenüberstellung der theoretischen Massenverluste gegen die tatsächlich beobachteten Massenverluste und auch gegen Massenverluste, die im Hinblick auf die Anwesenheit von Gastmolekülen korrigiert wurden.

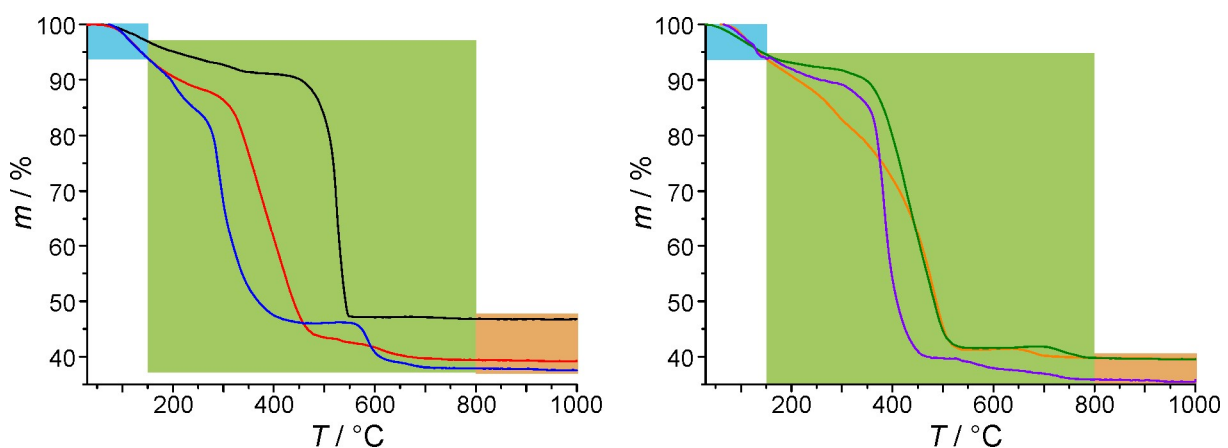


Abbildung 45: Massenverlustkurven von UiO-66 (schwarz), UiO-66-NH<sub>2</sub> (rot), UiO-66-(OH)<sub>2</sub> (blau), UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> (orange), UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (grün), UiO-66-NO<sub>2</sub> (violett); blauer Bereich: Desorption von Gastmolekülen, grüner Bereich: vollständige Zersetzung der organischen Komponenten, orangefarbener Bereich: anorganischer Rest.

Tabelle 19: Analyse der thermogravimetrischen Untersuchungen der UiO-66-Derivate.

	Gastanteil		Linkeranteil		Anorganischer Rest	
	Experiment	Korrigiert	Experiment	Korrigiert	Experiment	Korrigiert
UiO-66	- 3.1 %	-	- 50.2 %	- 51.8 %	46.7 %	48.2 %
UiO-66-NH <sub>2</sub>	- 6.1 %	-	- 54.7 %	- 58.3 %	39.2 %	41.7 %
UiO-66-(OH) <sub>2</sub>	- 6.1 %	-	- 56.4 %	- 60.0 %	37.5 %	40.0 %
UiO-66-(COOH) <sub>2</sub>	- 6.2 %	-	- 54.2 %	- 57.8 %	39.6 %	42.2 %
UiO-66-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 5.5 %	-	- 55.0 %	- 58.2 %	39.5 %	41.8 %
UiO-66-NO <sub>2</sub>	- 6.1 %	-	- 58.4 %	- 62.2 %	35.5 %	37.8 %

Tabelle 20: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den thermogravimetrischen Untersuchungen der UiO-66-Derivate mit theoretischen Daten.

	Experimentelle Werte (Gast-korrigiert)		Theoretische Werte	
	Linkeranteil	Anorganischer Rest	Linkeranteil	Anorganischer Rest
UiO-66	51.8 %	48.2 %	55.6 %	44.4 %
UiO-66-NH <sub>2</sub>	58.3 %	41.7 %	57.9 %	42.1 %
UiO-66-(OH) <sub>2</sub>	60.0 %	40.0 %	60.2 %	39.8 %
UiO-66-(COOH) <sub>2</sub>	57.8 %	42.2 %	66.3 %	33.7 %
UiO-66-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	58.2 %	41.8 %	59.7 %	40.3 %
UiO-66-NO <sub>2</sub>	62.2 %	37.8 %	61.8 %	38.2 %

Es zeigt sich, dass es nur bei UiO-66 und UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> zu nennenswerten Abweichungen zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten kommt. Die theoretischen Werte wurden auf Basis der Molmassen der Gerüststrukturen (s. Anhang, Tabelle 31) unter Annahme von Zirconium(IV)-oxid als anorganischem Rest nach den Messungen berechnet. Als Übergangspunkt zwischen der Gastdesorption und den eigentlichen Zersetzungsprozessen des MOFs wurden einheitlich 150 °C ausgewählt. Die thermogravimetrische Analyse ist aufgrund des Aufheizens ein dynamischer Prozess, weshalb es bei der Siedetemperatur eines Gastes noch nicht zu einer vollständigen Austreibung gekommen sein wird. Zusätzlich erhöhen Wirt-Gast-Wechselwirkungen die notwendige Temperatur. Aus diesem Grund wurde die Temperatur von 150 °C gewählt, da bei dieser Temperatur angenommen werden kann, dass die wahrscheinlichsten Gastmoleküle Wasser und Ethanol nahezu vollständig desorbiert worden sind. Diese Auswahl wird ein nicht zu verachtendes Fehlerpotential darstellen, da es bei nahezu allen untersuchten Materialien bei dieser Temperatur schon zu einem stetigen Massenverlust ohne eine klare Abgrenzung zwischen der Gastdesorption und beginnender Zerstörung der

Gerüststruktur kommt. Aufgrund der besonders hohen Abweichung bei UiO-66 und UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>, kann aber trotzdem auf Basis der deutlich zu großen Restmassen auf ein Vorliegen von einer anorganischen amorphen Nebenphase, z. B. amorphes Zirconiumdioxid, geschlossen werden. Anhand der Kurvenverläufe können zusätzlich noch Aussagen über die Stabilitäten der Derivate zueinander getroffen werden. UiO-66 stellt das stabilste Derivat dar, gefolgt von den Dimethyl-, Nitro- und Amino-funktionalisierten Derivaten. Die mit Hydroxyl- und Carboxylatgruppen ausgestatteten Derivate zeigen die geringsten thermischen Stabilitäten. Es muss aber an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass es sich hierbei nur um auf thermogravimetrischen Messungen basierende Daten handelt. Eine mögliche Amorphisierung der Gerüststruktur muss nicht zwangsläufig mit einem Massenverlust einhergehen; eine genaue Analyse dieser Prozesse soll aber nicht Gegenstand dieser Arbeit sein.

Insgesamt kann aus den Daten dieses Kapitels geschlossen werden, dass keines der vorgestellten Derivate aufgrund von z. B. besonders großen Anteilen von Nebenphasen oder fehlender Porosität für die Synthese von Kompositen ausscheidet. Aus diesem Grund wurden die Synthesen für die Derivate nicht weiter optimiert und in dieser Form für die Synthese von Kompositen eingesetzt.

### 5.1.2 Darstellung von Zr-*fum*-, Zr-*bzpd*- und Zr-*cal*-MOFs

Neben den im vorherigen Abschnitt behandelten UiO-66-Derivaten wurden weitere Zirconium-basierte MOFs für die weiterführenden Untersuchungen in dieser Arbeit herangezogen. Dazu wurde sich Vorschriften aus der Literatur bedient, die nur unwesentlich angepasst wurden. Die Kristallisation der reinen MOFs dient zur Synthese von Referenzmaterialien sowie zur Übertragung der Syntheseparameter auf die Präparation von Kompositen. Im Speziellen handelt es sich dabei um den Zr-*fumarat*-MOF (Zr-*fum*-MOF),<sup>6</sup> den Zr-*bzpd*-MOF (Zr-*bzpd*-MOF)<sup>24</sup> und den Zr-*calix*[4]*aren*-MOF (Zr-*cal*-MOF).<sup>25</sup> Mit diesen Verbindungen ist eine breite Auswahl von Zr-basierten MOFs mit stark variierenden Strukturen und Eigenschaften gegeben. Der Zr-*fum*-MOF hat eine dem UiO-66 ähnliche, aber doch leicht abweichende Struktur und ist als kleinporiger MOF vor allen Dingen für die Gastrennung<sup>336</sup> und das *Water Harvesting*<sup>126</sup> interessant. Beim Zr-*bzpd*-MOF handelt es sich um eine zweidimensionale Gerüststruktur, die bereits eine geringe intrinsische Leitfähigkeit<sup>157</sup> aufweist und sich vorteilhaft postsynthetisch modifizieren lässt. Der Zr-*cal*-MOF zeigt ein komplexes Porensystem, das als hochselektives Sensormaterial für Stickstoffdioxid beschrieben wurde.

#### Zr-*fum*-MOF:

In der zur Kristallisation des Zr-*fum*-MOF verwendeten Vorschrift wird angegeben, dass ein Zusatz eines Modulators notwendig ist, dass jedoch im Falle von Ameisensäure schon sehr geringe Mengen ausreichen.<sup>6</sup> Aus diesem Grund wurden für erste Experimente lediglich 3 Äquivalente Ameisensäure eingesetzt. Bei den hier durchgeführten Versuchen zeigte sich jedoch, dass diese Stoffmenge nicht zur Bildung eines hochkristallinen Materials ausreicht (siehe Anhang, Abbildung 139), wodurch



unterstrichen wird, dass es sich bei den Synthesen von MOFs um hochkomplexe Systeme handelt, bei denen z. B. auch die Qualität der verwendeten Chemikalien und auch die individuelle Handhabung nicht zu unterschätzende Rollen spielen. Zur Sicherstellung einer reproduzierbaren Kristallisation wurden aus diesem Grund 30 Äquivalente Ameisensäure eingesetzt, wodurch kristalline Produkte auch bei deutlich reduzierten Synthesenzeiten und unter Rühren erhalten werden konnten (Abbildung 46).

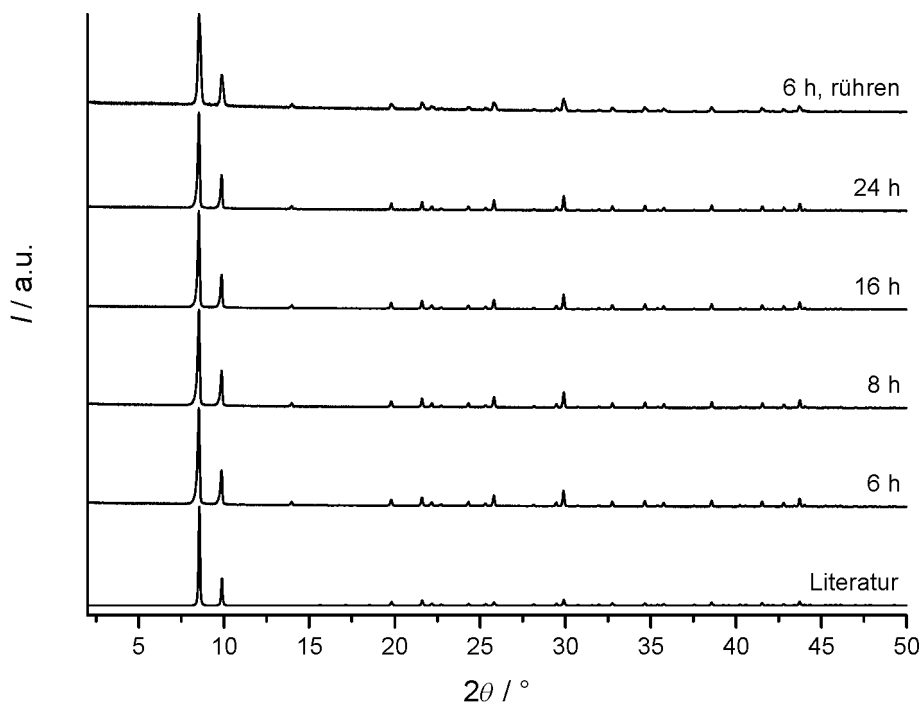


Abbildung 46: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen zur Darstellung des *Zr-fum*-MOFs unter der Zuhilfenahme von 30 Äquivalenten Ameisensäure nach unterschiedlichen Reaktionszeiten sowie von einem Produkt aus einer für 6 Stunden gerührten Synthese (Reaktionstemperaturen: 120 °C) im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm.<sup>6</sup>

Dabei ist zu beachten, dass bei den deutlich verkürzten Reaktionszeiten trotz der hochkristallinen Materialien keine vollständige Kristallisation abläuft. Im Falle von UiO-66 liegt nach 6 Stunden Reaktionszeit vergleichbar viel Festkörper vor wie hier erst nach 24 Stunden Kristallisationszeit; im Falle des *Zr-fum*-MOFs beträgt die Ausbeute bei der vorgestellten Synthese nur etwa 45 %.

Aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des unter Rühren und nach einer Kristallisationszeit von 6 Stunden erhaltenen Produktes geht hervor, dass es sich um agglomerierte Partikel im Größenbereich von ca. 300-400 nm ohne besonders hervorstechende Morphologie handelt (Abbildung 47).

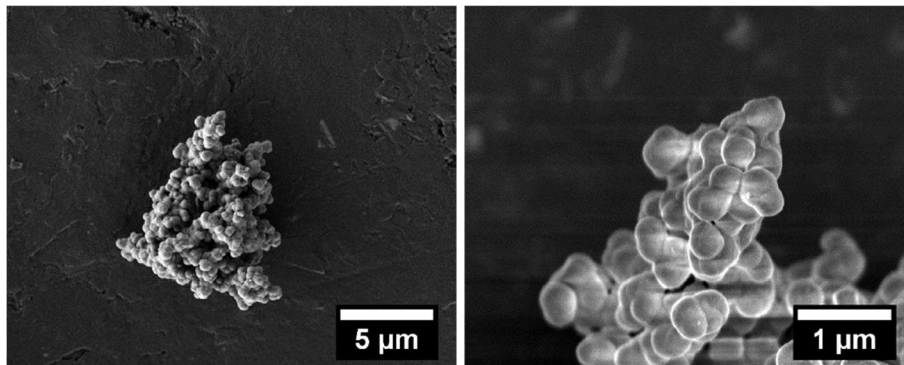


Abbildung 47: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des *Zr-fum*-MOFs aus einer gerührten Synthese unter dem Einsatz von 30 Äquivalenten Ameisensäure (6 h, 120 °C).

Diese Partikel zeigen eine BET-Oberfläche von  $790 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und ein Porenvolumen von  $0.525 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Wird diese Synthese klassisch für 24 Stunden im Umluftofen durchgeführt, so wird ein Material mit einer BET-Oberfläche von nur  $675 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und einem Porenvolumen von  $0.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  erhalten. Die Abweichungen sind mutmaßlich darauf zurückzuführen, dass durch die kürzere Reaktionsdauer und den Rührprozess kleinere, defektreichere Partikel erhalten werden als bei der Vergleichskristallisation. Dies wird auch an der sich einstellenden Hysterese der Stickstoff-Physisorptionsisothermen in Abbildung 48 deutlich.

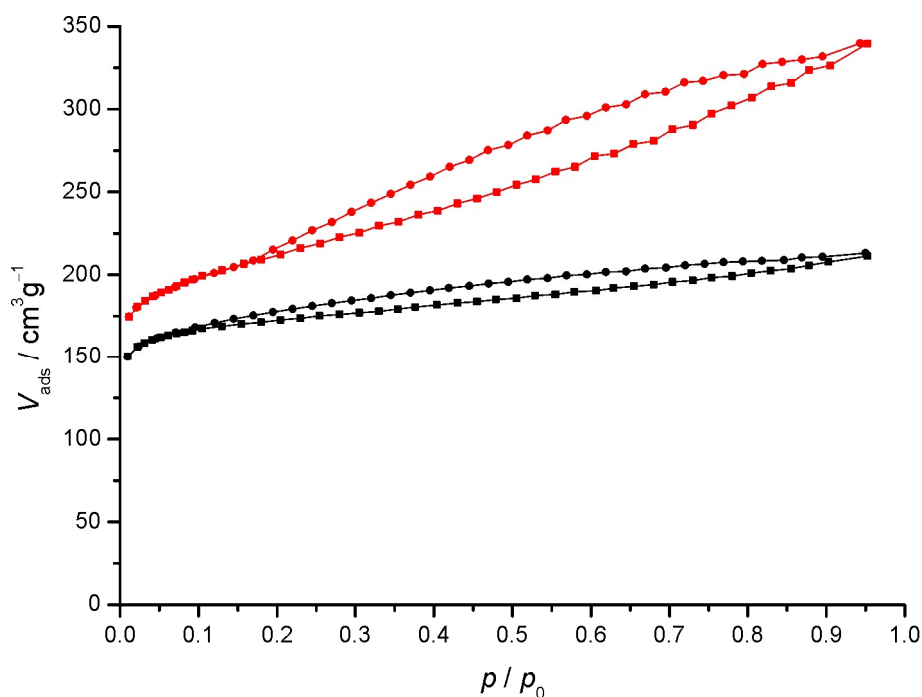


Abbildung 48: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) des *Zr-fum*-MOFs aus einer 24-stündigen Synthese im Umluftofen (schwarz) und einer 6-stündigen gerührten Synthese (rot) unter dem Einfluss von je 30 Äquivalenten Ameisensäure; Reaktionstemperaturen: 120 °C, Adsorptionsäste: Quadrate, Desorptionsäste: Kreise.

Zr-*bzpd*c-MOF:

Der zweidimensionale *Zr-bzpd*c-MOF wird regulär unter Zuhilfenahme von 100–200 Äquivalenten Ameisensäure als Modulator bei 120 °C bei Synthesedauern von mindestens 24 h kristallisiert.<sup>24</sup> Für diese Arbeit wurde diese Synthese beispielhaft unter Einfluss von 100 bzw. 150 Äquivalenten Ameisensäure reproduziert. Zusätzlich wurde der Einfluss des Rührens während der Synthese als auch eine Verringerung der Synthesezeit untersucht. Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen, dass bei der Verwendung von 150 Äquivalenten Ameisensäure nach 24 Stunden auch unter Rühren ein kristallines Produkt erhalten wird. Zusätzlich zeigt sich, dass die Reaktionszeit auch auf 6 Stunden herabgesetzt werden kann. Im Falle der Modulation mit 100 Äquivalenten Ameisensäure konnten hingegen nach sechs als auch nach 24 Stunden nur teilkristalline Substanzen geborgen werden (Abbildung 49).

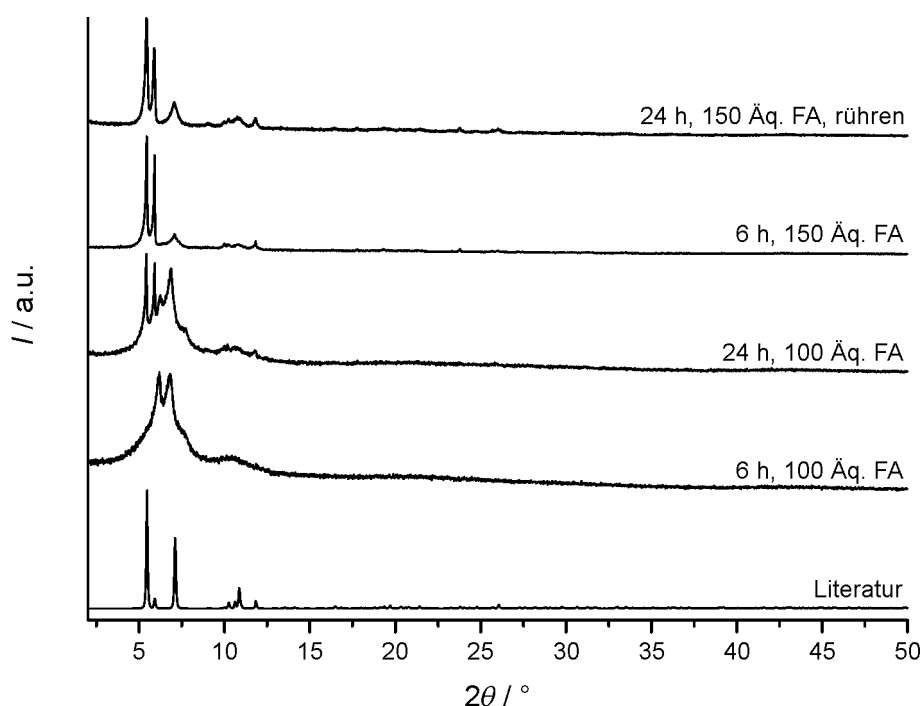


Abbildung 49: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus verschiedenen Synthesen zur Darstellung des *Zr-bzpd*c-MOFs im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm.<sup>24</sup>

Die Ergebnisse stimmen nicht vollständig mit den Ergebnissen der zitierten Literaturstelle überein. Dies kann ähnlich wie im Fall des *Zr-fum*-MOFs auf leicht abweichenden Chemikalienqualitäten wie z. B. unterschiedlichen Wassergehalten in der Ameisensäure basieren. Zusätzlich treten zum Teil deutliche Abweichungen der Reflexintensitäten zu dem simulierten Diffraktogramm auf. Dies ist aufgrund der Kristallstruktur und der damit verbundenen Morphologie der Kristalle gegeben. Da das Produkt aus der Synthese unter dem Einfluss von 150 Äquivalenten Ameisensäure den Ergebnissen aus der Quelle am nächsten steht, wurden an diesem Material weitere Untersuchungen angestellt. So zeigen die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen auch Kristallplättchen mit der beschriebenen rautenartigen Morphologie (Abbildung 50).

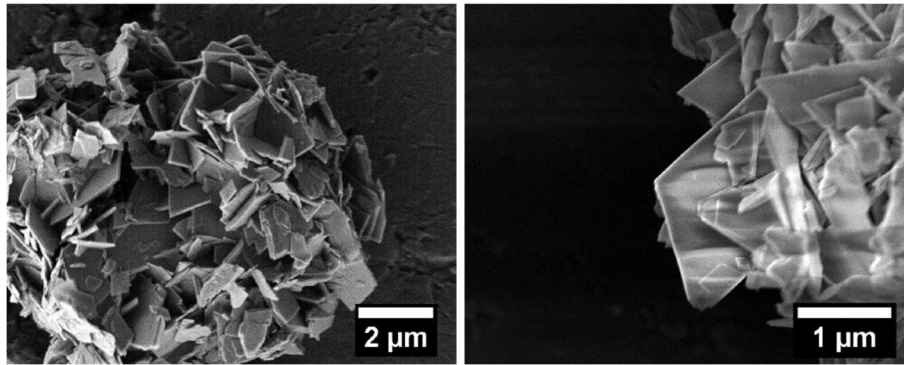


Abbildung 50: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Zr-*bzpac*-MOFs aus einer 24-stündigen gerührten Synthese unter dem Einfluss von 150 Äquivalenten Ameisensäure (10.000- bzw. 25.000-fache Vergrößerung).

Es ist aber hervorzuheben, dass kaum isolierte komplett intakte Plättchen vorliegen, sondern eher stark verwachsene und solche mit gestörter plättchenartiger Morphologie. Diese Abweichungen zu den publizierten Ergebnissen können mit dem Rühren erklärt werden. Es handelt sich dennoch um ein poröses Material (Abbildung 51).

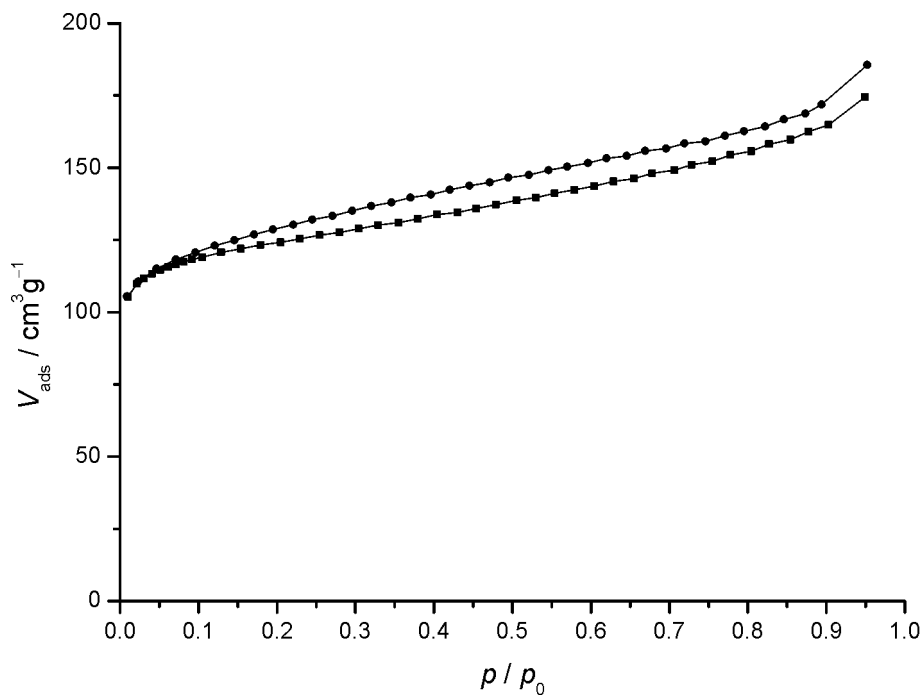


Abbildung 51: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) des Zr-*bzpac*-MOFs aus einer 24-stündigen gerührten Synthese unter dem Einfluss von 150 Äquivalenten Ameisensäure (Adsorptionsast: Quadrate; Desorptionsast: Kreise).

Aus der Adsorptionsisotherme ergibt sich eine BET-Oberfläche von  $480 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und ein Porenvolumen bei  $p / p_0 = 0.9$  von  $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Dies liegt etwas unterhalb der publizierten Werte ( $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und  $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>24</sup>, wobei für deren Ermittlung Argon als Adsorptiv eingesetzt wurde. Zusätzlich zeigt das in dieser Arbeit synthetisierte Produkt eine etwas ausgeprägtere Hysterese zwischen dem Adsorptions-

und dem Desorptionszweig. Dieses Verhalten kann auch durch eine erhöhte Defektrate und die Verwachsungen der Plättchen durch das Rühren während der Synthese erklärt werden.

#### Zr-cal-MOF:

Der Zr-cal-MOF beinhaltet ein Calixaren-basiertes Linkermolekül und eignet sich für den photochemischen Nachweis von Stickstoffdioxid.<sup>25</sup> Da die Nachweisreaktion offenbar mit einer Charge-Transfer-Wechselwirkung einhergeht, ist es naheliegend, auch diesen MOF mit einer elektrischen Leitfähigkeit auszustatten, um so gegebenenfalls einen elektrochemischen Sensor konstruieren zu können. Die Synthese dieses MOFs erfolgt in einer modulierten Synthese, in welcher sowohl Ameisen-, Essig- als auch Propionsäure eingesetzt werden kann.<sup>25</sup> Da das Linkermolekül nicht kommerziell erhältlich ist, wurde es für die Vergleichbarkeit der Experimente direkt von einem Syntheseansatz des Linkers der Originalpublikation entnommen. Wegen der geringeren Verfügbarkeit des Linkermoleküls beschäftigt sich dieses Kapitel nur kurz mit der Kristallisation des reinen MOFs, der Fokus liegt auf der späteren Präparation der Komposite. Zusätzlich wurde für den sparsamen Umgang mit dem Linkermolekül, aber auch im Hinblick auf die später notwendige gleichzeitige Dispergierbarkeit der CNTs, die Konzentration der Edukte durch die Erhöhung des Lösungsmittelanteils verringert. Aus einer Essigsäure-modulierten 24-stündigen gerührten Synthese in 2000 Äquivalenten DMF geht Zr-cal-MOF hervor, das noch durch eine Fremdphase verunreinigt ist (Abbildung 52).

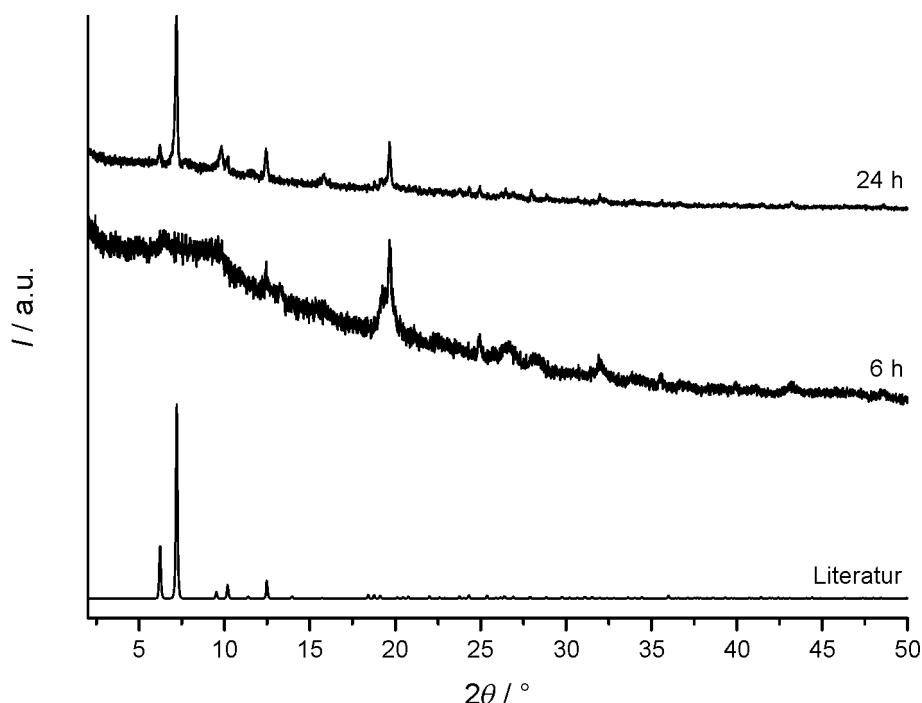


Abbildung 52: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus gerührten Synthesen zur Darstellung des Zr-cal-MOFs unter dem Einfluss von 500 Äquivalenten Essigsäure in 2000 Äquivalenten DMF nach unterschiedlichen Synthesenzeiten im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm.<sup>25</sup>

Bei dieser Fremdphase, dessen charakteristische Reflexe besonders bei Beugungswinkeln von ungefähr  $20^\circ 2\theta$  auftreten, handelt es sich mutmaßlich um umkristallisierten Linker. Trotz dieser Verunreinigung wurde diese Synthesemethode zur Präparation der Composite verwendet. In diesem Fall kann möglicherweise ein Anstieg des Umsatzes und die Bildung eines reineren Produktes in Folge der Hinzugabe des Kohlenstoffmaterials studiert werden. Zusätzlich zeigt sich, dass nach einer Synthesezeit von 6 Stunden kein als kristallin zu bezeichnender MOF vorliegt.

Da in diesen Experimenten der MOF nicht phasenrein kristallisiert wurde, wurden keine weiteren Untersuchungen an der reinen Gerüstverbindung durchgeführt.

## 5.2 Darstellung von Zr-MOFs mit Bernsteinsäure als Linkermolekül

Dieses Kapitel behandelt die Synthese von Zirconium-basierten MOFs mit Bernsteinsäure als Linkermolekül. Die Grundlage für diese Untersuchungen basiert auf der Frage, ob kristalline Zirconium-MOFs mit einem so kurzen und gleichzeitig aufgrund des gesättigten Charakters flexiblen Linkermolekül synthetisierbar sind. Die Verwandtschaft zu der Terephthalsäure im UiO-66 und der Fumarsäure im *Zr-fumarat*-MOF ist schon aufgrund der kurzen Linkerlänge gegeben. Jene Gerüstverbindungen sind relativ einfach, im Falle von UiO-66 sogar ohne Modulatoreinsatz, kristallisierbar.<sup>5,6,21,61</sup> Ein möglicher *Zr-succinat*-MOF ist dahingehend interessant, dass relativ kleine Poren entstehen sollten, die gleichzeitig mit dem apolaren Charakter des Linkermoleküls und dem polaren Charakter einer IBU ausgestattet sind. Gleichzeitig kann eine hohe Flexibilität aufgrund der  $sp^3$ -hybridisierten Linkermoleküle erwartet werden. So könnten z. B. besonders apolare Moleküle physisorbiert werden und in entsprechend leitfähigen Kompositen auch durch eine Leitfähigkeitsänderung des Materials nachgewiesen werden. Zusätzlich wäre es denkbar, dass sich die Linkerflexibilität bzw. -beweglichkeit thermisch beeinflussen lässt, so dass beispielsweise bei erhöhten Temperaturen Gastmoleküle eingelagert werden, die bei einer späteren Abkühlung des Materials aber nicht spontan freigesetzt werden.

Das Kapitel ist grundsätzlich in zwei Abschnitte aufgeteilt, die sich im verwendeten Lösungsmittel unterscheiden, Wasser oder DMF. Im ersten Teil des Kapitels wird das Lösungsmittel Wasser als kostengünstige und umweltfreundliche Alternative zum für MOF-Synthesen klassischen Lösungsmittel DMF genutzt. Ähnliche Arbeiten hierzu wurden zeitgleich von Wahiduzzaman und Mitarbeitern aus der Gruppe um G. Maurin durchgeführt,<sup>26</sup> sodass es zu einer Doppelung einiger in dieser Arbeit vorgestellten Resultaten mit den Ergebnissen jener Arbeitsgruppe kommt. Im zweiten Teil werden DMF-basierte Synthesen auf Basis der Masterarbeit von Tanja Heemeier vorgestellt;<sup>337</sup> in dieser Arbeit wurden erstmalig kristalline *Zr-succinat*-MOFs aus DMF-haltigen Lösungen dargestellt. Charakteristisch für diese Synthesen war vor allem der Umstand, dass es nur bei sehr hohen Anteilen des Modulators Ameisensäure zur Bildung eines kristallinen Präzipitats kommt. Ein größerer Teil des

Kapitels widmet sich deshalb mithilfe von kernresonanzspektroskopischen Methoden dem Versuch, eine Erklärung für die vermutlich recht kleinen Synthesefenster zu finden. Dazu wurden einige ausgewählte Synthesen in kleinerem Maßstab mit 1,4-<sup>13</sup>C-markierter Bernsteinsäure in DMF-d<sub>7</sub> durchgeführt; die Syntheselösungen wurden intensiv NMR-spektroskopisch untersucht.

### 5.2.1 Synthesen in wässrigen Lösungen

Die Gruppe um Maurin konnte im Jahr 2018, wie bereits im allgemeinen Teil dieser Arbeit dargelegt, zwei Zirconium-basierte MOFs mit Bernsteinsäure als Linkermolekül (MIP-203 und MIP-204) aus Syntheselösungen mit Ameisensäure als Lösungsmittel präsentieren.<sup>26</sup> Die engen Porensysteme dieser MOFs aus mit Ameisensäure modulierten Synthesen sind für Stickstoff nicht zugänglich, jedoch für Kohlenstoffdioxid. Somit ist dieser MOF mindestens für Membransysteme zur Trennung kleiner gasförmiger Moleküle interessant. Zur Eingrenzung der Synthesefenster für die unterschiedlichen Phasen wurden für diese Dissertation neben dem Einsatz von Ameisensäure auch Benzoesäure und Essigsäure als Synthesezusätze verwendet. Darüber hinaus wurde der pH-Wert von ohne den Zusatz eines Modulators hergestellten Syntheselösungen gezielt durch die Verwendung unterschiedlicher Stoffmengenäquivalente an Salzsäure und Natriumhydroxid eingestellt.

In der Publikation von Maurin und Mitarbeitern werden die beiden Verbindungen MIP-203 und MIP-204 mit ihren Strukturen präsentiert, jedoch ohne weiterführende kristallographische Daten.<sup>26</sup> Aus den gegebenen Daten wurden von Malte Schäfer aus unserem Arbeitskreis Strukturmodelle erstellt, aus denen theoretische Diffraktogramme zum Vergleich mit den in dieser Arbeit erbrachten experimentellen Ergebnisse generiert wurden. Diese sind in der nachfolgenden Abbildung 53 dargestellt.

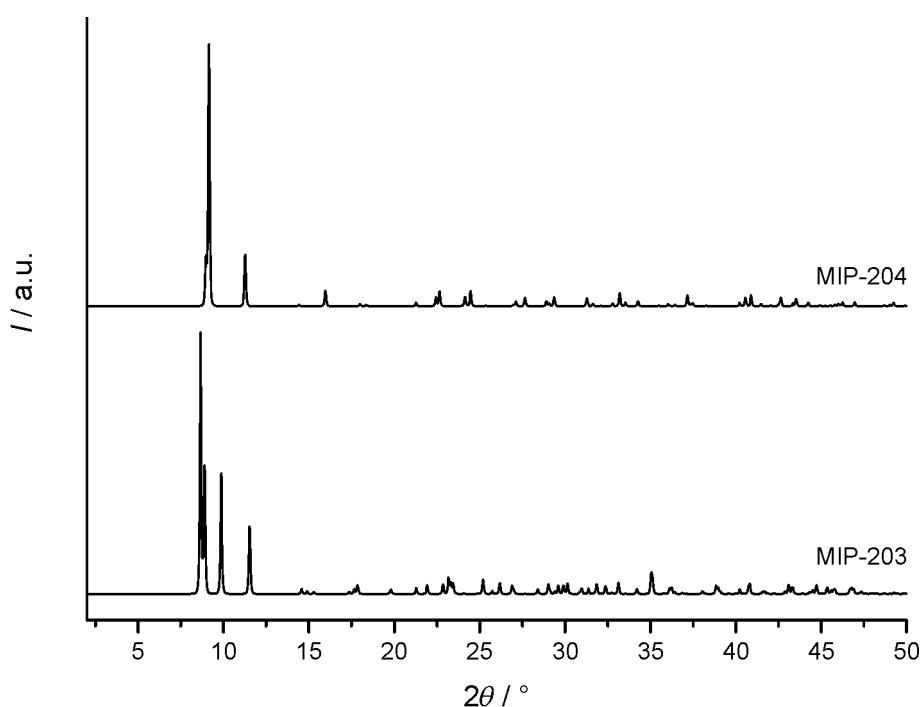


Abbildung 53: Anhand von Literaturdaten simulierte Röntgenpulverdiffraktogramme von MIP-203 und MIP-204.<sup>26</sup>

Prinzipiell wurde in der Arbeit aus der Gruppe von Maurin zur Synthese der Verbindungen lediglich Zirconiumtetrachlorid in unterschiedlichen Mengen mit einer gleichbleibenden Menge Bernsteinsäure in einem konstanten Volumen Ameisensäure gelöst. Nach der solvothermalen Kristallisation wurden so MIP-203 und MIP-204 erhalten.<sup>26</sup> In den Experimenten zu der vorliegenden Arbeit wurde hingegen in Wasser als Lösungsmittel gearbeitet und entsprechende Mengen an Modulatoren zugegeben. Aus diesem Grunde wird eine Kristallisation des MIP-203 nur in einer Ameisensäure-modulierten Synthese stattfinden, da Formiat-Anionen in der Struktur vorhanden sind. MIP-204 kann hingegen auch, rein theoretisch, ohne oder unter dem Einfluss anderer Modulatoren erhalten werden.

Im ersten Schritt wird der Einfluss des pH-Wertes der Syntheselösung durch den Zusatz von Salzsäure untersucht. Nach 24 Stunden Reaktionszeit ergeben Röntgenbeugungsexperimente folgende ausgewählte Diffraktogramme (Abbildung 54).

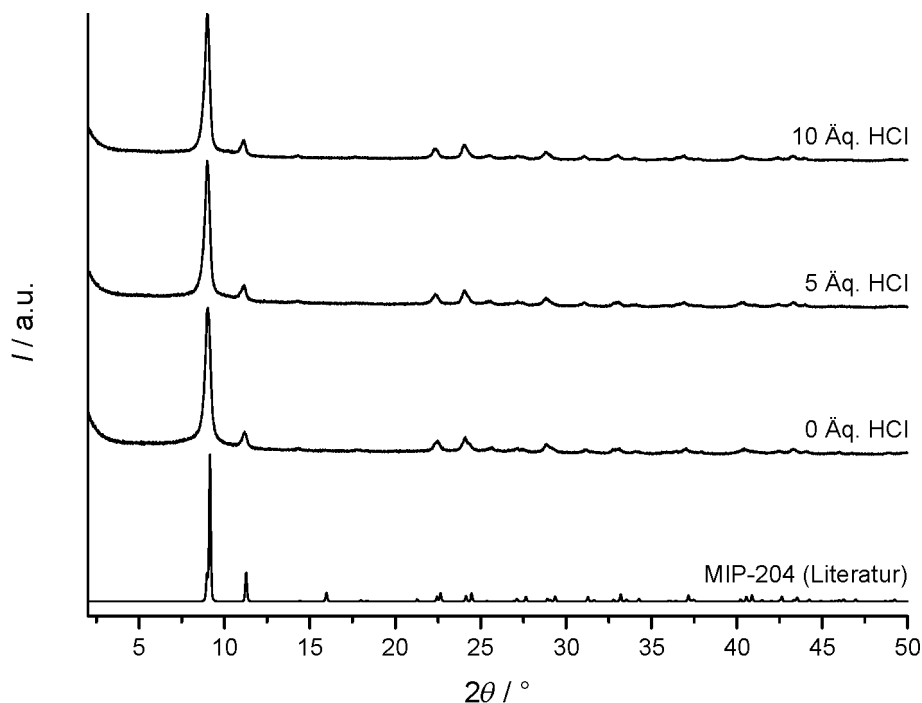


Abbildung 54: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen zur Darstellung von MIP-204 unter Zusatz von Salzsäure nach 24 Stunden Kristallisationszeit bei  $120^\circ\text{C}$  im Vergleich zu einem anhand von Literaturdaten simulierten Diffraktogramm von MIP-204.<sup>26</sup>

Es zeigt sich, dass MIP-204 auch in Wasser ohne den Einfluss einer organischen Monocarbonsäure (Modulator) kristallisierbar ist. Geringe Zusätze an Salzsäure bewirken bei einer Reaktionszeit von 24 Stunden keine deutlichen Änderungen in der Kristallinität der Präzipitate. Es ergeben sich relativ breite Reflexe und ein deutlicher Primärstrahlabbau, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass kristalline Domänen im Nanometerbereich vorliegen. Wird diese Syntheserieihe für eine Reaktionszeit von 7 Tagen durchgeführt, so kommt es bei allen untersuchten Salzsäure-Konzentrationen zu einer Verkleinerung der Reflexbreiten (Abbildung 55).



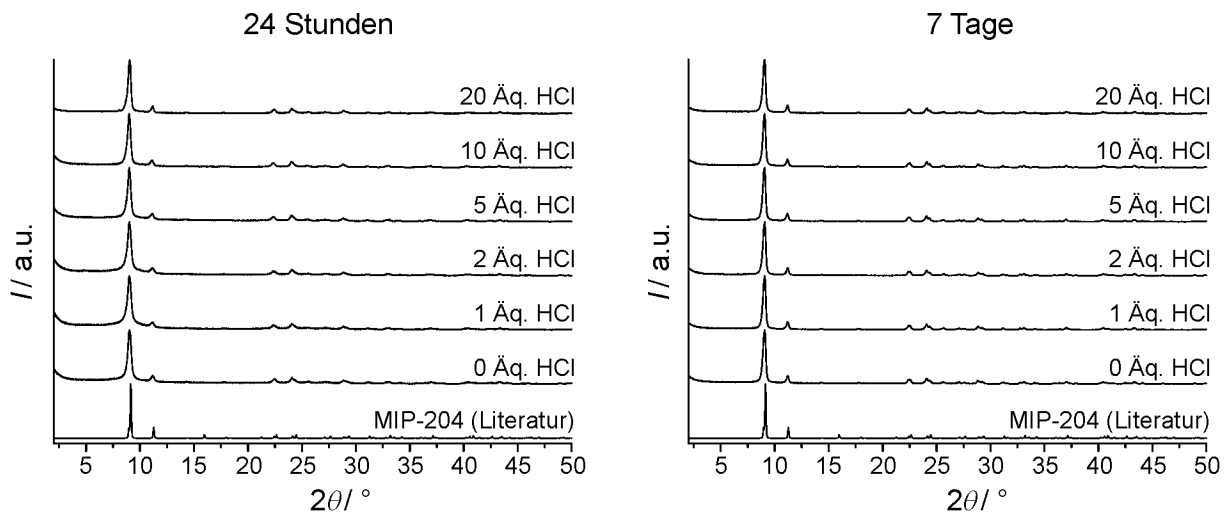


Abbildung 55: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen zur Darstellung von MIP-204 unter Zusatz von Salzsäure nach 24 Stunden (links) und 7 Tagen (rechts) Kristallisationszeit im Vergleich zu einem anhand von Literaturdaten simulierten Diffraktogramm von MIP-204.<sup>26</sup>

Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen, dass der Anteil an Salzsäure in der Reaktionslösung keinen nennenswerten Einfluss auf die Kristallinität des Produktes nimmt; lediglich bei dem Produkt nach einer 24-stündigen Synthese unter dem Einfluss von 20 Äquivalenten Salzsäure sind etwas schmalere Reflexe und ein geringerer Primärstrahlabbau zu erkennen. Es ist aber eindeutig, dass verlängerte Kristallisationszeiten zu schmalen Reflexbreiten und damit zu größeren kristallinen Domänen führen. Dies kann als ein typischer Fall der Ostwald-Reifung aufgefasst werden. Eine Synthese im basischen Milieu ist nicht möglich. Bereits geringe Stoffmengenäquivalente Natriumhydroxid führen zur Bildung von nur noch teilkristallinen oder amorphen Produkten (siehe Anhang, Abbildung 140).

Bei der Durchführung der Synthesen ist auffällig, dass es bereits nach wenigen Minuten zur Bildung eines Präzipitats kommt. Solch schnelle Reaktionszeiten können interessant für die Präparation von Kompositen sein, jedoch muss sichergestellt werden, dass es sich dabei bereits um die Gerüstverbindung und nicht nur um eine mögliche amorphe Vorstufe handelt. Aus diesem Grund wurde beispielhaft die Synthese mit dem Zusatz von 5 Äquivalenten Salzsäure nach unterschiedlichen Zeiten beendet und die Produkte wurden röntgenographisch untersucht (Abbildung 56).

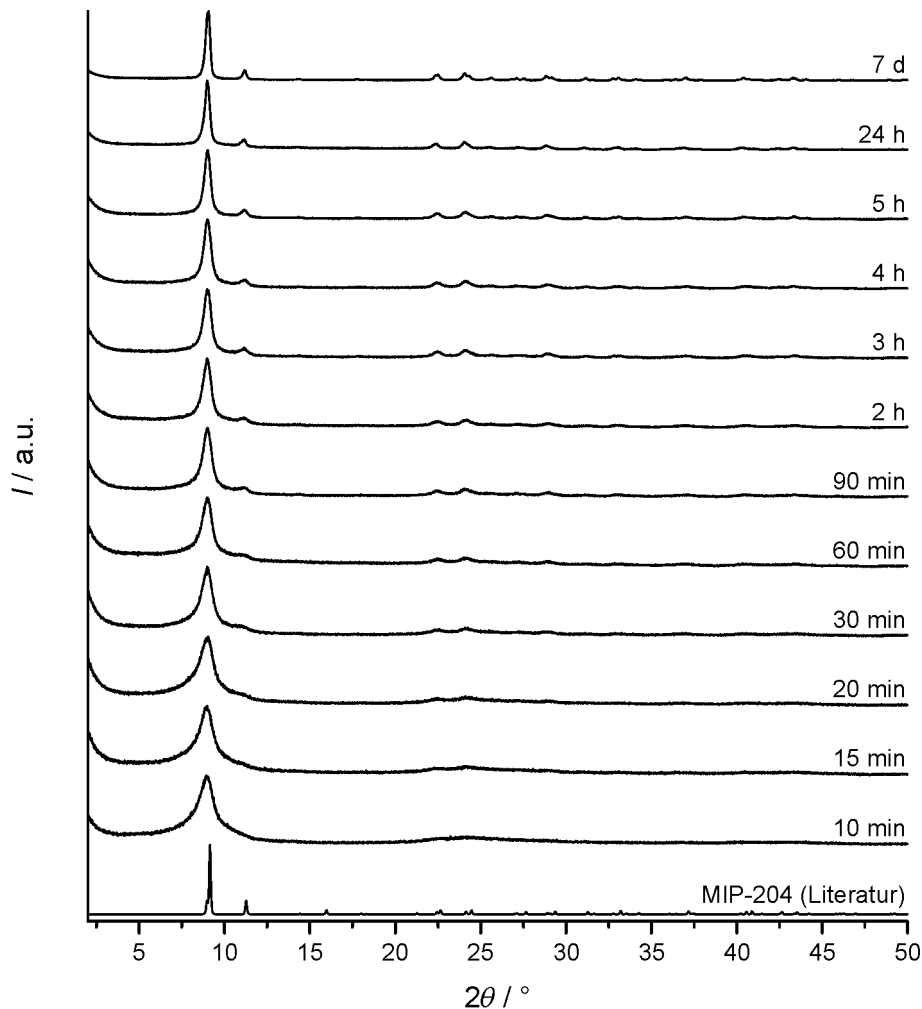


Abbildung 56: Röntgenpulverdiffraktogramme von MIP-204 aus Synthesen unter dem Zusatz von 5 Äquivalenten Salzsäure nach unterschiedlichen Reaktionszeiten im Vergleich zu einem anhand von Literaturdaten simulierten Diffraktogramm.<sup>26</sup>

Es kann anhand der Diffraktogramme gezeigt werden, dass bereits nach einigen zehn Minuten Reaktionszeit MIP-204 vorliegt. Die Reflexe sind bei den Produkten nach sehr geringen Kristallisationszeiten so breit, dass sie ineinander übergehen. Nach 5 Minuten Reaktionszeit kann nur eine so geringe Menge Präzipitat geborgen werden, dass dies nicht für ein Röntgenpulverdiffraktogramm ausreicht; hierbei ist mit einzubeziehen, dass für die Erwärmung des Reaktionsgemisches schon einige Minuten nötig sind. Wird von einer quantitativen Kristallisation nach 7 Tagen ausgegangen, so liegen bereits nach 10 Minuten Reaktionszeit 80 % Ausbeute vor. Eine in etwa quantitative Ausbeute wird bereits nach 20 Minuten erreicht. Es kann somit für die Präparation von Kompositen davon ausgegangen werden, dass eine vereinfachte Synthese ohne den Einsatz eines Modulators möglich ist und mit für MOF-Synthesen vergleichsweise geringen Reaktionszeiten gerechnet werden kann.

Werden die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Partikeln aus einer einstündigen Synthese mit denen aus einer 24-stündigen Synthese, jeweils unter dem Einfluss von 5 Äquivalenten Salzsäure,

verglichen (Abbildung 57), so zeigt sich, dass es zu keiner nennenswerten Änderung der Partikelgröße, jedoch der Partikelform und -strukturierung kommt.

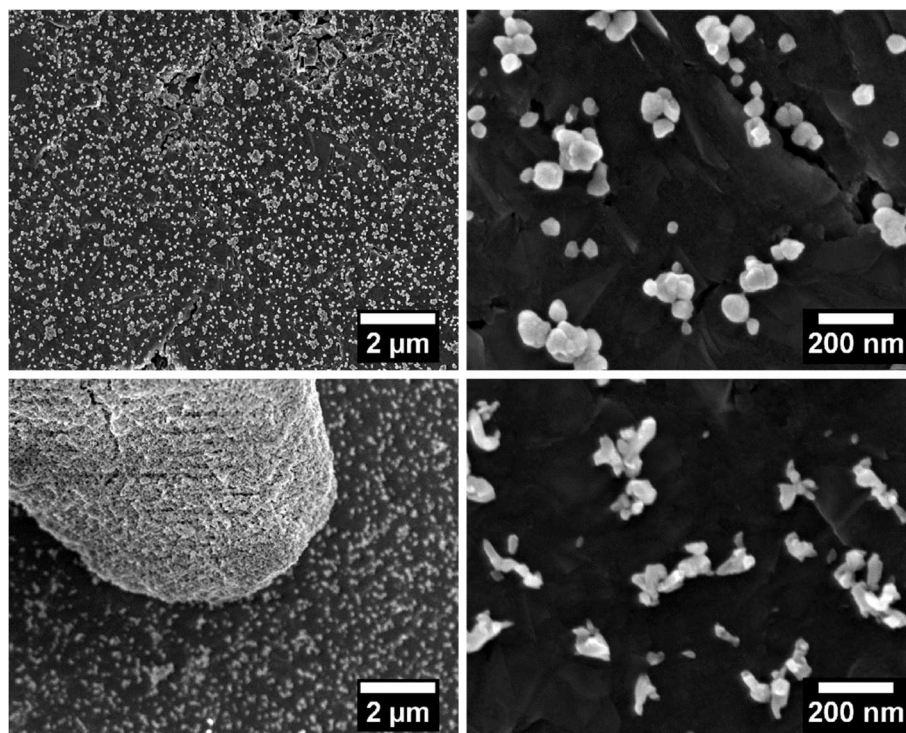


Abbildung 57: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MIP-204 aus einer Synthese unter dem Einfluss von 5 Äquivalenten Salzsäure aus einer einstündigen gerührten Synthese (oben) und einer 24-stündigen Synthese im Umluftofen (unten); jeweils 10.000- und 100.000-fache Vergrößerung.

Aus der einstündigen gerührten Synthese können kaum aggregierte rundliche Partikel in einem Größenbereich von etwa 20–80 nm geborgen werden. Wird die Synthesezeit erhöht und nicht gerührt, so liegen die Partikel zusätzlich in großen Aggregaten vor. Die Breite der Verteilung der Partikelgrößen wird etwas verringert und diese verlieren ihr eher rundliches Erscheinungsbild. Mit länger werdender Reaktionszeit setzt sich mehr und mehr die eigentliche Partikelmorphologie durch. Die REM-Aufnahmen der Partikel der weiteren Materialien aus diesem Kapitel sind wenig aussagekräftig, weshalb an dieser Stelle nur auf eine Zusammenstellung im Anhang verwiesen wird (siehe Anhang, Abbildung 142, Abbildung 143).

Unter Zuhilfenahme der Modulatoren Benzoesäure und Essigsäure kann, wie oben angedeutet, ggf. MIP-204, nicht aber MIP-203 kristallisieren. Eine Synthese mit beispielsweise 5 Äquivalenten Benzoesäure ergibt ein kristallines Produkt, welches allerdings stark verunreinigt ist. Eine Soxhlet-Extraktion dieses Materials lässt reinen MIP-204 entstehen (Abbildung 58).

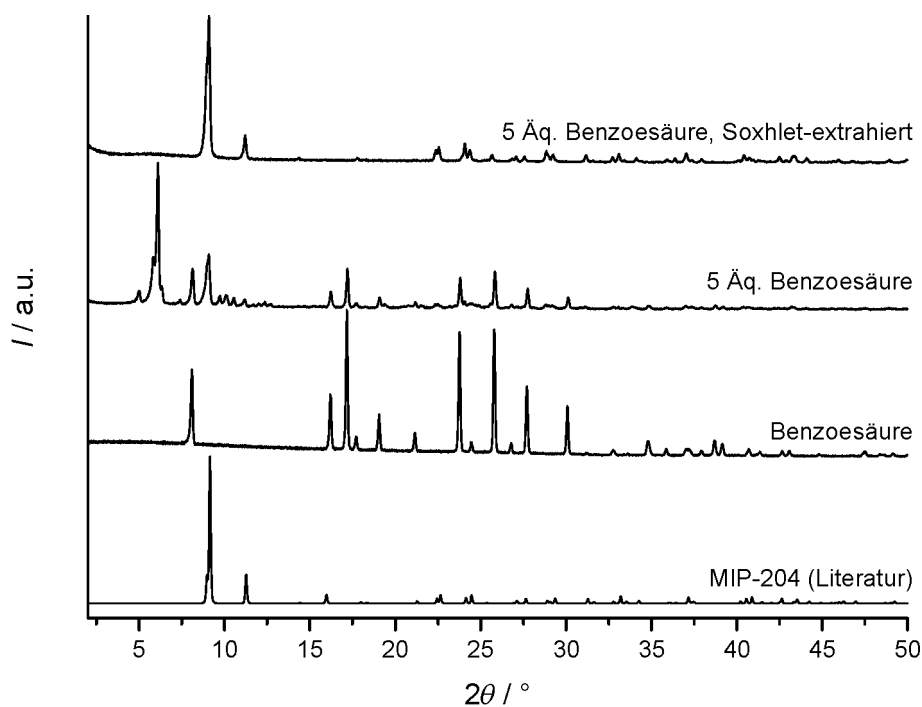


Abbildung 58: Röntgenpulverdiffraktogramme von MIP-204 aus einer 24-stündigen Synthese unter dem Einfluss von 5 Äquivalenten Benzoesäure vor und nach der Soxhlet-Extraktion im Vergleich zu einem Diffraktogramm von Benzoesäure und eines anhand von Literaturdaten simulierten Diffraktogramms von MIP-204.<sup>26</sup>

Es ist zu erkennen, dass im noch nicht extrahierten Produkt neben MIP-204 und Benzoesäure noch eine weitere unbekannte Phase vorliegt. Die Identität dieser Phase konnte nicht festgestellt werden. Diese Struktur tritt vor allem bei sehr hohen Benzoesäureanteilen in der Reaktionslösung und zusätzlich verstärkt bei längeren Reaktionszeiten auf. Bei erhöhten Benzoesäureanteilen werden die Reflexe des MIP-204 nahezu vollständig überlagert bzw. heben sich nicht mehr vom Untergrund ab (Abbildung 59).

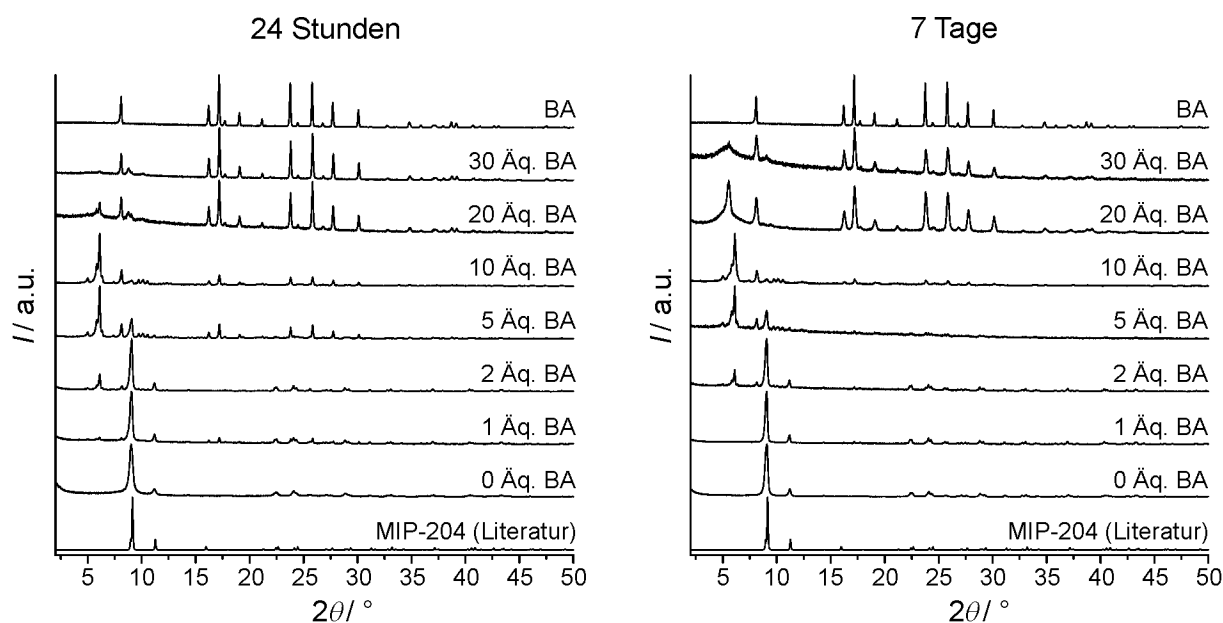


Abbildung 59: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen von MIP-204 unter dem Einfluss unterschiedlicher Stoffmengenäquivalente Benzoesäure nach 24 Stunden Reaktionszeit (links) und 7 Tagen Reaktionszeit (rechts) im Vergleich zu einem Diffraktogramm von Benzoesäure und einem anhand von Literaturdaten simulierten Diffraktogramm von MIP-204.<sup>26</sup>

Auch aus mit Essigsäure modulierten Syntheselösungen kristallisiert MIP-204; allerdings liegt in diesem Fall das Synthesefenster vollkommen anders (Abbildung 60).

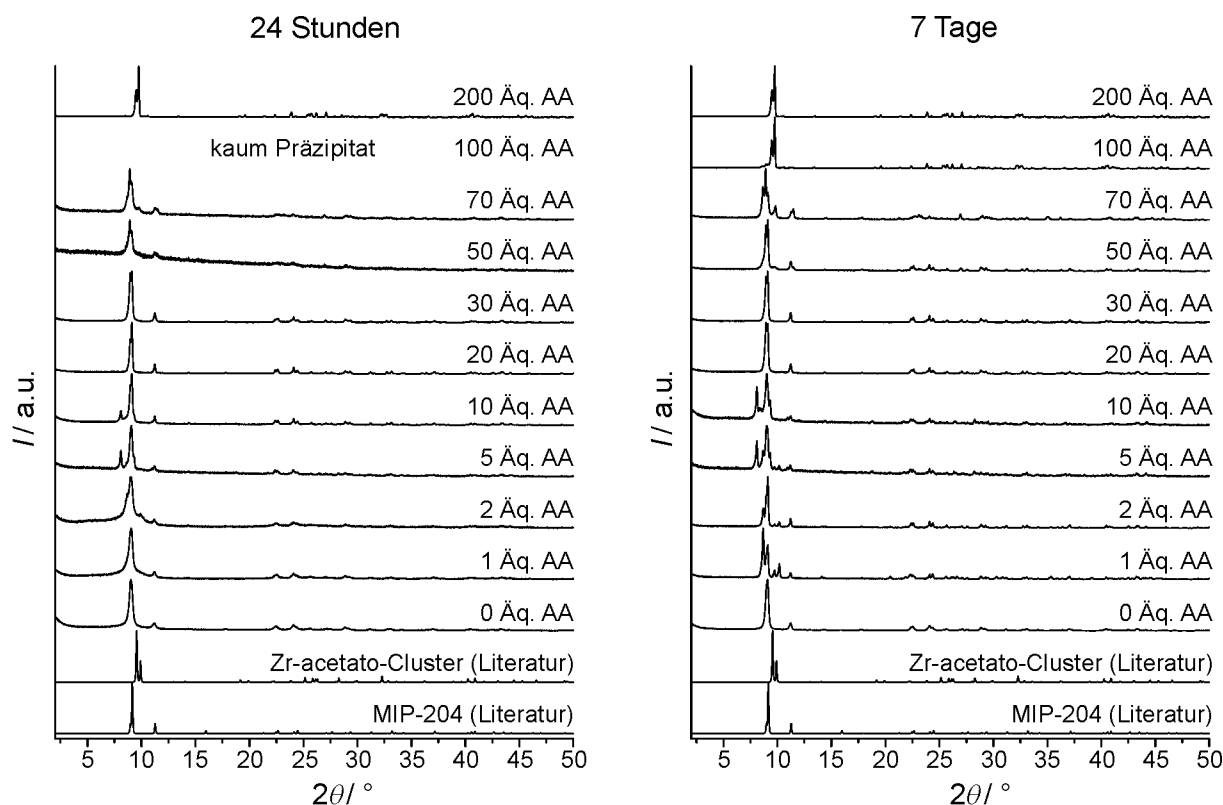


Abbildung 60: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen von MIP-204 unter dem Einfluss unterschiedlicher Stoffmengenäquivalente Essigsäure nach 24 Stunden Reaktionszeit (links) und 7 Tagen Reaktionszeit (rechts) im Vergleich zu anhand von Literaturdaten simulierten Diffraktogrammen von MIP-204 und einem Zr-acetato-Cluster.<sup>26,338</sup>

Bei geringen Essigsäurekonzentrationen bildet sich MIP-204, welches mit steigendem Modulatoranteil stark verunreinigt vorliegt bzw. von einer anderen hochkristallinen Phase verdrängt wird. Bei längeren Reaktionszeiten wird dieser Effekt enorm verstärkt. Bei weiterer Zunahme des Essigsäureanteils kommt es zu einer drastischen Reduzierung der Ausbeute; im Falle von 100 Äquivalenten Essigsäurezusatz liegt nach 24 Stunden so gut wie kein Produkt vor. Bei weiterer Steigerung der Modulatorkonzentration kommt es dann wieder zu einem deutlichen Anstieg der Ausbeuten. Reines MIP-204 kann in einer Essigsäure-modulierten Synthese im untersuchten Bereich nur von ca. 20 bis 30 Äquivalenten Essigsäure erhalten werden. Bei kleineren oder größeren Essigsäurekonzentrationen liegen andere Phasen als Verunreinigung bzw. vermutlich in einigen Fällen auch als reine Verbindungen vor. Diese Spezies wurden allerdings nicht weiter untersucht. Möglicherweise handelt es sich dabei um Phasen, die von MIP-204 abgeleitet werden können, bei denen aber einige Koordinationsstellen dauerhaft mit Acetatanionen besetzt sind. Eine weitere Möglichkeit wäre das Vorliegen von auskristallisierten „Zr-acetato-Clustern“. Bei diesen Clustern liegt im Prinzip eine klassische IBU von UiO-66 vor, die komplett mit zwölf Acetatmolekülen gesättigt ist.<sup>338</sup> Dieser Cluster bildet sich als Hauptkomponente in vergleichbaren Lösungen in einem pH-Wert-Bereich von 1.5. Bei einigen der beschriebenen Verunreinigungen könnte es sich anteilig auch um diese Verbindung handeln, allerdings liegt sie wenn, dann nicht als Reinstoff vor. Zufriedenstellende Indizierungen der Phasen konnten nicht vorgenommen werden.

Ein für dieses Kapitel sehr interessanter Abschnitt ist die Synthese mit Ameisensäure als Modulator, da in diesem System MIP-204 als auch MIP-203 erwartet werden können. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen mit unterschiedlichem Ameisensäureanteil zeigen einen klaren Übergang zwischen den beiden Phasen (Abbildung 61).

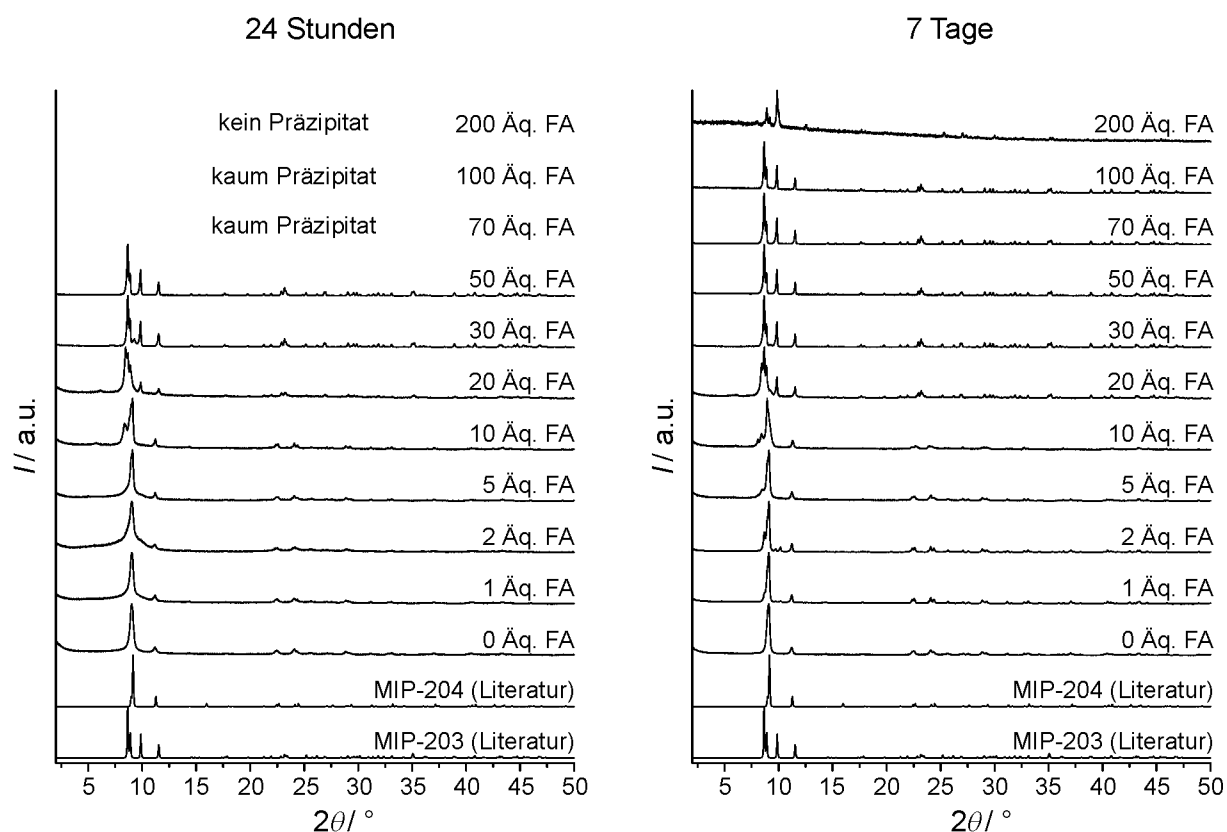


Abbildung 61: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen von *Zr-succinat*-Verbindungen unter dem Einfluss unterschiedlicher Stoffmengenäquivalente Ameisensäure nach 24 Stunden Reaktionszeit (links) und 7 Tagen Reaktionszeit (rechts) im Vergleich zu anhand von Literaturdaten simulierten Diffraktogrammen von MIP-203 und MIP-204.<sup>26</sup>

Es ist eindeutig zu erkennen, dass in Syntheselösungen mit sehr geringen Ameisensäureanteilen zunächst MIP-204 kristallisiert. Allerdings ist vor allem der Hauptreflex schon etwas verbreitert, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass es sich bereits um ein Gemisch aus MIP-204 und MIP-203 handelt. Längere Reaktionszeiten verstärken diesen Effekt dahingehend, dass die Reflexe zugunsten von schärferen Reflexen des MIP-203 schmaler werden. Nach 24 Stunden Reaktionszeit liegt in einer Syntheselösung mit 30 Äquivalenten Ameisensäure MIP-203 mit einer kleinen Verunreinigung an MIP-204 vor; bei der Verlängerung der Reaktionszeit auf 7 Tage liegt dann phasenreines MIP-203 vor. Ab 50 Äquivalente Ameisensäure liegt in allen Fällen reines MIP-203 vor. Hierbei muss angemerkt werden, dass die Kristallisation dieses MOFs unter den hier herrschenden Bedingungen relativ langsam abläuft – bei Synthesen mit dreistelligen Modulatoranteilen werden nach sieben Tagen Reaktionszeit erst wenige Milligramm MIP-203 geborgen. Dies entspricht weniger als 1 % eines vollständigen Umsatzes.

Insgesamt sind die Ergebnisse der Kristallisationsversuche mit der Literaturlage im Einklang.<sup>26</sup> MIP-203 ist in Anwesenheit von Ameisensäure in der Syntheselösung die gegenüber dem MIP-204 bevorzugte Phase. In nicht modulierten oder mit Benzoesäure modulierten Synthesen bildet sich MIP-204. Der Einsatz von Essigsäure in den Syntheselösungen ergibt ähnlich dem Ameisensäure-System weitere

Phasen – eine Aufklärung dieser Phasen soll aber nicht weiter Teil dieser Arbeit sein. Möglicherweise handelt es sich bei den unbekannt Phasen auch um Verbindungen, die aus dem MIP-204 abgeleitet werden können. Einige Koordinationsstellen an den IBUs könnten wie oben beschrieben dauerhaft und geregelt mit Actetat anionen besetzt sein.

Wichtig ist es in diesem Zusammenhang anzumerken, dass noch deutlich mehr Wege zur Synthese von MIP-203 und MIP-204 zur Verfügung stehen. So sind auch Synthesen in geringeren Mengen Lösungsmittel, mit anderen Zirconium-Präkursoren und auch mit weniger Bernsteinsäure in der Syntheselösung möglich. Einige Beispiele sind hierzu im Anhang in Vergleich zu den bislang vorgestellten Synthesen gezeigt (siehe Anhang, Abbildung 141).

Ein wichtiger Punkt für die Anwendungsmöglichkeiten von MOFs besteht in ihrer Stabilität. MIP-203 und MIP-204 zeigen bei einer 24-stündigen thermischen Behandlung an Luft ein unterschiedliches Verhalten (Abbildung 62).

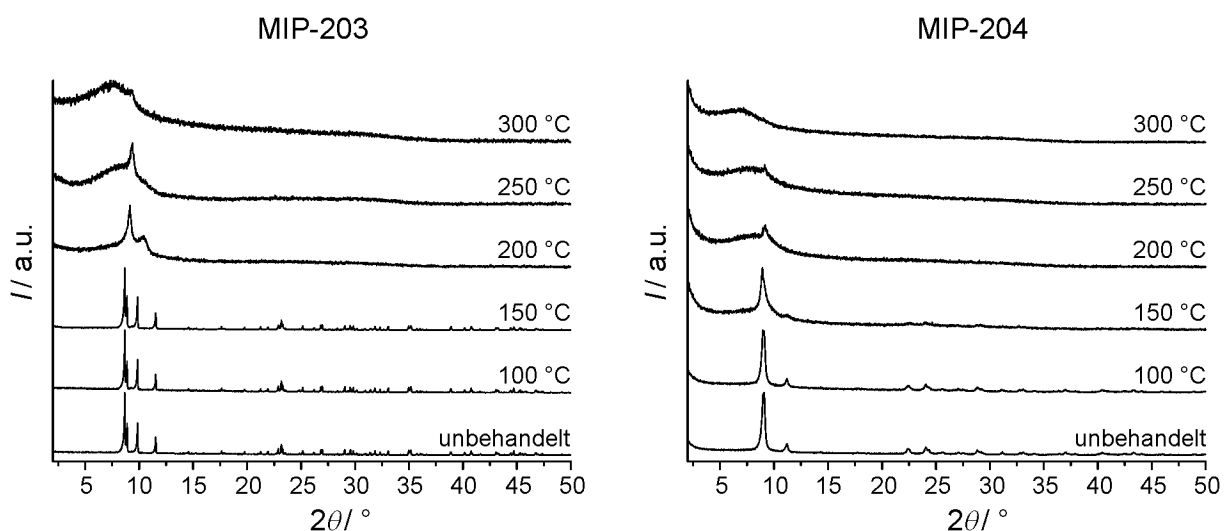


Abbildung 62: Röntgenpulverdiffraktogramme von MIP-203 (links) und MIP-204 (rechts) vor und nach der 24-stündigen thermischen Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen an Luft.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen, dass MIP-203 eine höhere thermische Stabilität als MIP-204 aufweist. Ein möglicher Grund für die erhöhte Stabilität des MIP-203 kann in der zusätzlichen Koordination bzw. der zusätzlichen Verbrückung der IBUs durch Formiatanionen liegen. MIP-203 kann länger bei 150 °C gelagert werden, wohingegen im Falle von MIP-204 bei dieser Temperatur schon eine deutliche Änderung anhand der Diffraktogramme zu erkennen ist. Dieser MOF liegt bei einer Lagerung bei 100 °C kristallographisch unverändert vor. Somit zeigen die synthetisierten *Zr-succinat*-MOFs eine geringere thermische Stabilität als Vertreter der UiO-66-Familie (vgl. Kapitel 5.1.1); der Einfluss der unterschiedlichen Koordinationszahlen der IBUs wird hierdurch noch einmal verdeutlicht.

Verschiedentlich wird bei der Diskussion von thermischen Stabilitäten nicht das Beugungsverhalten von Röntgenstrahlen nach der thermischen Behandlung der Probe hinzugezogen, sondern lediglich mit den Massenverlusten in thermogravimetrischen Untersuchungen diskutiert. Dies ist jedoch aufgrund der



hohen Dynamik einer solchen Messung nicht immer sinnvoll. Zusätzlich können nicht ohne weiteres Informationen über die Kristallinität der Probe bei bestimmten Temperaturen gezogen werden. In den vorliegenden Fällen kann außerdem nicht klar differenziert werden, bis zu welcher Temperatur lediglich eine Desorption von Gastmolekülen stattfindet und wann bei der eigentlichen Zersetzung welche Komponenten das Material verlassen bzw. welche Reste (z. B. Carboxylatgruppen) noch an der IBU koordiniert sind (siehe Anhang, Abbildung 144).

Für MIP-203 und MIP-204 wurde berichtet, dass die Verbindungen für Stickstoff nicht zugänglich sind, jedoch für Kohlenstoffdioxid.<sup>26</sup> Die fehlende Porosität für Stickstoff unter den Messbedingungen konnte auch für die vorliegenden Phasen inkl. der aus den Essigsäure-modulierten Synthesen unbekannt Phase bestätigt werden (siehe Anhang, Abbildung 145). Alle drei Verbindungen zeigen eine geringe Porosität für Kohlenstoffdioxid (Abbildung 63).

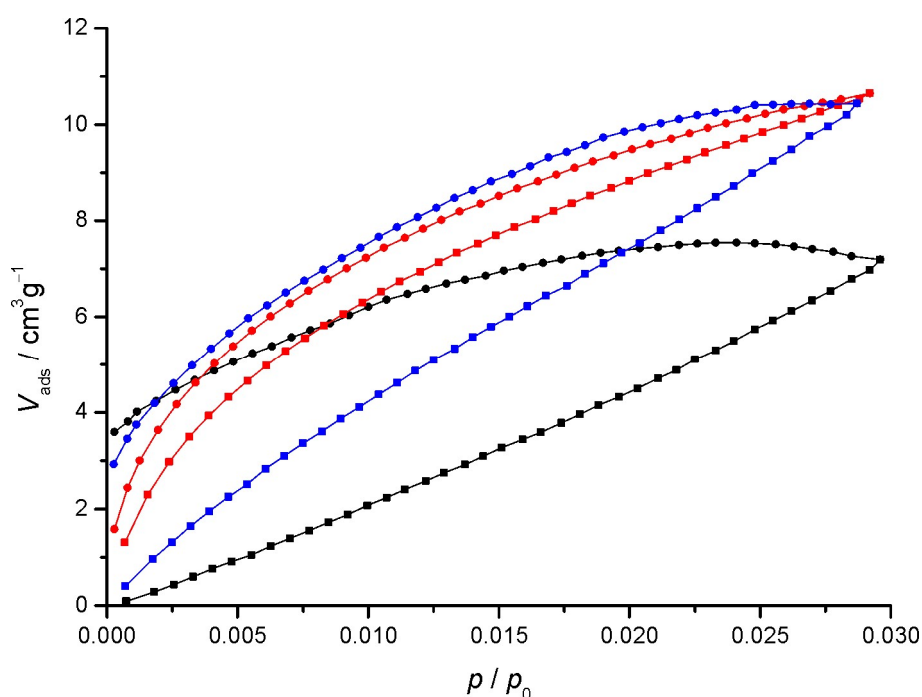


Abbildung 63: Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsisothermen (273 K) von MIP-203 (schwarz), MIP-204 (rot) und der aus einer mit Essigsäure modulierten Synthese unbekannt Phase (blau); Adsorptionsäste: Quadrate, Desorptionsäste: Kreise.

Im Falle des MIP-204 wird fast die Aufnahmekapazität des MOFs für Kohlenstoffdioxid erreicht, wie dies in der Literatur beschrieben wurde.<sup>26</sup> MIP-203, das aus den für diese Arbeit durchgeführten Synthesen stammt, zeigt hingegen nur etwa 20 % der in der Literatur beschriebenen Kapazität, also eine deutlich geringere Porosität.<sup>26</sup> Gründe hierfür könnten in der abweichenden Syntheseroute liegen. Möglicherweise findet aufgrund der höheren Wasseranteils der in dieser Arbeit durchgeführten Synthese eine verstärkte Umsetzung des Zirconium-Präkursors zu Zirconiumhydroxid, -oxidhydroxid oder -oxid statt, welches neben dem Material vorliegt, und somit die spezifische Aufnahmefähigkeit des MOFs für gasförmige Moleküle stark reduziert.

Insgesamt kann aber aus diesem Kapitel mitgenommen werden, dass das System der *Zr-succinat*-Phasen aus wässrigen Reaktionslösungen hochkomplex ist. Die in der Literatur bereits beschriebenen Phasen können auch auf alternativen Reaktionswegen kristallisiert und die Synthesezeiten können stark reduziert werden, wodurch ein Einsatz (auch in Kompositen) interessanter wird.

### 5.2.2 Synthesen in DMF

Basierend auf den Erfahrungen aus der Arbeit von Fabian Kempf über die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zur Rolle von Modulatoren in MOF-Synthesen,<sup>339</sup> wurde eine vergleichbare analytische Herangehensweise auf die Synthese von *Zr-succinat*-Verbindungen in DMF übertragen. In der oben bereits erwähnten Masterarbeit von Tanja Heemeier konnte gezeigt werden, dass kristalline *Zr-succinat*-Materialien aus DMF-basierten Reaktionslösungen erhalten werden können, allerdings nur in einem sehr speziellen Synthesefenster.<sup>337</sup> Aus diesem Grund wurden, neben weiteren Kristallisationsversuchen, NMR-spektroskopische Untersuchungen der Syntheselösungen in Hinblick auf das Reaktionsverhalten des Linkermoleküls durchgeführt. In der angesprochenen Masterarbeit führte der Einsatz von Ameisensäure als Modulator zu kristallinen Produkten. In Hinblick auf das weitere Studium der Syntheselösungszusammensetzungen wurden auch Experimente ohne den Einsatz eines Modulators durchgeführt. Dafür wurde zunächst die Reaktion der Bernsteinsäure mit dem Lösungsmittel DMF kernresonanzspektroskopisch untersucht. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen eine starke Überlagerung der Signale der Substanzen in der Syntheselösung nach der Reaktion, weshalb diese Methode nur bedingt für die Identifizierung und so gut wie überhaupt nicht für die Quantifizierung der Reaktionsprodukte in Frage kommt (Abbildung 64).

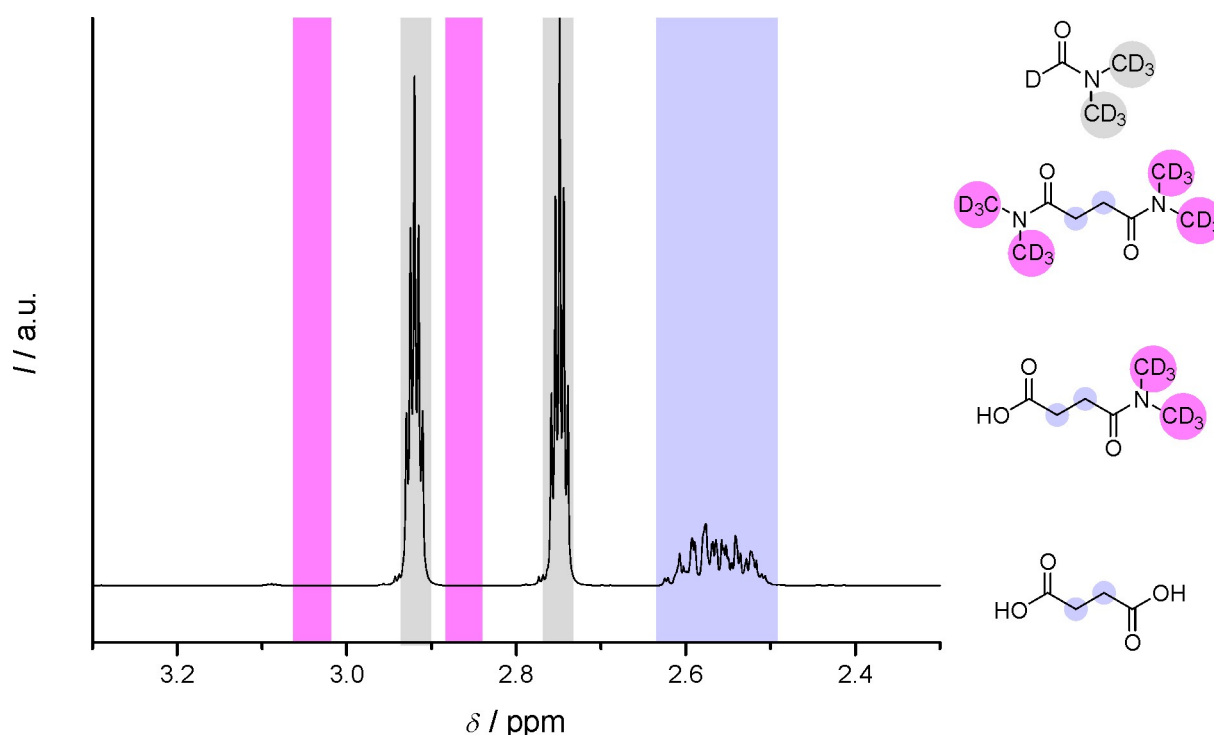


Abbildung 64:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von einer Reaktionslösung aus 1 Äq.  $1,4\text{-}^{13}\text{C}_2$ -Bernsteinsäure in 750 Äq.  $\text{DMF-d}_7$  (ohne Zusatz einer Zirconiumquelle) nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (400 MHz,  $\text{DMF-d}_7$ , ref. solv. 2.920 ppm) mit farblicher Zuordnung von Peakpositionen und Protonen in (von oben nach unten) DMF, dem Diamid und dem Monoamid der Bernsteinsäure, und der Bernsteinsäure selbst.

Im NMR-Spektrum sind vor allem die Multipletts der Restprotonen des  $\text{DMF-d}_7$  erkennbar (graue Bereiche). Der Anteil von nicht vollständig deuterierten  $\text{CD}_3$ -Gruppen, deren Bernsteinsäuremoleküle Amide gebildet haben, ist so verschwindend gering, dass er nicht im Spektrum zu erkennen ist (pinke Bereiche). Die Methylengruppen der Bernsteinsäure sowie ihrer Amide sind erkennbar (violetter Bereich), jedoch liegen solch starke Überlagerungen vor, dass die Signale nicht eindeutig zugeordnet werden können und über Integrationen auch keine Aussagen zu den Anteilen in der Reaktionslösung gemacht werden können. Weitere sehr schwache Signale sind sichtbar, jedoch werden diese nicht weiter zugeordnet. Mögliche Reaktionsprodukte, die diese Signale hervorrufen, sind die Zersetzungsprodukte des DMFs (vor allem Dimethylamin und Formaldehyd).<sup>6,340</sup> Eine exakte Zuordnung und Analyse wird aber in dieser Arbeit nicht vorgenommen.

Die angesprochenen Überlagerungen von Signalen werden auch schon bei den reinen Stoffen erkannt, die für diese Arbeit als Referenzen verwendet wurden (siehe Anhang, Abbildung 146). Sie beruhen auf den vielfältigen Konformationsmöglichkeiten des aliphatischen Rückgrats der Bernsteinsäure und sind besonders stark bei der einfach amidierten Bernsteinsäure ausgeprägt. Die Integration von Peaks im Bereich der Methylengruppen zur Quantifizierung von Reaktionsprodukten ist somit für das untersuchte Reaktionssystem wenig sinnvoll.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren eignen sich nicht zur genauen Quantifizierung von Substanzen in der Reaktionslösung, jedoch lassen sich qualitative Aussagen zu treffen. (Abbildung 65).

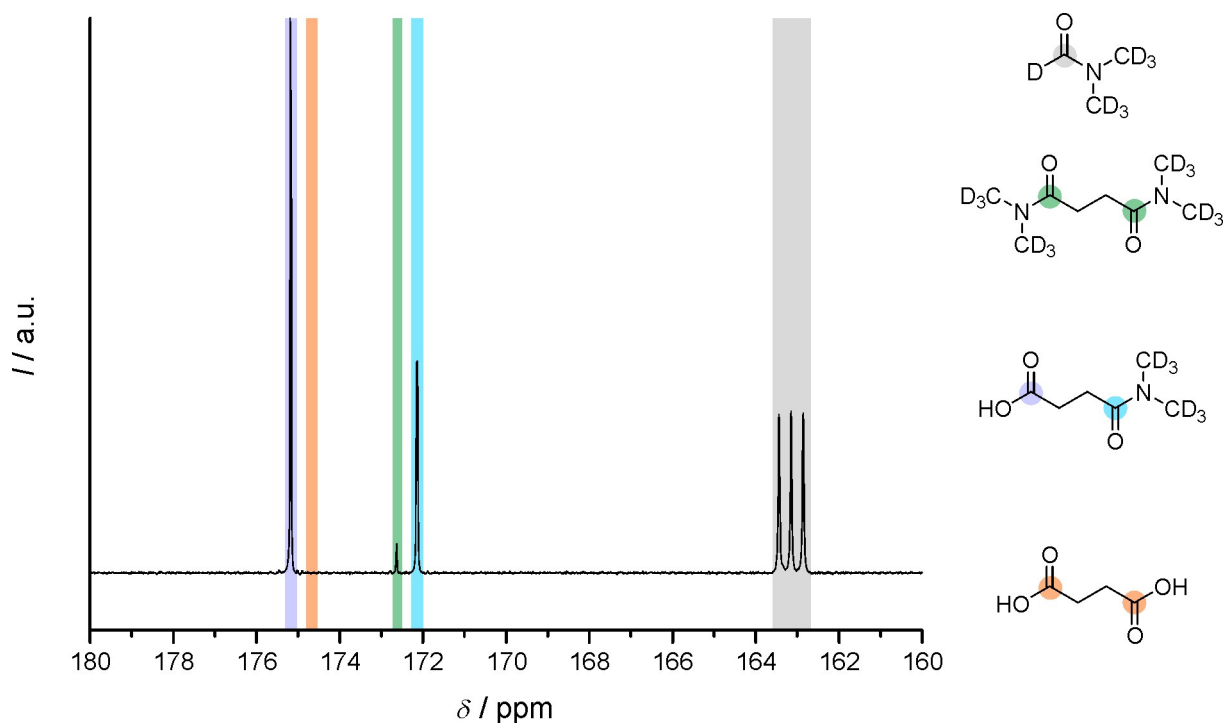


Abbildung 65:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von einer Reaktionslösung aus 1 Äq.  $1,4\text{-}^{13}\text{C}_2$ -Bernsteinsäure in 750 Äq.  $\text{DMF-d}_7$  (ohne Zusatz einer Zr-Quelle) nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (400 MHz,  $\text{DMF-d}_7$ , ref. solv. 163.150 ppm) mit farblicher Zuordnung von Peakpositionen und Kohlenstoffatomen in (von oben nach unten) DMF, dem Diamid und dem Monoamid der Bernsteinsäure, und der Bernsteinsäure selbst.

Es zeigt sich, dass bei dem Einsatz von 1 Stoffmengenäquivalent Bernsteinsäure in 750 Äquivalenten DMF nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  keinerlei Bernsteinsäure mehr vorliegt, sondern lediglich die einfach und in geringeren Teilen auch die zweifach amidierete Form aus der Reaktion mit  $\text{DMF-d}_7$ .  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der reinen Verbindungen sind zu Referenzzwecken im Anhang in Abbildung 147 zu finden.

Um eine Gerüstverbindung zu kristallisieren, sollte auch nach längeren Reaktionszeiten noch Linker in der Reaktionslösung vorliegen. Aus diesem Grund wurde der Linkeranteil auf 3 Äquivalente erhöht, wie es z. B. auch bei der Synthese des *Zr-fumarat*-MOFs üblich ist, und gleichzeitig der DMF-Anteil auf 200 Äquivalente gesenkt. Nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen ist durch diese Variation noch ein relativ hoher Anteil an Bernsteinsäure vorhanden. Die Amide, vor allem das Monoamid, haben sich auch gebildet, stellen aber nicht mehr den Hauptanteil dar (Abbildung 66).

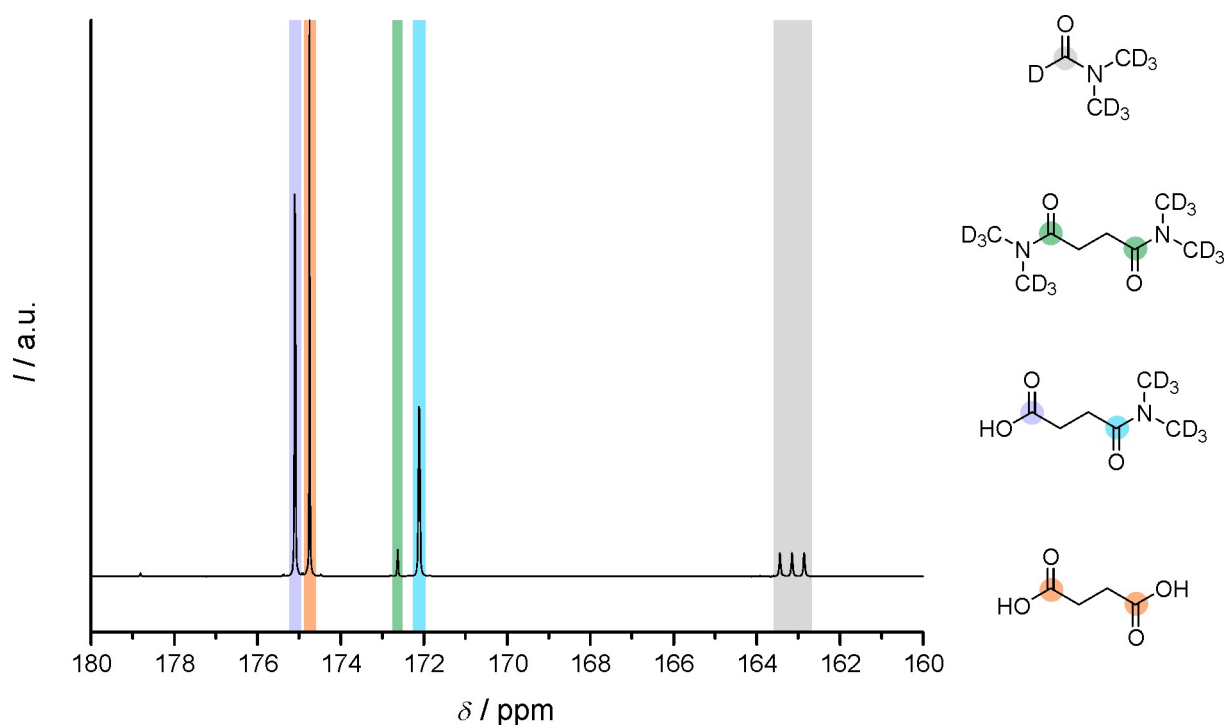


Abbildung 66:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von einer Reaktionslösung aus 3 Äq. 1,4- $^{13}\text{C}_2$ -Bernsteinsäure in 200 Äq. DMF- $\text{d}_7$  (ohne Zusatz einer Zr-Quelle) nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen bei 120 °C (400 MHz, DMF- $\text{d}_7$ , ref. solv. 163.150 ppm) mit farblicher Zuordnung von Peakpositionen und Kohlenstoffatomen in (von oben nach unten) DMF, dem Diamid und dem Monoamid der Bernsteinsäure, und der Bernsteinsäure selbst.

Trotz des Befundes, dass in der höher konzentrierten Syntheselösung nicht-amidierte Bernsteinsäure vorliegt, ergeben Kristallisationsversuche keine kristallinen Präzipitate (siehe Anhang, Abbildung 148). Deshalb wurde in den folgenden Versuchen Ameisensäure als Modulator zugesetzt. Kleine Mengen Ameisensäure (bis 100 Äquivalente) bewirken noch nicht die Bildung von kristallinen Materialien (siehe Anhang, Abbildung 149); erst ab 125 Äquivalenten Ameisensäure kann kristallines Material geborgen werden (Abbildung 67). Zur Abgrenzung der Proben in den Unterkapiteln, werden Zr-*succinat*-Proben aus DMF-basierten Synthesen als Zr-*suc* bezeichnet, während bei Bezugnahme auf Verbindungen aus wasserbasierten Synthesen stets auf MIP-203 und MIP-204 verwiesen wird.

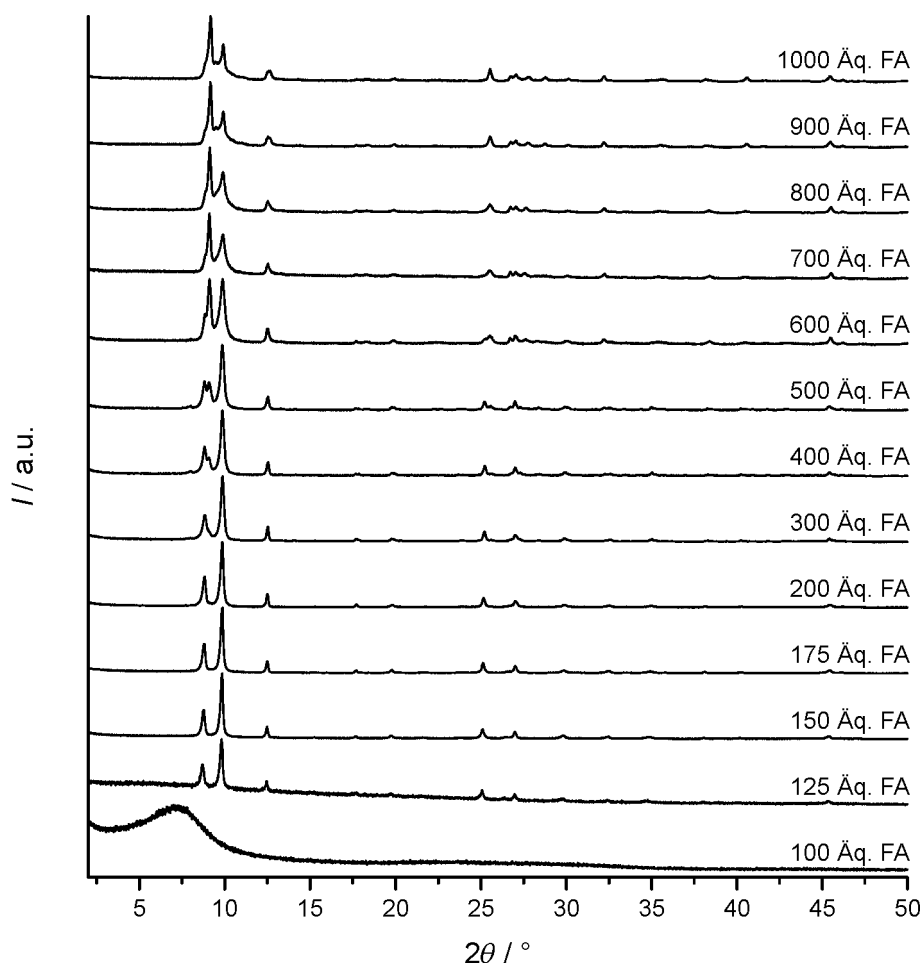


Abbildung 67: Röntgenpulverdiffraktogramme von Präzipitaten aus Synthesen zur Darstellung von Zr-*suc*-Verbindungen unter Einsatz von variierenden Ameisensäure-Anteilen im Reaktionsgemisch (1 Äq.  $\text{ZrCl}_4$ , 3 Äq.  $\text{H}_2\text{suc}$ , 200 Äq. DMF, 7 d,  $120^\circ\text{C}$ ).

Darüber hinaus ist festzustellen, dass es bei der Verwendung von mehr als 200 Stoffmengenäquivalenten Ameisensäure zur Ausbildung von neuen Reflexen bzw. zu Reflexverschiebungen kommt. Für die weiteren Untersuchungen werden solche Proben nur teilweise mit einbezogen, obwohl mit erhöhtem amorphen Nebenanteil gerechnet werden muss. Rein formal werden die Verbindungen aus Synthesen unter dem Einfluss von 200 und 1000 Äquivalenten Ameisensäure als Start- und als Endverbindung des Übergangs angesehen, die im Folgenden als *Zr-suc\_200* und *Zr-suc\_1000* geführt werden (Abbildung 68, links). Als weitere „Übergangsverbindung“ wurde zudem *Zr-suc\_500* genauer untersucht. Zusätzlich kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Verbindungen *Zr-suc\_500* und *Zr-suc\_1000* nicht um Reinstoffe handelt, da offensichtlich noch Reflexe verschiedener Verbindungen auftreten und vor allem bei *Zr-suc\_1000* die ersten Reflexe sehr breit und asymmetrisch sind. Die am intensivsten untersuchte Verbindung *Zr-suc\_200* konnte in einem tetragonalen Kristallsystem mit den Gitterparametern  $a = 10.042 \text{ \AA}$  und  $c = 20.408 \text{ \AA}$  mit  $FOM = 42.2$  indiziert werden. Die Reflexlagen legen nahe, dass es sich hier um eine zum *Zr-formiat*-MOF eng verwandte Verbindung handelt (Abbildung 68, rechts); auch die ähnlichen Gitterparameter (Literaturwerte für den *Zr-formiat*-MOF: orthorhombisch, *Cmcm*;

$a = 10.0497 \text{ \AA}$ ;  $b = 19.9849 \text{ \AA}$ ;  $c = 19.7712 \text{ \AA}$ )<sup>81</sup> legen eine Verwandtschaft der Struktur der Probe *Zr-suc\_200* zu dieser Verbindung nahe. Ein konkreter Strukturvorschlag wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht erarbeitet. Auf Basis der Bachelorarbeit von Ken Bunge kann jedoch die Annahme getroffen werden, dass die Struktur von den aus wasserbasierten Synthesen erhaltenen Verbindungen MIP-204 bzw. MIP-203 durch Substitutionen von Succinat anionen durch Formiat anionen abgeleitet werden kann.<sup>341</sup>

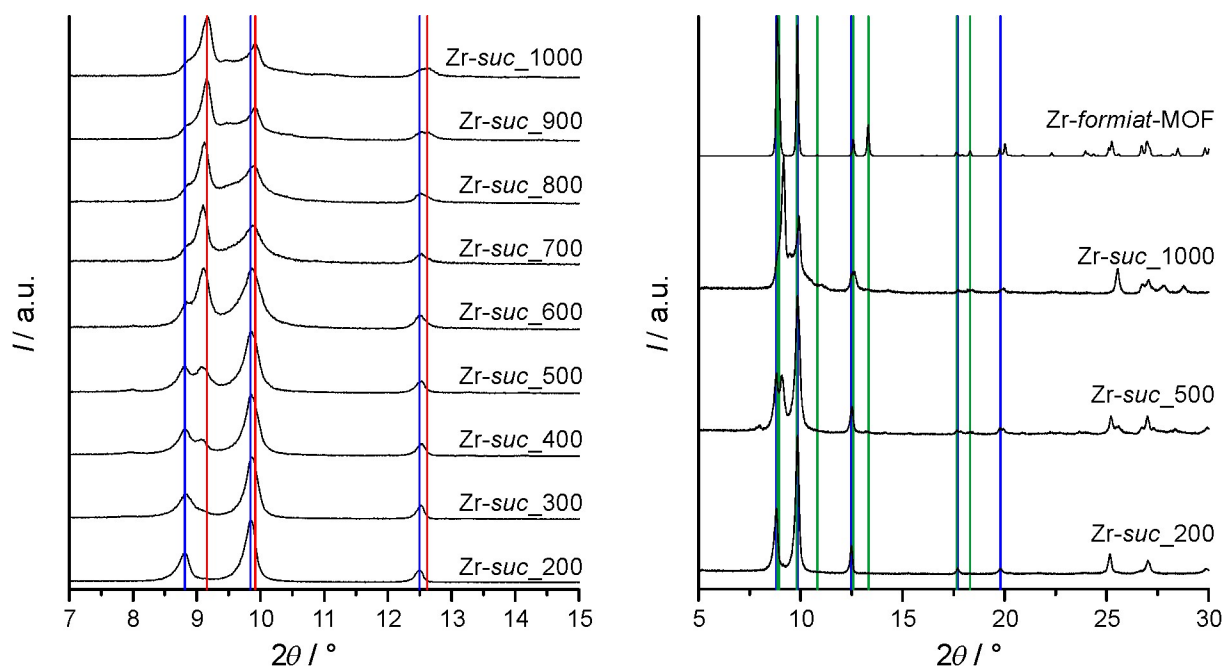


Abbildung 68: Ausschnitt aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen von verschiedenen *Zr-suc*-Proben aus mit Ameisensäure modulierten Synthesen (links); rechts sind einige Diffraktogramme auch im Vergleich mit einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simulierten Diffraktogramm des *Zr-formiat*-MOFs gezeigt;<sup>81</sup> in blau sind einige Reflexlagen der Probe *Zr-suc\_200*, in rot der Probe *Zr-suc\_1000* und in grün des *Zr-formiat*-MOFs eingezeichnet.

Die oben genannte These wird auch durch das Vorhandensein von Ameisensäure in den Materialien untermauert. Stoffmengenverhältnisse von Bernsteinsäure zu Ameisensäure wurden durch die Integration von Signalen NMR-spektroskopischer Untersuchungen erhalten. Anders als bei den bisherigen NMR-Untersuchungen, wurden für diese Messungen die Proben in DMSO- $d_6$  dispergiert und durch den Zusatz von Flusssäure gelöst. So konnte in *Zr-suc\_200* ein Verhältnis von Bernsteinsäure zu Ameisensäure von etwa 1:6, in *Zr-suc\_500* von etwa 1:10 und in *Zr-suc\_1000* von etwa 1:57 vor (siehe Anhang, Abbildung 150) ermittelt werden. Die These der Verwandtschaft der *Zr-suc*-Verbindungen zum *Zr-formiat*-MOF wird somit untermauert. Es ist aber davon auszugehen, dass die vor allem bei *Zr-suc\_1000* vorhandenen Ameisensäuremoleküle nicht in ihrer Gesamtheit im MOF eingebaut vorliegen. So könnten neben einem „echten“ MOF noch weitere Verbindungen, bestehend aus Zirconium und Ameisensäure, als auch in den Materialien eingeschlossene Ameisensäuremoleküle vorliegen. Weitere Rückschlüsse auf die Zusammensetzung können ferner aus Thermogrammen gezogen werden (Abbildung 69).

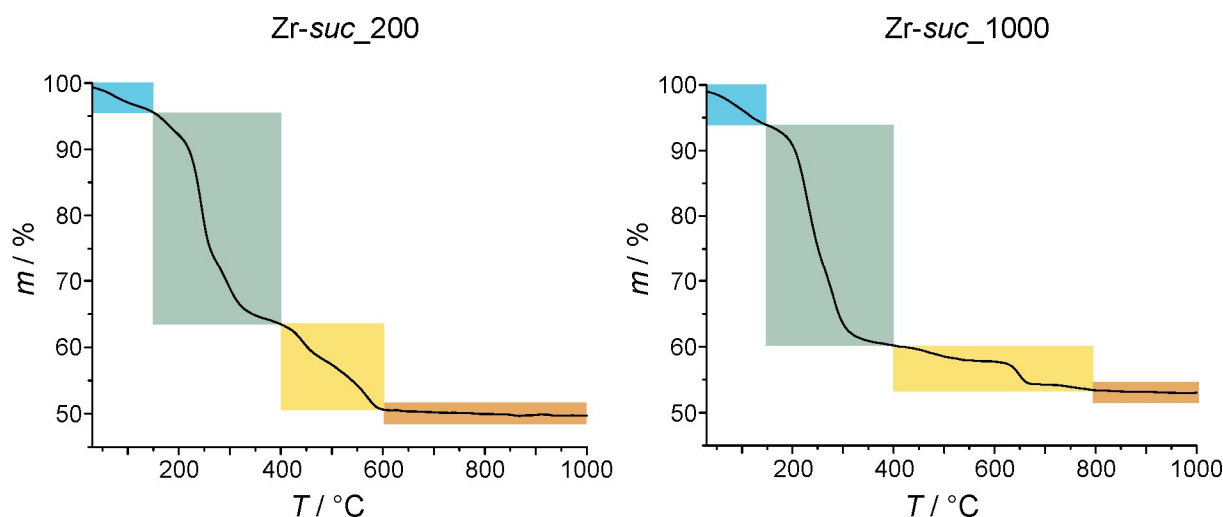


Abbildung 69: Thermogramme von *Zr-suc\_200* (links) und *Zr-suc\_1000* (rechts) mit eingezeichneten Massenverluststufen (blau: Desorption von Gastmolekülen, cyan: Verlust von Formiat, gelb: Verlust von Succinat, orange: anorganischer Rest).

Bei den vorliegenden Massenverlustkurven wurden die einzelnen Stufen visuell zugeordnet. Bis 150 °C wird von einer Desorption von Gastmolekülen, wie z. B. Luftfeuchtigkeit oder lediglich adsorbierter Ameisensäure ausgegangen. Danach folgt bis 400 °C die thermische Zersetzung von Ameisensäure bzw. Formiat, das in der Struktur eingebaut ist oder in den Poren stärker koordiniert vorliegt. Diese stärkere Koordination könnte beispielsweise über Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Molekülen in der Gerüstverbindung vorliegen. Anschließend kommt es zu einer Zersetzung des Succinats, also der eigentlich als Linker betrachteten Moleküle. Die Experimente enden dann in einem anorganischen Rest aus Zirconiumdioxid. Bei der letzten Stufe ist im Falle der Probe *Zr-suc\_1000* ein zweistufiger Prozess einer einzelnen Stufe zugeordnet. Möglicherweise kommt es in dem Fall zu einer schrittweisen Zersetzung in dem Sinne, dass noch z. B. ein Zirconiumcarbonatmaterial vorliegt, das in einem finalen Schritt ab 650 °C zersetzt wird. Werden die experimentellen Daten um die Gastmoleküle korrigiert und dann entsprechend der molaren Massen ins Verhältnis gesetzt, so liegen in der Probe *Zr-suc\_200* pro Succinatanion sechs Formiatanionen vor. Dies passt sehr gut zu den NMR-Untersuchungen und untermauert die angenommene Zusammensetzung. Im Falle von *Zr-suc\_1000* kommen auf ein Succinatanion etwa 12 Formiatanionen bzw. Ameisensäuremoleküle. Dieser Wert liegt deutlich unter dem mittels NMR bestimmten Wert. Diese Abweichung kann z. B. daran liegen, dass Ameisensäure nur sehr schwach koordiniert vorliegt und bereits zu einem gewissen Teil in der ersten Stufe die Probe verlässt. Außerdem sollte von Ungenauigkeiten, gerade in so geringen Konzentrationsbereichen, bei der Integration der NMR-Peaks ausgegangen werden.

Weitere Variationen der Synthese in den Bereichen um die Bedingungen, unter denen die Proben *Zr-suc\_200* und *Zr-suc\_1000* hergestellt wurden, wie z. B. Verlängerungen der Kristallisationszeit, Variationen der Synthesetemperatur oder unterschiedliche Aufarbeitungs- und Trocknungsprozeduren, führten zu keinen reineren oder deutlich kristallineren Verbindungen (s. Anhang, Abbildung 151 bis



Abbildung 154). Lediglich die Erhöhung des Linkeranteils führt zu deutlichen Veränderungen der Röntgenpulverdiffraktogramme. Im Falle von *Zr-suc\_200* bilden sich kristallinere Substanzen (Abbildung 70), jedoch keine Einkristalle. Durch die jetzt aufgrund der erhöhten Kristallinität schärferen Reflexe, konnte das Diffraktogramm aber nochmals besser indiziert werden. Es ergibt sich ein tetragonal-innenzentriertes Kristallsystem mit  $a = 10.0691(5) \text{ \AA}$  und  $c = 20.7195(15) \text{ \AA}$  bei  $FOM = 107.1$  (siehe Anhang). Damit wäre auch eine Elementarzelle ähnlich dem MIP-203 bzw. MIP-204 möglich, allerdings mit einer Streckung entlang der  $c$ -Achse.

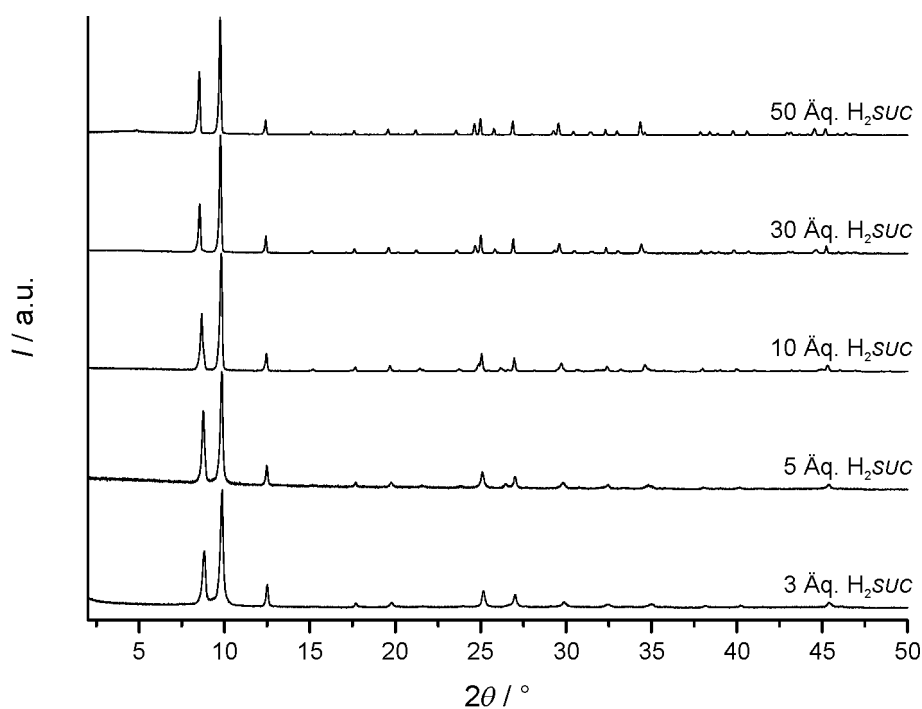


Abbildung 70: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen für *Zr-suc\_200* mit variierenden Bernsteinsäureanteilen (7 d, 120 °C Umluftofen).

Im Falle von *Zr-suc\_1000* wird bei höheren Linkeranteilen (Abbildung 71) auch ein Produkt mit separierten Reflexen im Röntgenpulverdiffraktogramm erhalten, das auf dem ersten Blick dem Diffraktogramm von *Zr-suc\_200* ähnlich ist. Bei direktem Vergleich sind jedoch gerade bei höheren Beugungswinkeln gravierende Abweichungen zu erkennen (Abbildung 72); eine zufriedenstellende Indizierung konnte nicht durchgeführt werden. Die grundsätzliche Annäherung an *Zr-suc\_200* kann jedoch trotzdem mit der Annäherung der Stoffmengenverhältnisse von Bernsteinsäure zu Ameisensäure erklärt werden. Es ist anzumerken, dass die in diesem Absatz beschriebenen Präparate statt mit 200 Äquivalenten mit 250 Äquivalenten DMF in der Syntheselösung dargestellt worden sind. Ein extremer Einfluss dieser Variation auf die Kristallinität der Produkte wird aber nicht erwartet.

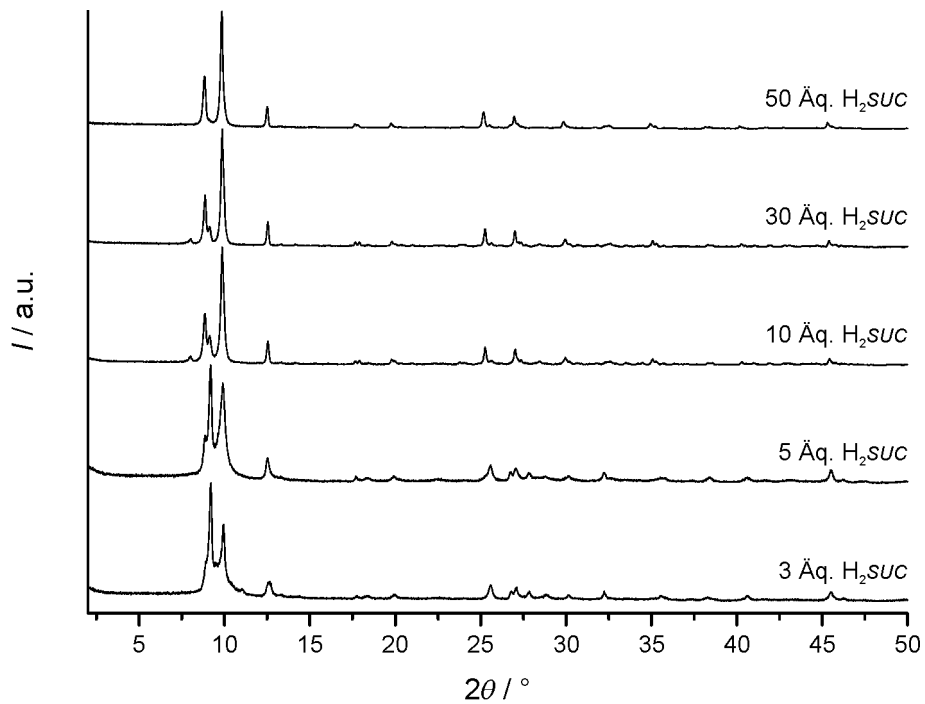


Abbildung 71: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen für Zr-suc\_1000 mit variierenden Bernsteinsäureanteilen (7 d, 120 °C Umluftofen).

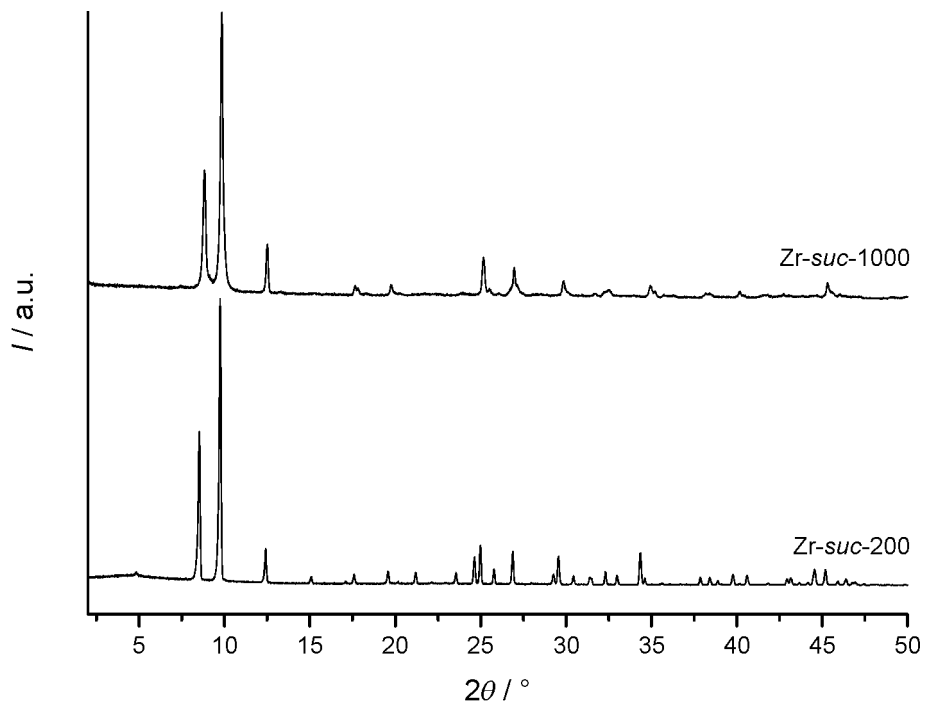


Abbildung 72: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen für Zr-suc\_200 und Zr-suc\_1000 unter dem Einsatz von jeweils 50 Äquivalenten Bernsteinsäure.

Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Syntheselösungen in Bezug auf den Einfluss der Konzentration des Modulators Ameisensäure wurden sowohl 12 als auch 200 Äquivalente Ameisensäure eingesetzt (siehe auch Beginn dieses Unterkapitels). Beim Einsatz von 200 Äquivalenten

Ameisensäure bildet sich kristallines Material; Synthesen unter dem Einfluss von 12 Äquivalenten Ameisensäure liefern hingegen kein kristallines Material. Es wurde trotzdem bei dieser Konzentration gearbeitet, damit ggf. sehr große Signale des Modulators kleine Signale nicht zu sehr unterdrücken. Zusätzlich liegen bei 12 Äquivalenten Ameisensäure genau doppelt so viele Carboxylatgruppen des Modulators vor, wie durch den Linker in die Synthese mit eingebracht werden (3 Stoffmengenäquivalente Bernsteinsäure). In der „realen“ Syntheselösung (200 Äq. Ameisensäure) zur Bildung von kristallinem Material liegen nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen noch hohe Anteile an Bernsteinsäure und nur geringe Teile der entsprechenden Amide vor (Abbildung 73). Eine klare Zuordnung anhand der Peaklagen ist schwierig, da es vermutlich aufgrund der starken pH-Wert-Änderung durch die hohe Ameisensäurekonzentration zu einer starken Verschiebung der Signale zu den Referenzverbindungen kommt. Aus den Erfahrungen der nachfolgenden Experimente sowie den zwei kleinen Peaks, die vermutlich dem Monoamid zuzuordnen sind, kann jedoch vom Vorhandensein von freier Bernsteinsäure in relativ hohen Konzentrationen ausgegangen werden. Da der in hellblau markierte Peak des Monoamids keine Verschiebung zeigt, es jedoch zur Verschiebung der beiden Peaks kommt, welche von Carboxylatgruppen herrühren, wird die Hypothese des pH-Wert-Einflusses untermauert.

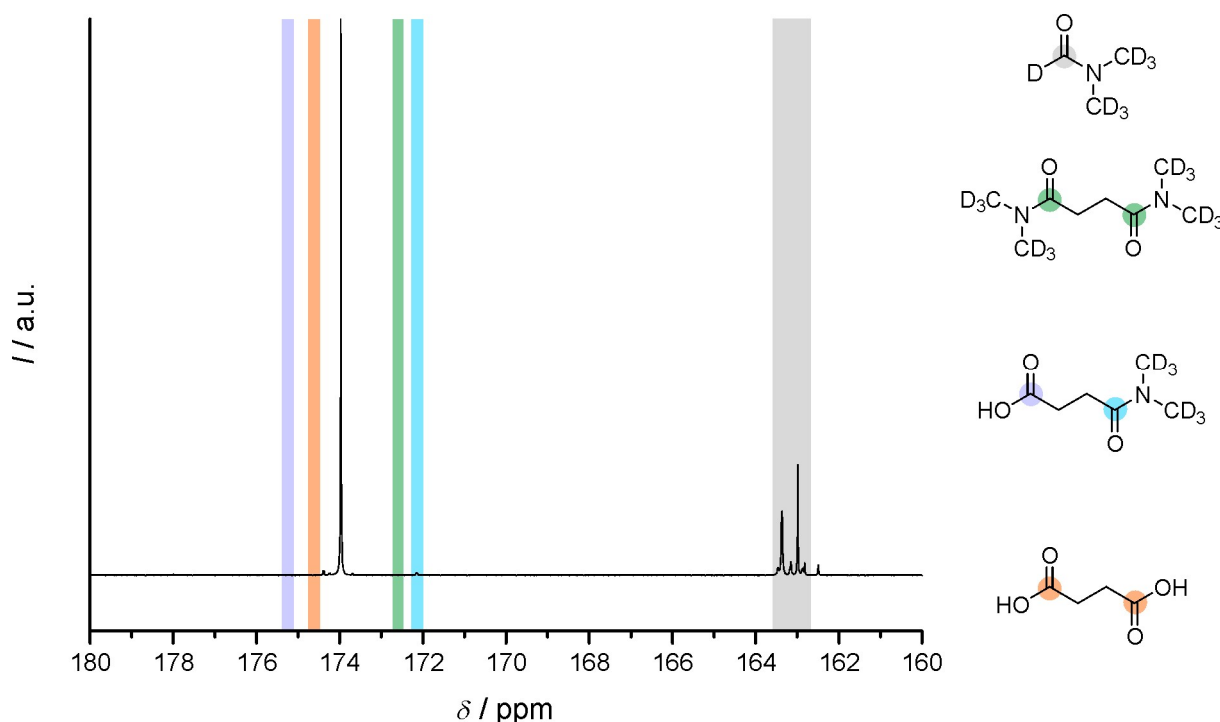


Abbildung 73:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von einer Reaktionslösung aus 1 Äq.  $\text{ZrCl}_4$ , 3 Äq.  $1,4\text{-}^{13}\text{C}_2$ -Bernsteinsäure, 200 Äq. Ameisensäure in 200 Äq.  $\text{DMF-d}_7$  nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (400 MHz,  $\text{DMF-d}_7$ , ref. solv. 163.150 ppm) mit farblicher Zuordnung von Peakpositionen und Kohlenstoffatomen in (von oben nach unten) DMF, dem Diamid und dem Monoamid der Bernsteinsäure, und der Bernsteinsäure selbst.

Zusätzlich ist im Spektrum die hohe Konzentration an Ameisensäure zu erkennen. Es liegt eine deutliche Überlagerung des Kohlenstoffatoms der Ameisensäure mit dem Kohlenstoffatom des Lösungsmittels im grau markierten Bereich vor.

Auch bei kleineren Modulatoranteilen liegen nach 7 Tagen Reaktionszeit noch relativ hohe Anteile an Bernsteinsäure vor, die aber im NMR-Spektrum klarer zugeordnet werden können. Auch hier kommt es wieder zu geringfügigen Verschiebungen der Carbonsäuresignale, die aber, offensichtlich durch den wegen des geringeren Ameisensäureanteils höheren pH-Wert, nicht so ausgeprägt sind wie im vorherigen Beispiel. Zusätzlich kann gezeigt werden, dass die Anwesenheit des Zirconiumsalzes in der Syntheselösung keinen nennenswerten Einfluss auf die Reaktionsprodukte hat (Abbildung 74).

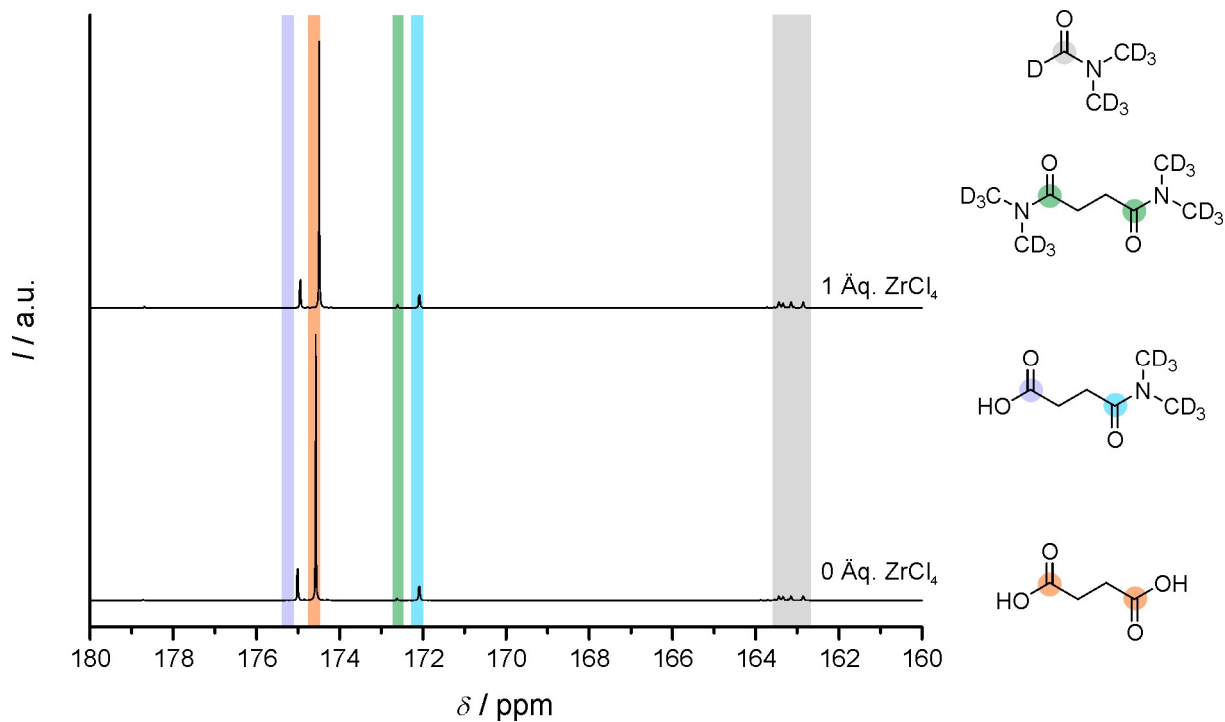


Abbildung 74:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von einer Reaktionslösung aus 3 Äq. 1,4- $^{13}\text{C}_2$ -Bernsteinsäure, 12 Äq. Ameisensäure in 200 Äq.  $\text{DMF-d}_7$  ohne (unten) und mit (oben) dem Zusatz von 1 Äq.  $\text{ZrCl}_4$  nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen bei 120 °C (400 MHz,  $\text{DMF-d}_7$ , ref. solv. 163.150 ppm) mit farblicher Zuordnung von Peakpositionen und Kohlenstoffatomen in (von oben nach unten) DMF, dem Diamid und dem Monoamid der Bernsteinsäure, und der Bernsteinsäure selbst.

Es können somit aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen keine eindeutigen Schlüsse gezogen werden, weshalb es erst bei hohen Modulatorkonzentrationen zur Bildung eines kristallinen Produktes kommt. Möglicherweise liegen auch in den amorphen Nebenprodukten Koordinationsverbindungen von IBUs und Linkermolekülen vor, die aber durch die kleinen Amidanteile so massiv gestört werden, dass sich kein kristallographisch wohlgeordnetes Material bilden kann.

Mit den oben ausgewählten Proben *Zr-suc\_200*, *Zr-suc\_500* und *Zr-suc\_1000* wurden noch weitere Untersuchungen angestellt. So zeigt sich in Physisorptionsexperimenten, dass diese drei Materialien für Stickstoff nicht in nennenswertem Umfang zugänglich sind (siehe Anhang, Abbildung 155). Rein rechnerisch würden sich (mittels qualitativ recht schlechter BET-Auswertung) spezifische Oberflächen von maximal  $60 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$  ergeben. Die geringen aufgenommenen Volumina sind durch die Adsorption von Stickstoff auf der Partikeloberfläche, in Räumen zwischen den Partikeln als auch im Bereich von oberflächennahen Defekten zu erklären. Gerade die interpartikulären Volumina werden auch durch

rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigt (Abbildung 75, z. B. *Zr-suc\_500* in 25.000-facher Vergrößerung).

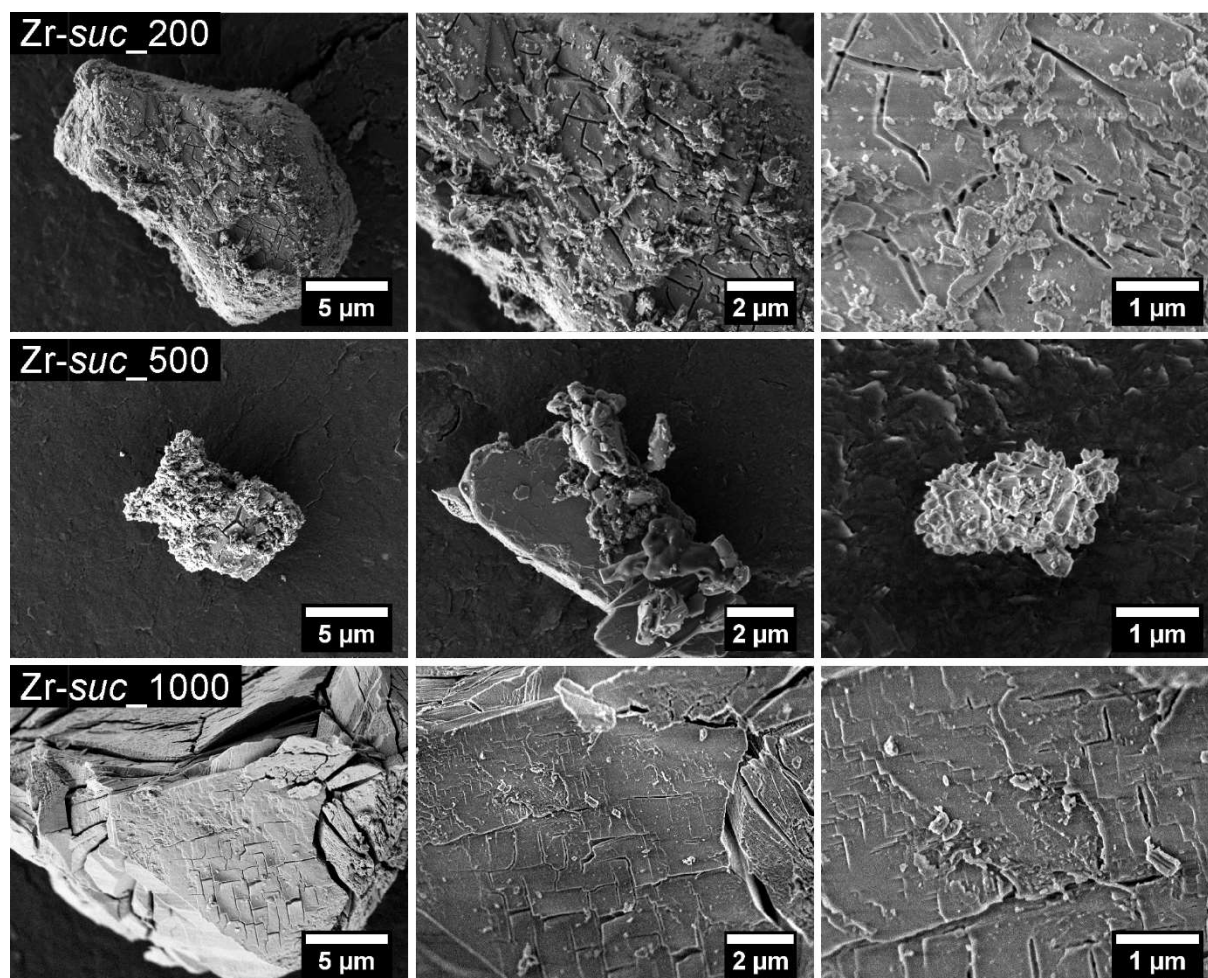


Abbildung 75: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von *Zr-suc\_200* (oben), *Zr-suc\_500* (Mitte) und *Zr-suc\_1000* (unten), jeweils 5.000-fache, 10.000-fache und 25.000-fache Vergrößerung.

In allen drei Fällen zeigen sich Partikel bzw. Partikelagglomerate ohne deutliche Morphologie. Zu großen Teilen liegen sehr große Partikel mit Abmessungen im Mikrometerbereich vor, die von großen Rissen durchzogen sind und einen schichtförmigen Aufbau der Strukturen suggerieren. Die großen Risse können direkt bei der Kristallisation der Materialien entstanden sein; eine durch die Trocknung der Materialien hervorgerufene Bildung erscheint aber wahrscheinlicher. Zusätzlich liegen in allen Fällen weitere kleinere Partikel im Größenbereich von einigen hundert Nanometern vor, die sowohl auf als auch getrennt von den großen Partikeln vorliegen und ebenfalls keine deutlichen Kristallitformen zeigen.

Die oben beschriebene nicht vorhandene Zugänglichkeit des Porensystems für Stickstoff ist aufgrund des verhältnismäßig kleinen Linkermoleküls und der kleinen Elementarzelle plausibel. Das Vorhandensein von sehr kleinen, unten den Messbedingungen nicht für Stickstoff zugänglichen Poren, konnte aber durch Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsmessungen bestätigt werden. Es zeigte sich, dass

das phasenreine *Zr-suc\_200* besonders viel Kohlenstoffdioxid aufnimmt und die Kapazität mit zunehmenden Fremdphasenanteil in *Zr-suc\_500* und noch stärker in *Zr-suc\_1000* abnimmt (Abbildung 76).

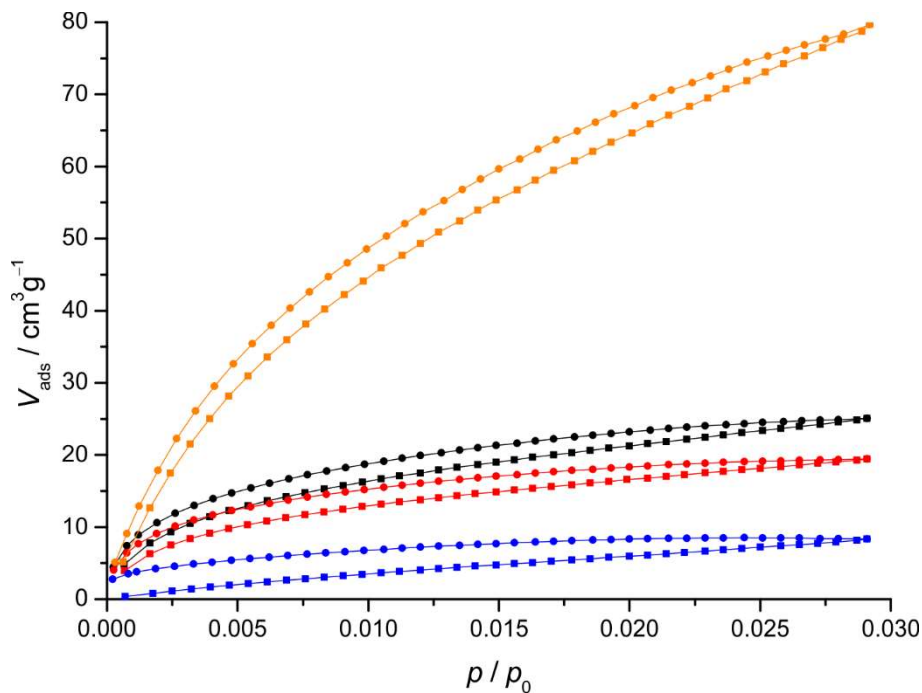


Abbildung 76: Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsisothermen (273 K; Adsorptionsäste: Quadrate; Desorptionsäste: Kreise) von *Zr-suc\_200* (schwarz), *Zr-suc\_500* (rot) und *Zr-suc\_1000* (blau) in Vergleich zu UiO-66 (orange).

Der Vergleich zeigt, dass *Zr-suc\_200* im betrachteten Druckbereich etwa ein Drittel des Adsorptionsvermögens von Kohlenstoffdioxid zu UiO-66 aufweist. Es handelt sich deshalb um ein Material, das nicht unerhebliche Mengen an Kohlenstoffdioxid aufnimmt, aber dabei für Stickstoff nicht zugänglich ist. Somit handelt es sich, trotz der nicht vollständig aufgeklärten Struktur, um ein interessantes Material zur Separation von Gasen.

Für eine technische Anwendung ist im nächsten Schritt die Stabilität eines solchen Materials von zentraler Bedeutung. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen zur Kristallinität des Materials nach einer 24-stündigen Lagerung an Luft bei unterschiedlichen Temperaturen angestellt (Abbildung 77). Aus diesen Röntgenpulverdiffraktogrammen ist zu erkennen, dass *Zr-suc\_200* nur eine geringe thermische Stabilität aufweist. Bereits die Lagerung an Luft bei 150 °C bewirkt eine deutliche Schädigung der Struktur. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus dem Kapitel zu den Phasen aus wässrigen Reaktionslösungen als auch zu den in diesem Kapitel ermittelten Zusammensetzungen der Phase. Durch den verhältnismäßig geringen Linkeranteil werden in der Struktur vergleichsweise wenige Verbrückungen zwischen den IBUs vorliegen, wodurch die Stabilität des Gerüsts deutlich reduziert wird.

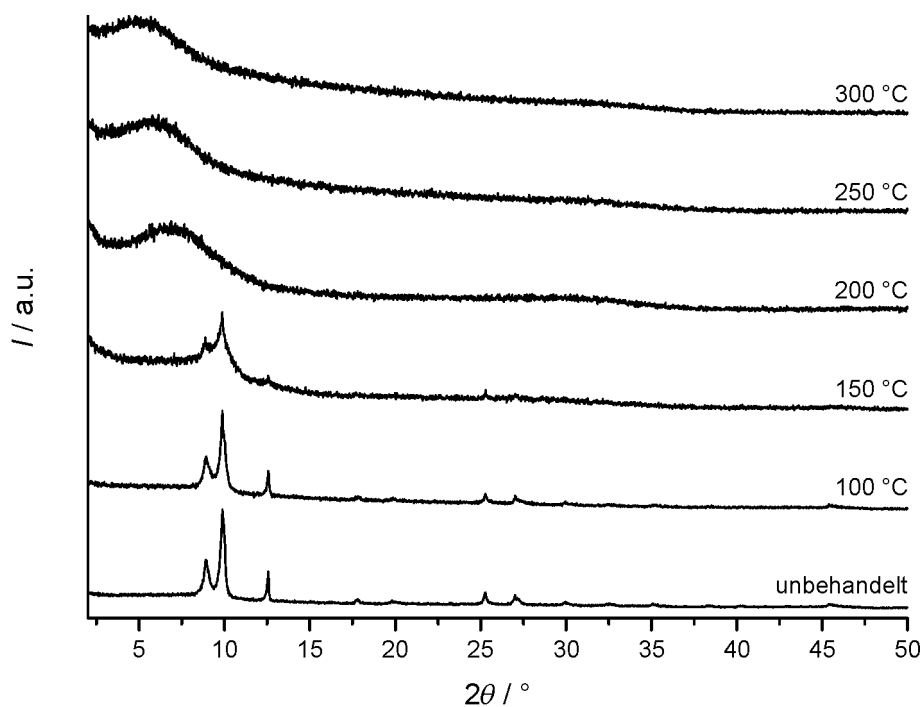


Abbildung 77: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zr-suc\_200 vor und nach der 24-stündigen Behandlung an Luft bei unterschiedlichen Temperaturen.

Dieser Abschnitt war der Untersuchung zu Synthesen eines Zr-succinat-MOFs in DMF gewidmet. Es zeigte sich, dass der als Modulator hinzugefügte, aber auch in den Produkten vorkommenden Ameisensäure ein entscheidender Einfluss zukommt. So hat sich gezeigt, dass kristalline Produkte nur unter dem Einfluss von verhältnismäßig großen Ameisensäurekonzentrationen zugänglich sind. Diese Materialien zeigen keine deutliche Partikelmorphologie und sind ferner für Stickstoff nicht zugänglich. Außerdem konnten aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Syntheselösungen keine deutlichen Rückschlüsse darauf gezogen werden, weshalb erst bei so hohen Modulatoranteilen ein kristallines Präzipitat gebildet wird.

Viele Synthesen von Metall-organischen Gerüstverbindungen liefern auch bei dem Zusatz von Benzoesäure oder Essigsäure kristalline Materialien. In einigen Fällen reicht sogar eine pH-Wert-Einstellung durch z. B. Salzsäure aus. Diese drei Stoffe wurden auch als Zusatzsubstanz für die Kristallisation von Zr-succinat-Gerüstverbindungen aus DMF-basierter Syntheselösung untersucht.

Im Falle der pH-Wert-Beeinflussung durch Salzsäure wurden keine kristallinen Präzipitate erhalten. Lediglich bei erhöhten Salzsäureanteilen (20 Äq.) wurde ein teilkristallines Produkt erhalten, das aber nicht weiter identifiziert werden konnte (Abbildung 78). Synthesen mit noch höheren Salzsäureanteilen wurden nicht weiter analysiert, da es dann zu einer Schädigung der Abdichtung der Reaktionsgefäße kam, weshalb die Synthesen nicht reproduzierbar waren. Es müsste eine grundlegende Änderung der Synthesen, z. B. die Durchführung in Autoklaven, erfolgen. Dieser Ansatz wurde aber nicht weiter verfolgt, da in diesem Fall keine Vergleichbarkeit zu den anderen vorgestellten Reihen mehr gegeben wäre.

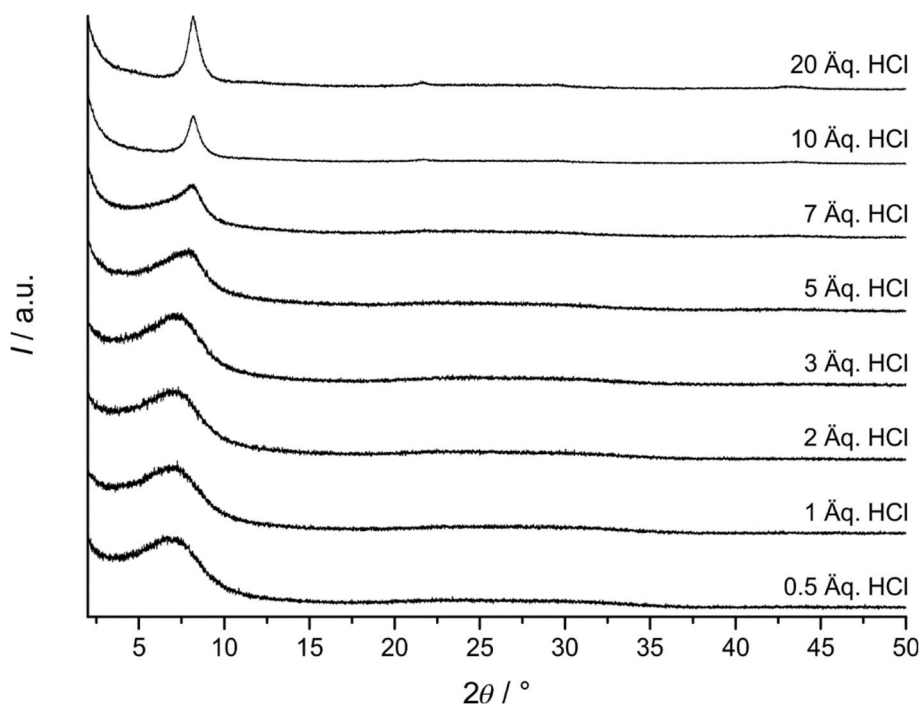


Abbildung 78: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen für *Zr-succinat*-Verbindungen mit variierenden Salzsäureanteilen (7 d, 120 °C Umluftofen); der mit der Salzsäure (37-%ig) eingeschleppte Wasseranteil wird nicht gesondert ausgewiesen.

In NMR-Studien zeigt sich, dass in einer Syntheselösung unter Einfluss von 12 Äquivalenten Salzsäure noch sehr große Mengen Bernsteinsäure und nur geringe Mengen der Amide vorliegen (Abbildung 79). Ein zu geringer Anteil an nicht mit dem Lösungsmittel reagiertem Linker sollte somit nicht die Hinderung für eine Kristallisation sein. Es zeigt sich, dass in noch verdünnteren Systemen sogar die Anwesenheit des gelösten Zirconium(IV)-chlorids, und die mit dessen Hydrolyse verbundene Ansäuerung der Syntheselösung, ausreicht, um eine Amidierung der Bernsteinsäure durch DMF weitestgehend zu unterdrücken (Abbildung 80).



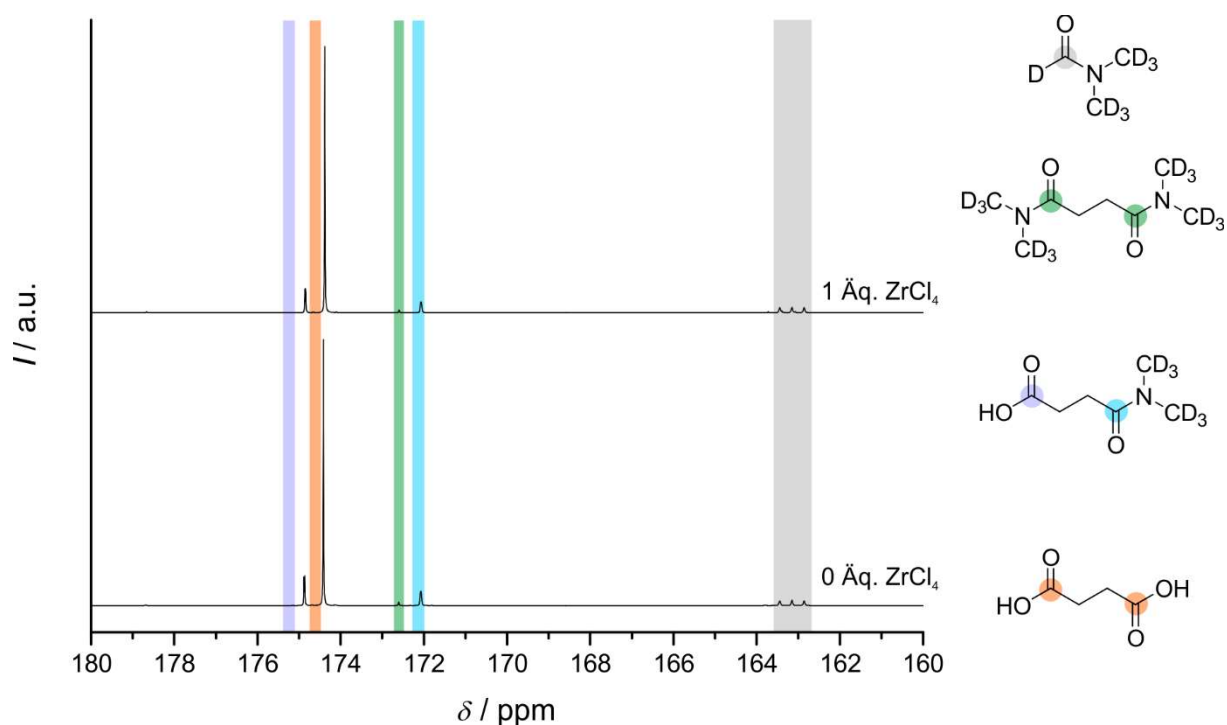


Abbildung 79:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von einer Reaktionslösung aus 3 Äq. 1,4- $^{13}\text{C}_2$ -Bernsteinsäure und 12 Äq. Salzsäure in 200 Äq. DMF- $\text{d}_7$  ohne (unten) und mit (oben) dem Zusatz von 1 Äq.  $\text{ZrCl}_4$  nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen bei 120 °C (400 MHz, DMF- $\text{d}_7$ , ref. solv. 163.150 ppm) mit farblicher Zuordnung von Peakpositionen und Kohlenstoffatomen in (von oben nach unten) DMF, dem Diamid und dem Monoamid der Bernsteinsäure, und der Bernsteinsäure selbst.

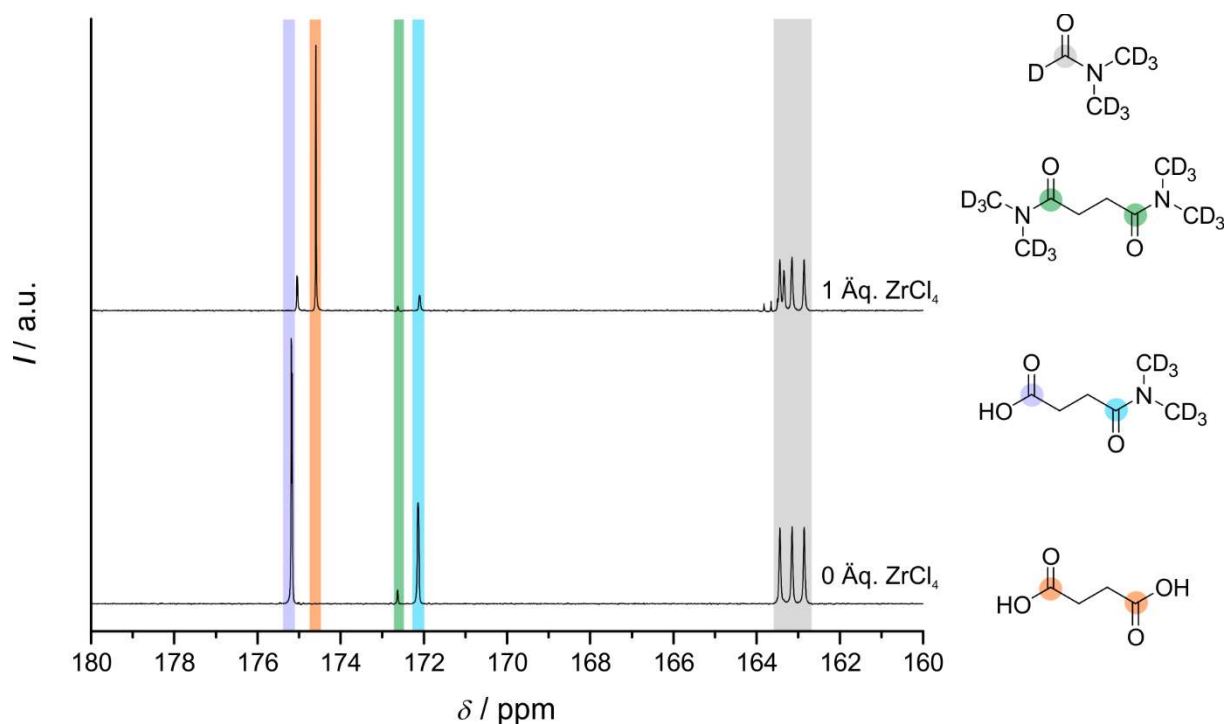


Abbildung 80:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von einer Reaktionslösung aus 1 Äq. 1,4- $^{13}\text{C}_2$ -Bernsteinsäure in 750 Äq. DMF- $\text{d}_7$  ohne (unten) und mit (oben) dem Zusatz von 1 Äq.  $\text{ZrCl}_4$  nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen bei 120 °C (400 MHz, DMF- $\text{d}_7$ , ref. solv. 163.150 ppm) mit farblicher Zuordnung von Peakpositionen und Kohlenstoffatomen in (von oben nach unten) DMF, dem Diamid und dem Monoamid der Bernsteinsäure, und der Bernsteinsäure selbst.

Der Einsatz von Benzoesäure als Modulator initiiert auch nicht die Bildung von kristallinen Materialien. Bis zu einem Benzoesäureanteil von drei Stoffmengenäquivalenten kommt es bei einer Reaktionszeit von 7 Tagen zur Bildung von amorphen Niederschlägen (siehe Anhang, Abbildung 156); noch höhere Benzoesäureanteile verhindern sogar die Bildung von Präzipitaten. Der Einsatz von 12 Äquivalenten Benzoesäure hindert anscheinend die Bildung von Amiden nicht in dem Maße, wie dies Salzsäure vermag. Es kommt zur deutlichen Bildung des Monoamids. Diese Bildung wird durch die Anwesenheit des Zirconium(IV)-chlorids etwas abgeschwächt (siehe Anhang Abbildung 157, vgl. Abbildung 79). Der Befund ist nicht überraschend, da Benzoesäure keine so stark saure Wirkung auf das System wie Salzsäure hat.

Auch der Zusatz von Essigsäure in der Syntheselösung führt nicht zur Bildung von kristallinen Materialien. Bei geringen Essigsäureanteilen kommt es zum Niederschlag von amorphen Materialien (siehe Anhang, Abbildung 158); bei Essigsäureanteilen von mehr als 50 Äquivalenten kommt es weder zur Präzipitation noch zu einer Trübung der Reaktionslösung. Dieses Verhalten mag darin begründet sein, dass es zur Ausbildung eines recht stabilen Zr-acetato-Clusters in der Syntheselösung kommt, welcher bereits im vorherigen Kapitel im Kontext der mit Essigsäure modulierten Synthesen in wässriger Lösung benannt wurde. Prinzipiell handelt es sich hierbei um einen Cluster, der das Grundgerüst der aus UiO-66 bekannten IBU aufweist, die dann durch zwölf Acetatmoleküle abgesättigt wird.<sup>338</sup> Für die Synthese von Verbindungen in dem hier untersuchten Reaktionssystem ist dies anscheinend nicht von Vorteil. Die Verwendung von vergleichbaren Clustern als Präkursor für die Kristallisation von MOFs ist bereits beschrieben worden; ein sehr frühes Beispiel dafür ist die Synthese des *Zr-muconat*-MOFs unter Zuhilfenahme eines mit Methacrylat-Gruppen abgesättigten Zr-Oxoclusters.<sup>62</sup> Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen an diesem System zeigen keine großen Unterschiede zu jenen, die im mit Benzoesäure modulierten System erhalten wurden; es liegen nach 7 Tagen Reaktionszeit noch immer relativ große Mengen Bernsteinsäure in der Reaktionslösung vor. Die Bildung der Amide wird offensichtlich behindert, aber nicht so stark wie beim Zusatz von Salzsäure zurückgedrängt (siehe Anhang, Abbildung 159).

Insgesamt kann festgehalten werden, dass ein phasenreiner *Zr-suc*-MOF aus einer DMF-basierten Syntheselösung unter dem Einfluss von Ameisensäure als Modulator (200 Äq.) kristallisiert werden kann. Die Struktur dieser für Kohlenstoffdioxid offenen Verbindung kann möglicherweise, wie bereits oben beschrieben, von MIP-204 bzw. MIP-203 durch weitere Substitution von Succinatanionen durch Formiatanionen abgeleitet werden. Dazu sei an dieser Stelle nochmals auf die Bachelorarbeit von Ken Bunge verwiesen.<sup>341</sup>

### 5.3 Präparation von MOF-Kompositen mit Kohlenstoffnanomaterialien

Wie im einführenden Kapitel dieser Arbeit als auch in den allgemeinen Grundlagen dargelegt wurde, stellen MOFs auch ein nicht zu unterschätzendes Potential für elektronische Anwendungen dar. Allerdings zeigen nur wenige MOFs eine intrinsische Leitfähigkeit und Methoden zur Generierung der elektrischen Leitfähigkeit, wie z. B. die Adsorption bestimmter Moleküle in die Porenräume, bringen Nachteile mit sich. Viele MOFs stellen aufgrund ihrer Porenstruktur, der Linkermoleküle oder ihrer IBU interessante Materialien für elektronische Anwendungen dar, allerdings sind sie oft isolierend oder nur schlecht elektrisch leitfähig. Aus diesem Grund besteht der Fokus dieser Arbeit darin, ein generelles Konzept zu erstellen, mit Hilfe dessen eine extrinsische Leitfähigkeit generiert wird. Als Beispielmaterial dient dazu UiO-66, da dieser MOF sehr stabil ist und somit bei diesen grundlegenden Untersuchungen keine maßgeblichen Probleme durch mögliche Zersetzungerscheinungen des MOFs erwartet werden. Im weiteren Verlauf wird der Fokus auf Derivate des UiO-66 als auch auf weitere Zirconium-basierte MOFs gelegt.

Zur Erzeugung der extrinsischen Leitfähigkeit werden in dieser Arbeit Kohlenstoffmaterialien eingesetzt. Dazu werden zuerst Komposite mit chemisch konvertiertem Graphen als zweidimensionales Kohlenstoffmaterial knapp vorgestellt; der Großteil dieses Unterkapitels fokussiert den Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren als eindimensionales Kompositmaterial. Große Anteile des Unterkapitels sind publiziert.<sup>28</sup>

#### 5.3.1 Komposite aus UiO-66 und Graphen

Die Auswahlmöglichkeiten an Kohlenstoffmaterialien für Komposite sind vielfältig. Technisch werden oftmals Ruße eingesetzt, die allerdings in vielen Fällen keine hochsymmetrische Struktur aufweisen. Als Kohlenstoffmaterial mit hoher Strukturierung ist Graphit naheliegend. Allerdings ist es einsichtig, dass aufgrund des Mehrschichtensystems des Materials nur relativ inhomogene Komposite mit verhältnismäßig hohem Kohlenstoffanteil zum Erhalt einer elektrischen Leitfähigkeit präpariert werden können. Eine Alternative zum Graphit stellt das Graphen dar, da es sich um Monolagen handelt, wodurch sehr viel homogenere Komposite mit deutlich mehr Kontaktstellen zwischen den Materialien erwartet werden können. So würde mutmaßlich der Kohlenstoffanteil bei einer zum Graphit-Komposit vergleichbaren Leitfähigkeit erheblich reduziert werden können, wodurch der Einsatz in technischen Anwendungen deutlich interessanter wird.

Die für diese Arbeit durchgeführte Synthese von chemisch konvertiertem Graphen aus Graphitoxid ist vielfach beschrieben worden, weshalb keine weitere Charakterisierung des Graphitoxids und des Graphens erfolgt.<sup>164,206,320–322</sup> Für einen genaueren Einblick in die Präparation von Kompositen aus Graphen und UiO-66 sei zusätzlich auf die Bachelorarbeit von Justus Pawlak verwiesen, auf dessen Ergebnissen Teile dieses Kapitels basieren.<sup>322</sup> Die erfolgreiche Reduktion des Graphitoxids kann auch schon durch eine farbliche Änderung nachvollzogen werden – die bräunliche Färbung des Graphitoxids

verschwindet und es wird ein schwarzes Material erhalten. Zusätzlich kann davon ausgegangen werden, dass möglicherweise nicht vollständig reduziertes Graphitoxid im Zuge der thermischen Belastung während der eigentlichen MOF-Synthese vollständig reduziert wird.<sup>342,343</sup>

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass eine Kristallisation von UiO-66 auch in Anwesenheit höherer Massenanteile an Graphen möglich ist. Dies ist durch den Vergleich von Röntgenpulverdiffraktogrammen zu erkennen (Abbildung 81).

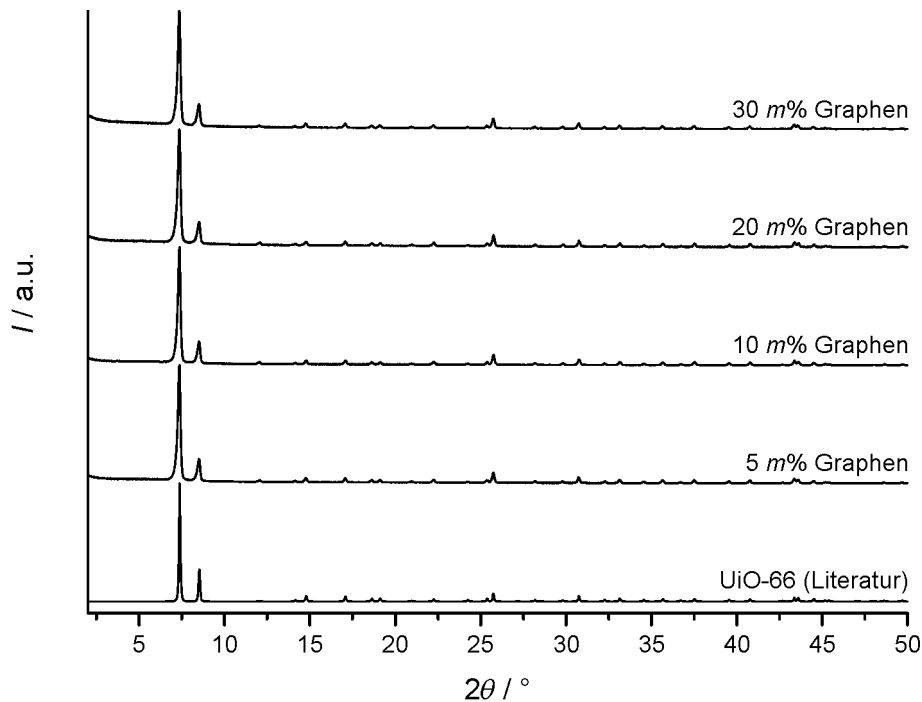


Abbildung 81: Röntgenpulverdiffraktogramme von Kompositen aus UiO-66 und unterschiedlichen Massenanteilen Graphen im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm von UiO-66.<sup>55</sup>

Die Diffraktogramme geben einen guten Eindruck darüber, dass die Anwesenheit von Graphen, auch in erhöhten Konzentrationen, die Kristallisation weder stört noch beeinflusst. Es liegt nahezu eine Deckungsgleichheit der Diffraktogramme vor, weshalb ein Einfluss auf die Kristallgröße durch das Kohlenstoffmaterial zumindest anhand der Röntgenbeugung nicht zu erkennen ist. Würden Komposite mit Graphitoxid synthetisiert und anschließend reduziert werden, so würde die Partikelgröße des MOFs tendenziell mit steigendem Graphitoxidanteil abnehmen. Dieser Effekt scheint in der Acidität des Graphitoxids begründet zu sein, wodurch das Kristallwachstum verringert wird.<sup>322</sup>

Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen, dass sich UiO-66 gebildet hat, allerdings geben sie noch keine Auskunft über die Homogenität des Komposits. Informationen hierzu können aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen gezogen werden (Abbildung 82).

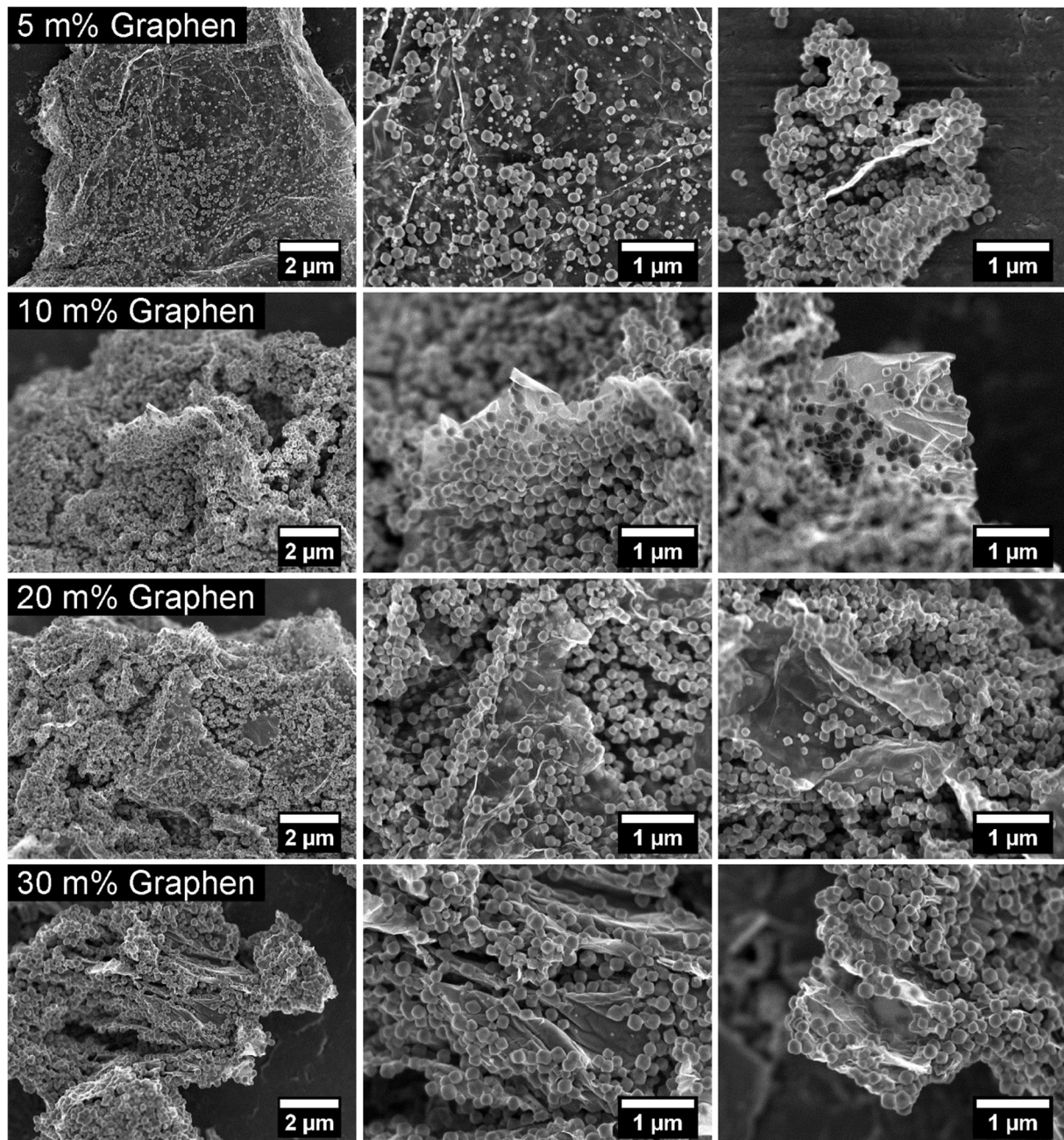


Abbildung 82: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von UiO-66-Graphen-Kompositen mit unterschiedlichen Graphenanteilen (von oben nach unten: 5 m%, 10 m%, 20 m%, 30 m%; jeweils 10.000- und 25.000-fache Vergrößerungen).

Es ist zunächst zu erkennen, dass, wie durch diesen Syntheseweg erwartet, keine Graphen-Monolagen vorliegen. Allerdings kann angenommen werden, dass es sehr viel weniger Lagen als im Graphit sein werden, weshalb von einem Vorteil ausgegangen werden kann. Die UiO-66-Partikel liegen kaum aggregiert auf den Graphenschichten vor. Dabei ist anzumerken, dass es gerade bei Kompositen mit geringem Massenanteil an Graphen zu einer Vielzahl an Partikeln kommt, die keinen Kontakt zum Kohlenstoffmaterial haben. Im Gegenzug liegen bei erhöhten Graphenanteilen auch Bereiche des Graphens vor, die nicht oder kaum von Kristalliten bedeckt werden. Der Großteil der UiO-66-Partikel liegt in einem Größenbereich von etwa 100 bis 180 Nanometern vor. Bei allen Kompositen sind aber

noch einige deutlich kleinere Partikel zu erkennen, die sich vermutlich durch einen Ostwald-Reifungsprozess im Prozess der Auflösung befinden. Im Komposit mit 30 Massenprozent Graphen liegen vergleichsweise große Partikel mit einem Durchmesser von bis zu 250 nm vor. Der Grund für diese Abweichung wurde nicht weiter untersucht. Möglicherweise kommt es durch die Strukturierung des Komposits zu sterisch günstigeren Partikelanordnungen, wodurch ggf. eine Ostwald-Reifung beschleunigt werden könnte.

Ein zentraler Punkt, weshalb gerade MOFs mit einer elektrischen Leitfähigkeit ausgestattet werden sollen, ist ihre Porosität. Dies muss natürlich auch in den Kompositen gegeben sein – Abbildung 83 zeigt die Stickstoff-Physisorptionsisothermen von UiO-66 und den entsprechenden Graphen-Kompositen.

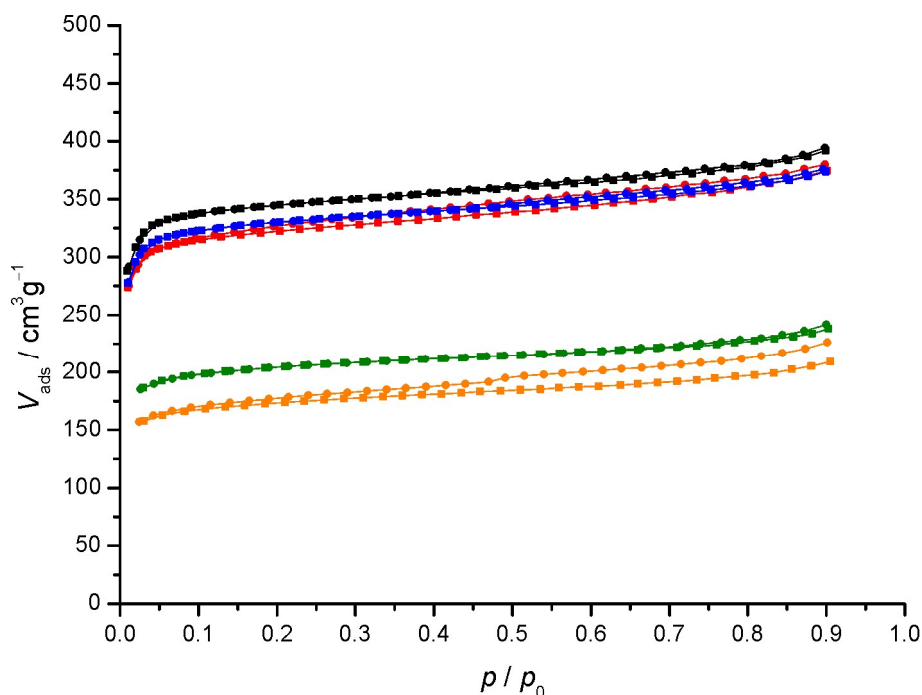


Abbildung 83: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) von UiO-66 (schwarz) und entsprechenden Graphen-Kompositen mit 5 m% (rot), 10 m% (blau), 20 m% (grün) und 30 m% (orange); Adsorptionspunkte: Quadrate, Desorptionspunkte: Kreise.

Es ist zu erkennen, dass ein Anteil von bis zu 10 Massenprozent Graphen nur geringfügig die Physisorptionseigenschaften der Materialien ändert. Deutlich höhere Anteile Kohlenstoffmaterial erniedrigen jedoch die BET-Oberflächen als auch die Porenvolumina deutlich (Tabelle 21). Zusätzlich ist im Falle von 30 Massenprozent Graphen eine Hysterese zwischen dem Adsorptions- und dem Desorptionszweig zu erkennen. Möglicherweise handelt es sich um eine Art von Strukturierungseffekt, bei dem die Graphenlagen durch die teilweise fast schon regelmäßige Anordnung der MOF-Kristalle in Abstände zueinander geraten, wodurch Kapillarkondensationen erfolgen könnten.

Tabelle 21: BET-Oberflächen und Porenvolumina (bei  $p/p_0 = 0.9$ ) aus Stickstoff-Physisorptionsmessungen von UiO-66 und diversen UiO-66–Graphen-Kompositen.

	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
UiO-66	1410	0.60
UiO-66 mit 5 m% Graphen	1310	0.58
UiO-66 mit 10 m% Graphen	1345	0.58
UiO-66 mit 20 m% Graphen	800	0.37
UiO-66 mit 30 m% Graphen	675	0.32

Neben der Porosität ist, wie oben auch schon angedeutet, die elektrische Leitfähigkeit der Materialien von zentraler Bedeutung. Zur Bestimmung von elektrischen Leitfähigkeiten an Pulvern wird in dieser Arbeit unter Argonatmosphäre die van der Pauw-Methode an Presslingen eingesetzt. Mit dieser Methode konnte keine Leitfähigkeit von reinem UiO-66 nachgewiesen werden. Dem MOF konnte allerdings durch die Bildung von Kompositen mit Graphen eine extrinsische elektrische Leitfähigkeit zugeführt werden. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Massenanteil des Graphens im Komposit ist in Abbildung 84 dargestellt.

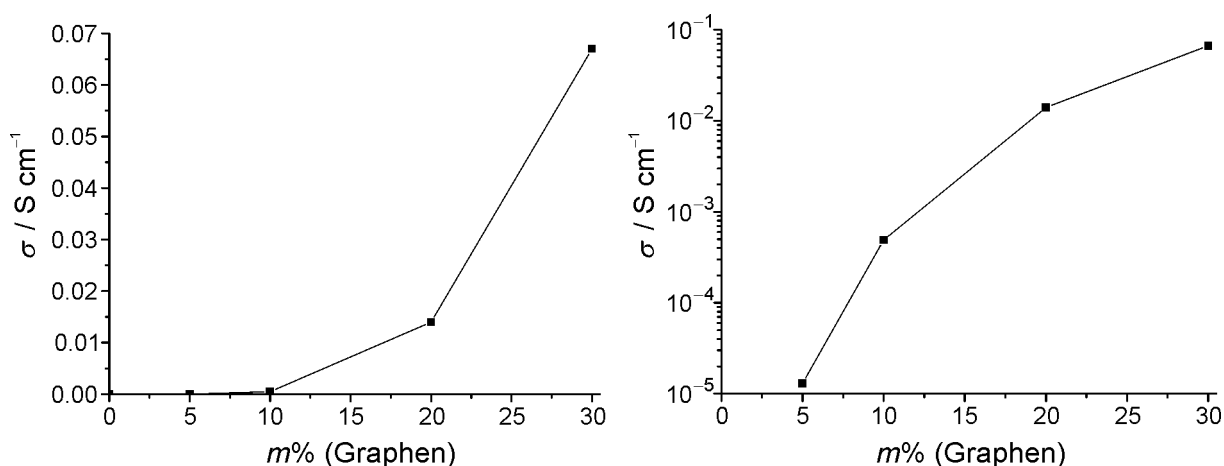


Abbildung 84: Elektrische Leitfähigkeit von UiO-66 und seinen Kompositen mit Graphen in unterschiedlichen Massenanteilen (links: lineare Auftragung, rechts: logarithmische Auftragung).

Durch die gezielte Zugabe von speziellen Mengen an Graphen zu den Syntheselösungen können die elektrischen Leitfähigkeiten der Komposite über einen großen Bereich eingestellt werden. Hierbei ist zu beachten, dass kein linearer Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der zugegebenen Graphenmenge besteht. Offenbar liegt ein Perkolationssystem vor: Erhöhte Graphenmengen erhöhen drastisch die Kontaktmöglichkeiten zwischen den einzelnen Graphenschichten, wodurch die Leitfähigkeit immens gesteigert wird. Wird beispielsweise die Menge an Graphen in einem Komposit mit 5 Massenprozent Graphen verdoppelt, so erreicht die Leitfähigkeit etwa das 400-fache ihres Ausgangswertes; wird der Anteil versechsfacht, so liegt eine über 5000-fache elektrische Leitfähigkeit

vor. Da die genauen Werte der Leitfähigkeiten in Abbildung 84 nicht exakt abzulesen sind, sind sie in Tabelle 32 im Anhang aufgeführt.

Zwei wichtige Eigenschaften der Komposite sind in diesem Kapitel bislang vorgestellt worden: Die Porosität und die elektrische Leitfähigkeit. Da diese Eigenschaften in einer Anwendung im Idealfall korreliert eingesetzt werden sollen, ist die Abhängigkeit dieser beiden Größen zueinander in der nachstehenden Abbildung 85 aufgeführt.

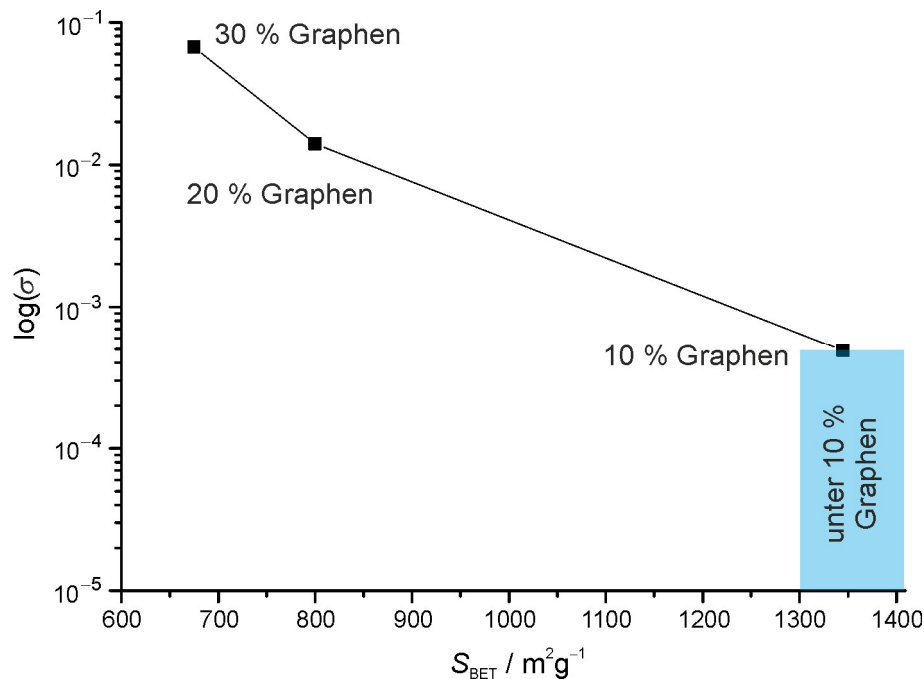


Abbildung 85: Elektrische Leitfähigkeiten und BET-Oberflächen von Kompositen aus UiO-66 und Graphen mit unterschiedlichem Massenanteil des Kohlenstoffmaterials; Komposite mit weniger als 10 Massenprozent Graphen werden mutmaßlich in dem blau markierten Bereich liegen.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass poröse, elektrisch leitfähige Komposite aus UiO-66 und Graphen präpariert werden können. Der Wert der elektrischen Leitfähigkeit wird dabei maßgeblich, neben der eigentlichen Menge an Kohlenstoffmaterial im Komposit, durch die Strukturierung bzw. die Perkolation des zweidimensionalen Graphens verursacht. Da für viele Anwendungen das Kohlenstoffmaterial nur das „tote Material“ darstellt, das die extrinsische Leitfähigkeit einbringt, wäre es sinnvoll, den Kohlenstoffanteil bei gleichbleibender Leitfähigkeit zu verringern. Dies könnte durch eine Erhöhung der Perkulationsraten durch den Einsatz eines eindimensionalen Kohlenstoffmaterials, wie z. B. Kohlenstoffnanoröhren, erfolgen. Komposite mit diesem Material werden deshalb in den nachfolgenden Abschnitten vorgestellt.



### 5.3.2 Komposite aus UiO-66 und dessen Derivaten mit Kohlenstoffnanoröhren

Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass mit dem zweidimensionalen chemisch konvertierten Graphen leitfähige Komposite mit UiO-66 präpariert werden können. In diesem Abschnitt werden nun Kohlenstoffnanoröhren als eindimensionales Kohlenstoffmaterial in Kompositen mit UiO-66 verarbeitet. Der grundlegende Gedanke besteht darin, dass ein homogeneres und stärker verwachsenes Material erhalten wird, wodurch eine mit den Graphen-Kompositen vergleichbare elektrische Leitfähigkeit bereits bei geringerem Kohlenstoff-Anteil erreicht werden kann. In der Folge wäre der Anteil des Aktivmaterials, also des MOFs, im Komposit bei vergleichbarer Leitfähigkeit höher, wodurch die Materialien für Anwendungen noch interessanter werden würden.

Für die Kristallisationsexperimente von UiO-66 in Anwesenheit von CNTs wurden mehrwändige CNTs (MWCNTs, engl. *multi-wall carbon nanotubes*) verwendet. Diese Kohlenstoffnanoröhren wurden zunächst mit Carbonsäuregruppen funktionalisiert, wodurch angenommen werden kann, dass das  $sp^2$ -System der äußeren CNT-Wand zumindest teilweise zerstört mit  $sp^3$ -Hybridisierungen vorliegt. Dadurch sinkt die Leitfähigkeit der äußeren Wandung deutlich ab und wird nun vor allem durch die inneren Schichten aufrechterhalten. Aufgrund dieser Tatsache wurden keine SWCNTs (engl. *single-wall carbon nanotubes*) verwendet, da in diesem Fall erhebliche Einbußen der elektrischen Leitfähigkeit zu erwarten sind. Eine Charakterisierung der funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren entfällt, da dieser Prozess in diversen Publikationen bereits beschrieben worden ist.<sup>323,344,345</sup>

Die Kristallisation von UiO-66 (50 Äquivalente Ameisensäure, 6 Stunden Reaktionszeit, gerührte Synthese) in Anwesenheit von Kohlenstoffnanoröhren erfolgt auch bei der Verwendung von höheren Anteilen des leitfähigen Materials wie aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen ersichtlich ist (Abbildung 86).

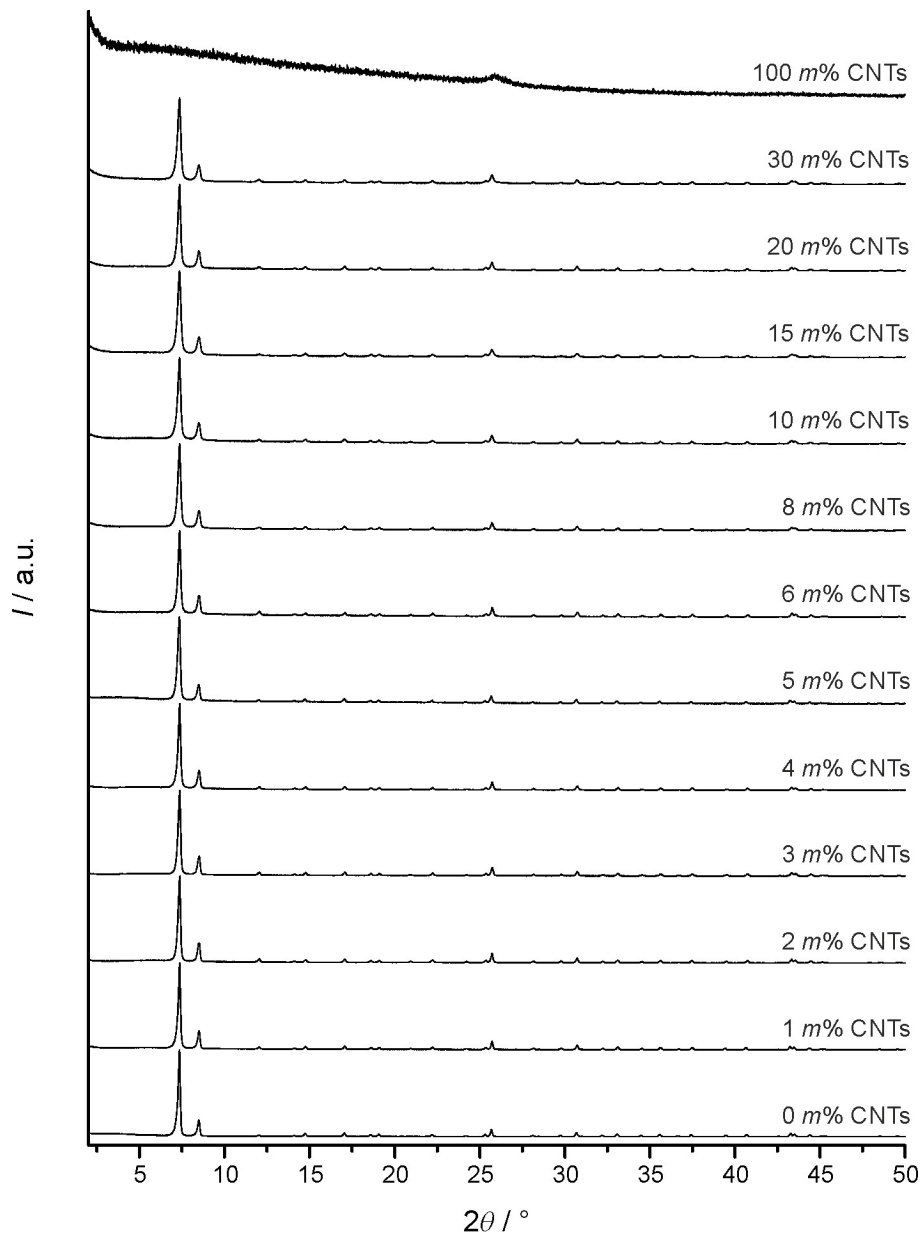


Abbildung 86: Röntgenpulverdiffraktogramme von UiO-66–CNT-Kompositen mit steigendem CNT-Anteil. Nach<sup>28</sup>.

Die Kristallinität des MOFs scheint nicht deutlich durch die CNTs beeinflusst zu werden; es kommt lediglich zu einer geringfügigen Verbreiterung der Reflexe mit steigendem CNT-Anteil. Hieraus kann die These formuliert werden, dass ein höherer CNT-Anteil im Komposit zu kleineren kristallinen Domänen des MOFs führt. Bei geringen CNT-Anteilen ist die Reflexverbreiterung nur sehr gering, weshalb die Scherrer-Gleichung zur Partikelgrößenbestimmung nicht eingesetzt werden sollte. Bei höheren Massenanteilen an Kohlenstoffnanoröhren ist dies hingegen möglich – die Scherrer-Gleichung liefert für das Komposit mit 5 Massenprozent CNTs eine mittlere Größe der kristallinen Bereiche von 93 nm und bei der Verwendung von 30 Massenprozent Kohlenstoffmaterial eine mittlere Domänengröße von 62 nm. Die Carboxylat-Funktionalisierung der CNT wird für die Bildung der MOF-Kristalle mutmaßlich als Nukleationszentrum dienen. Somit ist es nicht verwunderlich, dass bei

höherem CNT-Anteil kleinere Kristallite aufgrund der größeren Anzahl der Nukleationszentren gebildet werden.

Die Annahmen der Änderungen der Partikelgrößen können durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen untermauert werden. Zusätzlich können Eindrücke über die Homogenität der Komposite gewonnen werden. Dies ist in Abbildung 87 am Beispiel des Komposits mit einem CNT-Anteil von 20 Massenprozent gezeigt. Im weiteren Verlauf wird der Anteil der CNTs lediglich durch eine Prozentangabe hinter dem MOF verdeutlicht; in diesem Fall handelt es sich dann um UiO-66\_20%.

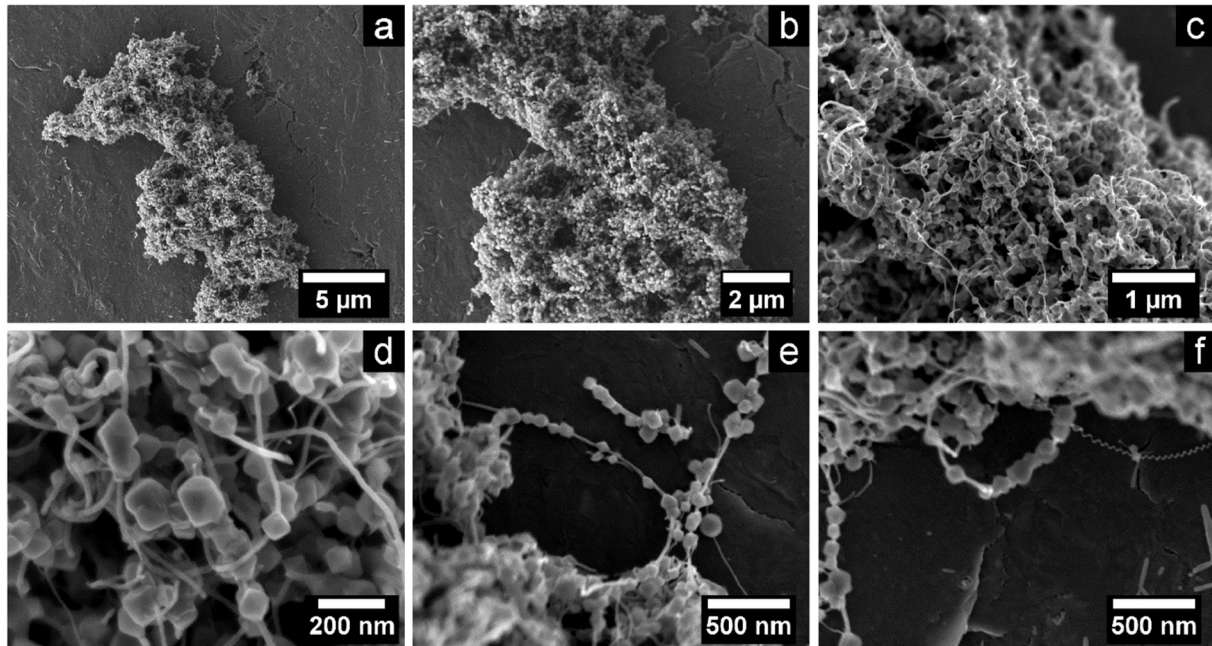


Abbildung 87: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Nanokomposits UiO-66\_20% nach einer Reaktionszeit von 6 h (a: 5.000-, b: 10.000-, c: 25.000-, d: 100.000-, e: 50.000-, f: 50.000-fache Vergrößerung). Nach<sup>28</sup>.

Aus den Aufnahmen ist ersichtlich, dass es sich um hochgradig homogene Nanokomposite aus den MOF-Kristallen und CNTs handelt. Die mit einer Kristallisationszeit von 6 Stunden dargestellten MOF-Kristalle zeigen in ihrem stark verwachsenen Netzwerk mit Kohlenstoffnanoröhren einen Größenbereich von 50 bis 200 nm (Abbildung 87, a-c). In verschiedenen Bereichen sind auch MOF-Partikel zu erkennen, die eine CNT komplett umschließen (Abbildung 87 d). Die MOF-Kristalle an sich sind im Komposit kaum verwachsenen und in dem stark verflochtenem CNT-Netzwerk sind keine ausgedehnten Bereiche ohne MOF-Kristalle zu erkennen. In Randbereichen der MOF-CNT-Komposit-Aggregate wird die Strukturierung etwas offener und es können weiterführende Erkenntnisse über die Textur erlangt werden. Hier sind einzelne CNTs in ihrer vollen Ausdehnung erkennbar, auf denen die MOF-Kristalle wie Perlen auf einer Kette erscheinen (Abbildung 87 e-f). Durch diesen Eindruck wird die Annahme, dass die CNTs als Nukleationszentren für die MOF-Kristalle dienen, weiter untermauert. Die einzeln vorliegenden Kristalle werden dabei vermutlich aufgrund dessen gebildet, dass der MOF im

näheren Bereich während des Wachstums die Reaktionsspezies aufbraucht, sodass der nächste Partikel erst in einem bestimmten Abstand gebildet werden kann.

Werden die Kristallisationen nicht über 6 Stunden, sondern über die für MOF-Synthesen üblichen 24 Stunden durchgeführt, so werden weniger homogene Materialien erhalten. Die MOF-Kristalle werden deutlich größer und haben nun Durchmesser im Mikrometerbereich. Außerdem ist das erhaltene Material aufgrund der deutlich größeren, ineinander verwachsenen Partikel nicht mehr als Nanokomposit zu bezeichnen. Gleichzeitig zeigen sich Regionen mit nahezu nicht bewachsenen CNTs (Abbildung 88).

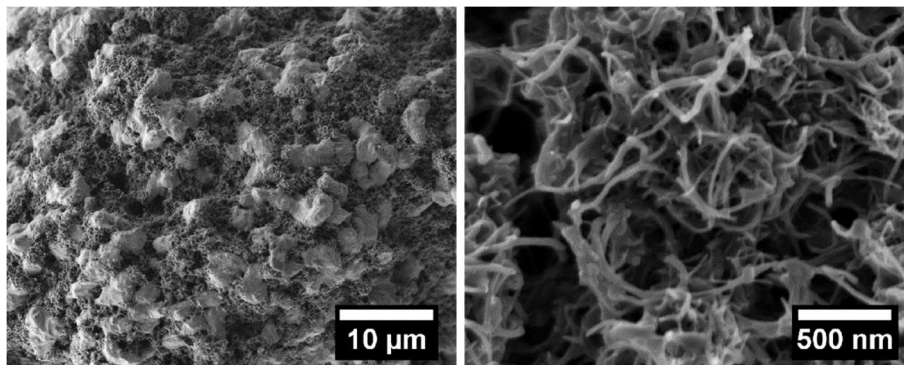


Abbildung 88: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des wenig homogenen Komposits UiO-66\_20% nach einer Reaktionszeit von 24 h (2.500- bzw. 50.000-fache Vergrößerung). Nach<sup>28</sup>.

Dieses Verhalten kann mit der Ostwald-Reifung erklärt werden: Kleinere Partikel werden bei längerer Reaktionsdauer zu Gunsten des Wachstums größerer Partikel abgebaut. Dieser Prozess reduziert die Grenzflächen zwischen den Bestandteilen des Komposits, wodurch auch weniger Interaktionen vorliegen werden.

REM-Aufnahmen von Kompositen unterschiedlicher Massenanteile an CNTs zeigen, dass es bei geringen CNT-Anteilen zu einer nahezu vollständigen Einkapselung der CNTs durch die MOF-Kristalle kommt; deutlich höhere CNT-Anteile führen dann zu größeren Bereichen unbedeckter Kohlenstoffnanoröhren (Abbildung 89).

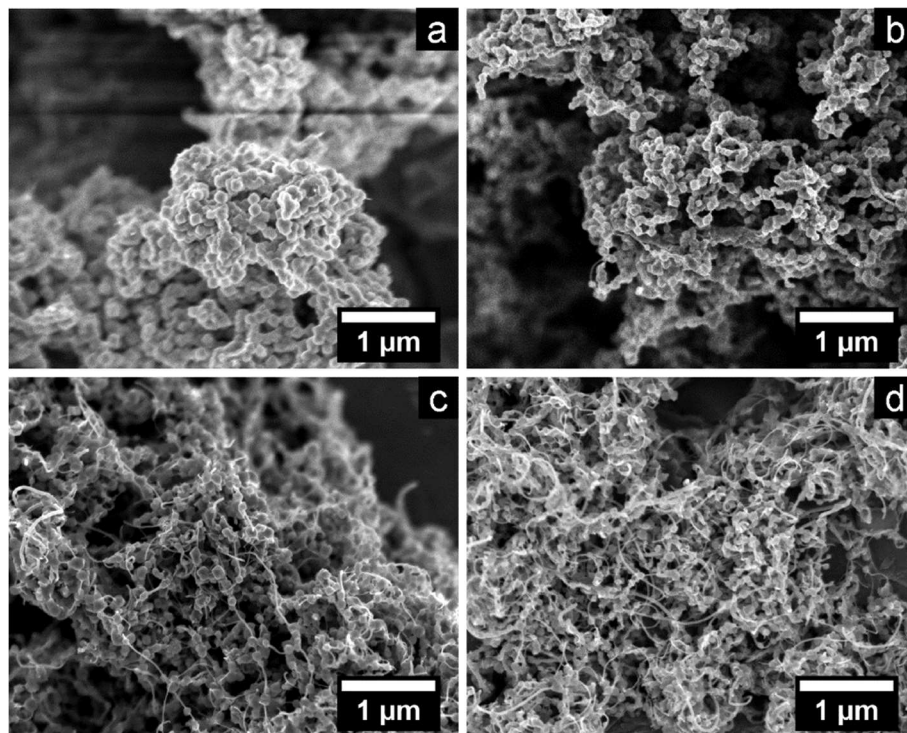


Abbildung 89: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen UiO-66-basierter Komposite mit unterschiedlichen Massenanteilen CNTs (a: 5 m%, b: 10 m%, c: 20 m%, d: 30 m%; jeweils 25.000-fache Vergrößerung). Nach<sup>28</sup>.

Anhand der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen kann abgeleitet werden, dass es zu einem sehr engen Kontakt zwischen den MOF-Kristallen und den CNTs kommt. Es kann aber nicht eindeutig festgestellt werden, ob die CNTs direkt durch den Kristall hindurchgehen oder ob der Kristall nur direkt auf der CNT aufgewachsen ist. Aus transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen ist zu erkennen, dass die CNTs direkt durch die MOF-Kristalle hindurch führen (Abbildung 90).

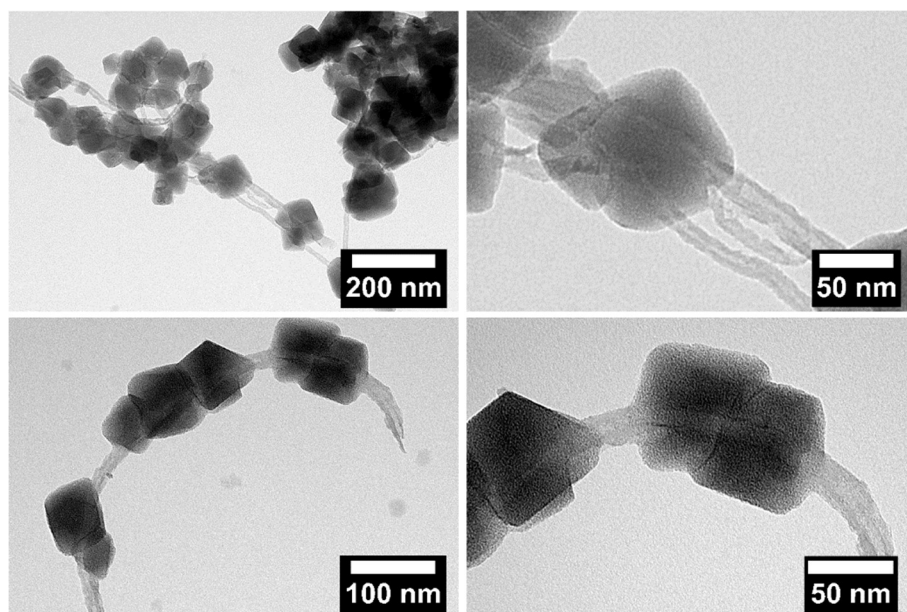


Abbildung 90: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von UiO-66\_10% nach einer Reaktionszeit von 6 h. Nach<sup>28</sup>.

Im Material nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden kann zwar nicht das Porensystem des MOFs, welches vermutlich durch den Elektronenstrahl geschädigt wird, erkannt werden, aber zumindest die leicht geriffelte Oberfläche von MOF-Kristalliten, die in weiterführenden Studien bereits beschrieben worden ist.<sup>346,347</sup> Vor allem aber zeigen die Aufnahmen, dass die CNTs direkt durch die MOF-Nanokristalle führen und in einigen Fällen auch mehr als eine CNT von einem MOF-Kristall umschlossen wird (Abbildung 90, oben rechts).

Bei der Herstellung der Komposite wird der CNT-Anteil in der Synthesedisersion durch die Zugabe bestimmter Volumina einer DMF-basierten CNT-Dispersion und bei hohen CNT-Anteilen durch die Zugabe bestimmter Mengen trockener CNTs bestimmt. Für die Kristallisation des MOFs werden bestimmte Mengen des Zirconiumsalzes und des Linkers hinzugegeben. Allerdings kann nur anhand der Einwaagen kein Rückschluss darauf gezogen werden, ob es zu einer quantitativen Kristallisation des MOFs kommt. Durch eine nicht quantitative Kristallisation würde es dann zu Abweichungen der Zusammensetzung des Nanokomposits kommen. Zur Prüfung der tatsächlichen Kompositzusammensetzung wurden thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurden Materialien mit erhöhten CNT-Anteilen ausgewählt, da bei geringen CNT-Anteilen der Fehler der Methode einen zu großen Einfluss hätte. Massenverlustkurven von reinem UiO-66 und reinen CNTs sind in Vergleich zu einem Komposit im Anhang zu finden (Abbildung 160).

Die beispielhafte Verbindung UiO-66\_20% zeigt einen ersten Massenverlust bis zu einer Temperatur von etwa 150 °C (Abbildung 91). Dieser Verlust wird durch das Entfernen verschiedener Gastmoleküle, vor allem von Lösungsmittelresten und Luftfeuchtigkeit, aus dem Porensystem des MOFs verursacht. Im weiteren Verlauf des Thermogramms kommt es zu einer weiteren, aber deutlich langsameren Massenabnahme. In diesem Bereich wird es zu einer beginnenden Zersetzung des MOFs kommen, z. B. der einsetzenden Dehydroxylierung der IBUs und Vorgänge an den Defekten im Kristall. Zusätzlich könnte es in diesem Abschnitt des Thermogramms auch zu ersten Veränderungen der CNTs, wie z. B. der Decarboxylierung der Carboxyfunctionalitäten, kommen. Dieser Bereich der Massenverlustkurve wird von einer größeren Stufe von ca. 420 bis 620 °C gefolgt, in welchem es zur Zersetzung sämtlicher kohlenstoffbasierter Materialien, also Linkermoleküle und CNTs, kommt. Am Ende des Thermogramms wird ein anorganischer Rückstand aus Zirconiumdioxid erhalten. Werden aus den Massenverlusten die Gastmoleküle herausgerechnet, können die experimentellen Massenverluste mit den theoretischen Massenverlusten des Komposits verglichen werden (Tabelle 22).

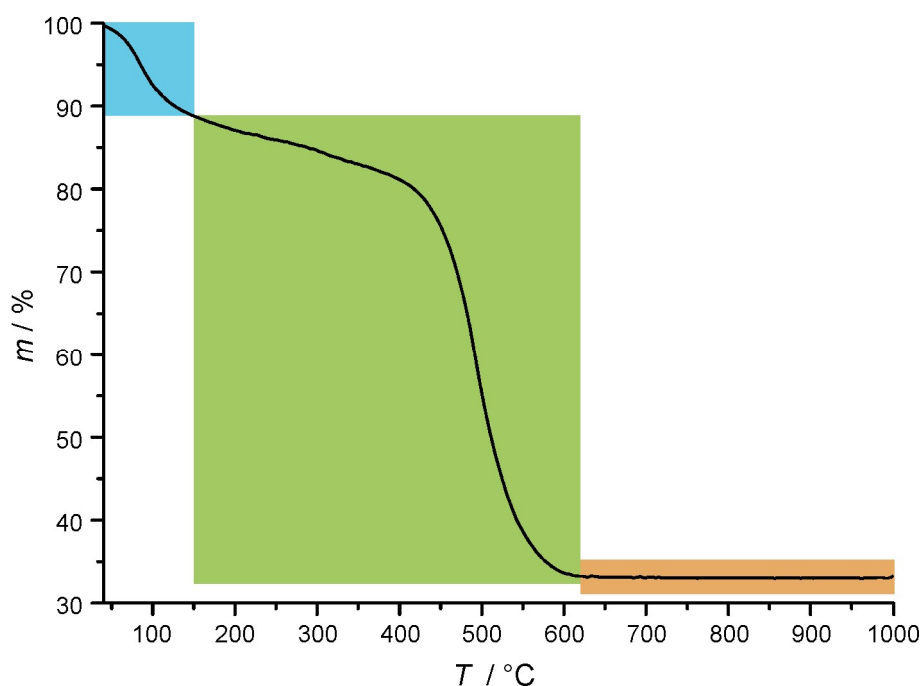


Abbildung 91: Thermogramm und Analyse von UiO-66\_20% (blau: Desorption von Gastmolekülen; grün: gemeinsame Zersetzung von Linker und CNTs; orange: anorganischer Rückstand (ZrO<sub>2</sub>)). Nach<sup>28</sup>.

Tabelle 22: Massenverluste in der thermogravimetrischen Analyse von UiO-66\_20%; die korrigierten Daten entsprechen den experimentellen Daten nach Gastabzug; die theoretischen Daten sind auf Basis einer vollständigen Kristallisation des MOFs berechnet.

UiO-66_20%	Experimentell	Korrigiert	Theoretisch
Desorption der Gäste	- 11.2%	-	-
Linker und CNT Zersetzung	- 55.5%	- 62.5%	- 64.5%
Anorganischer Rückstand (ZrO <sub>2</sub> )	33.3%	37.5%	35.5%

Im vorgestellten Fall stimmen die experimentellen Daten gut mit den erwarteten Werten überein. Aufgrund der sich überschneidenden Zersetzung der Linkermoleküle und der Oxidation der CNTs, können die Anteile nicht separat voneinander betrachtet werden. Um dies zu umgehen, wurde das Experiment mit einem MOF mit einem thermisch labileren Linkermolekül, dem UiO-66-(OH)<sub>2</sub>, in einem Komposit mit 20 Massenprozent CNTs wiederholt (Abbildung 92).



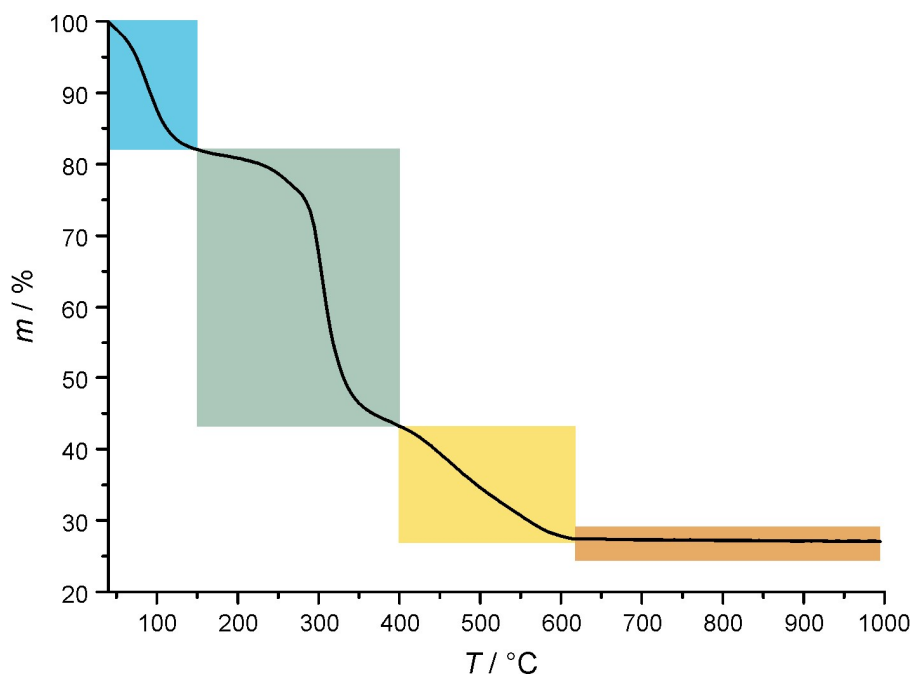


Abbildung 92: Thermogramm und Analyse von UiO-66\_20% (blau: Desorption von Gastmolekülen; cyan: Zersetzung des Linkers; gelb: Zersetzung der CNTs; orange: anorganischer Rückstand ( $\text{ZrO}_2$ )). Nach<sup>28</sup>.

Vergleichbar mit UiO-66\_20%, kann auch im Fall von UiO-66-(OH)<sub>2</sub>\_20% der Bereich bis ca. 150 °C der Desorption von Gastmolekülen zugeschrieben werden. Im nachfolgenden Abschnitt kommt es allerdings zu einem gravierenden Unterschied: Im Fall von UiO-66-(OH)<sub>2</sub>\_20% erfolgt ein Massenverlust von 150 bis 400 °C, welcher der Zersetzung des Linkermoleküls zugeschrieben werden kann. Erst danach, in einem weiteren Schritt, ist die oxidative Zersetzung der CNTs erkennbar. Bei 620 °C enden die Massenverluste wieder in einem anorganischen Rest aus Zirkoniumdioxid. Auch in diesem Fall ist eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Gast-korrigierten Daten und den berechneten Werten vorhanden (Tabelle 23).

Tabelle 23: Massenverluste in der thermogravimetrischen Analyse von UiO-66-(OH)<sub>2</sub>\_20%; die korrigierten Daten entsprechen den experimentellen Daten nach Gastabzug; die theoretischen Daten sind auf Basis einer vollständigen Kristallisation des MOFs berechnet.

UiO-66-(OH) <sub>2</sub> _20%	Experimentell	Korrigiert	Theoretisch
Desorption der Gäste	- 17.9%	-	-
Linker-Zersetzung	- 38.8%	- 47.3%	- 48.1%
CNT-Zersetzung	- 16.2%	- 19.7%	- 20.0%
Anorganischer Rückstand ( $\text{ZrO}_2$ )	27.1%	33.0%	31.9%



Die geringfügigen Abweichungen zwischen den Werten ist experimentellen Ungenauigkeiten als auch Toleranzen bei der Festlegung der Stufen zuzuschreiben. Insgesamt kann anhand des Experiments eine quantitative Kristallisation des MOFs in Anwesenheit der CNTs bescheinigt werden. Die hat den enormen experimentellen Vorteil, dass die Zusammensetzung des Komposits nur und direkt durch die Einwaagen für das Synthesegemisch bestimmt wird. Weitere Thermogramme von UiO-66 und UiO-66-(OH)<sub>2</sub> in Kompositen mit unterschiedlichen Anteilen an CNTs sind im Anhang hinterlegt (Abbildung 161, Abbildung 162, Tabelle 33, Tabelle 34).

Für eine Vielzahl an potentiellen Anwendungen ist es notwendig, dass das Porensystem des MOFs auch im Komposit zur Verfügung steht. Um dies zu prüfen, wurden Stickstoff-Physisorptionsisothermen von UiO-66, reinen CNTs, als auch von Kompositen mit unterschiedlichsten CNT-Anteilen aufgenommen und hieraus BET-Oberflächen und Porenvolumina bestimmt (Abbildung 93, Tabelle 24).

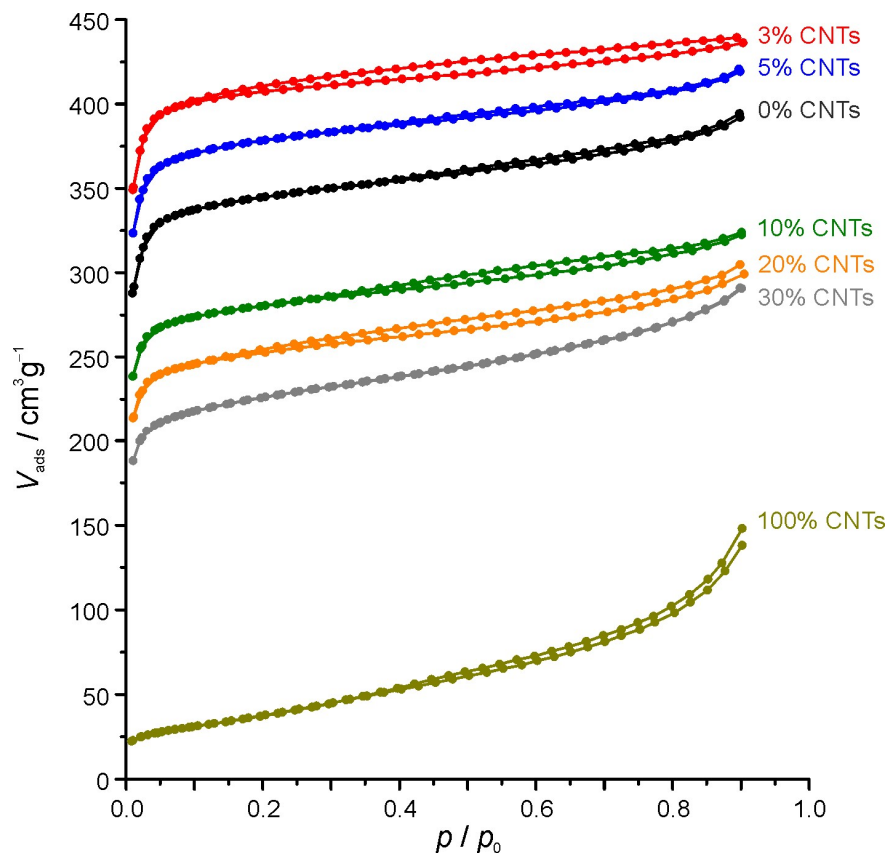


Abbildung 93: Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen (77 K) von reinem UiO-66, reinen CNTs sowie verschiedenen UiO-66-CNT-Kompositen. Nach<sup>28</sup>.

Tabelle 24: BET-Oberflächen und Porenvolumina ( $p/p_0 = 0.9$ ) von reinem UiO-66, reinen CNTs sowie verschiedenen UiO-66–CNT-Kompositen.

	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
UiO-66	1410	0.60
UiO-66_3%	1680	0.67
UiO-66_5%	1545	0.65
UiO-66_10%	1135	0.50
UiO-66_20%	1020	0.46
UiO-66_30%	895	0.45
CNTs	145	0.21

Grundsätzlich ist zu erkennen, dass die Komposite hohe BET-Oberflächen und Porenvolumina aufweisen; sie sind also wie der reine MOF hochgradig porös und es kann keine nachteilige Wirkung der CNTs auf die Physisorptionseigenschaften erkannt werden. Trotzdem sind die Veränderungen der Isothermen von Materialien mit den unterschiedlichen CNT-Anteilen zu diskutieren, da die Porosität neben der elektrischen Leitfähigkeit ein zentraler Punkt der avisierten Materialien darstellt. Die Porenvolumina von Kompositen mit geringen CNT-Anteilen sind im Vergleich mit reinem UiO-66 leicht erhöht; werden größere Mengen CNTs eingesetzt, so fallen die Porenvolumina nur leicht ab. Werden beispielsweise 30 Massenprozent CNTs zugesetzt, so wird das Porenvolumen des Materials um ca. 25 % reduziert. Die BET-Oberflächen zeigen ein vergleichbares Verhalten: Kleine CNT-Anteile bewirken einen Anstieg der BET-Oberfläche, während es bei größeren CNT-Anteilen zu einer kontinuierlichen Verringerung kommt. Selbst reine CNTs zeigen nicht zu vernachlässigende Porenvolumina und BET-Oberflächen, auch wenn diese Werte deutlich geringer als die von reinem UiO-66 sind. Eine lineare Abnahme der BET-Oberfläche und des Porenvolumens könnte durch die Vermischung der Komponenten im Komposit erklärt werden; allerdings ist diese Linearität in diesem Fall nur bedingt erkennbar. Außerdem ist es verwunderlich, dass die Komposite mit geringen CNT-Anteilen noch höhere Werte zeigen als der eigentliche MOF. Möglicherweise spielen hier Effekte in der Komplexität einer solchen MOF-Synthese eine Rolle und können nicht mit einfachen Mitteln erklärt werden. So kann schon der Modulator eine Rolle spielen, der die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt, die ihrerseits aber gleichzeitig durch die als Nukleationszentren dienenden funktionalisierten CNTs wieder beschleunigt wird. Eine schnelle Kristallisation kann zu Strukturen mit erhöhtem Defektanteil führen – gleichzeitig ist aber auch die Präsenz eines Modulators in der Synthese eines Zirconium-basierten MOFs trotz der Verlangsamung der Kristallisation dafür bekannt, besonders defektreiche Kristalle zu bilden. Treten Defekte als fehlende Linkermoleküle oder fehlende IBUs auf, so wird dadurch die Porosität des MOFs erhöht. Die leichten Hysteresen in einigen Isothermenverläufen sprechen für solche Defekte, die sogar soweit ausgedehnt erscheinen, dass es zu Defekten im mesoporösen Bereich kommt.

Insgesamt zeigen aber die Physisorptionsuntersuchungen, dass die erhaltenen Nanokomposite poröse Materialien sind, die für die Adsorption von Molekülen oder für gezielte Einlagerungen in den Poren geeignet sind. Somit stehen mögliche Anwendung z. B. als Elektrodenmaterial in Batterien oder Superkondensatoren, als auch als Aktivmaterial in Sensoranwendungen oder als System zur Medikamentenfreisetzung offen.

Zur Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit der erhaltenen Materialien wurden von der Pausenmessungen durchgeführt. Für die Messungen wurden Presslinge aus den Pulvern mithilfe einer hydraulischen Presse angefertigt. Durch diesen Umgang eröffnet sich die Frage, ob die porösen Materialien auch nach dem Pressvorgang noch kristallin sind bzw. ob das zu untersuchende Material überhaupt noch vorliegt. Aus diesem Grund wurde eine beispielhafte Probe vor und nach dem Pressen röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht und es wurden Physisorptionsmessungen durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden die Presslinge zerrieben, sodass Pulver zur Verfügung standen.

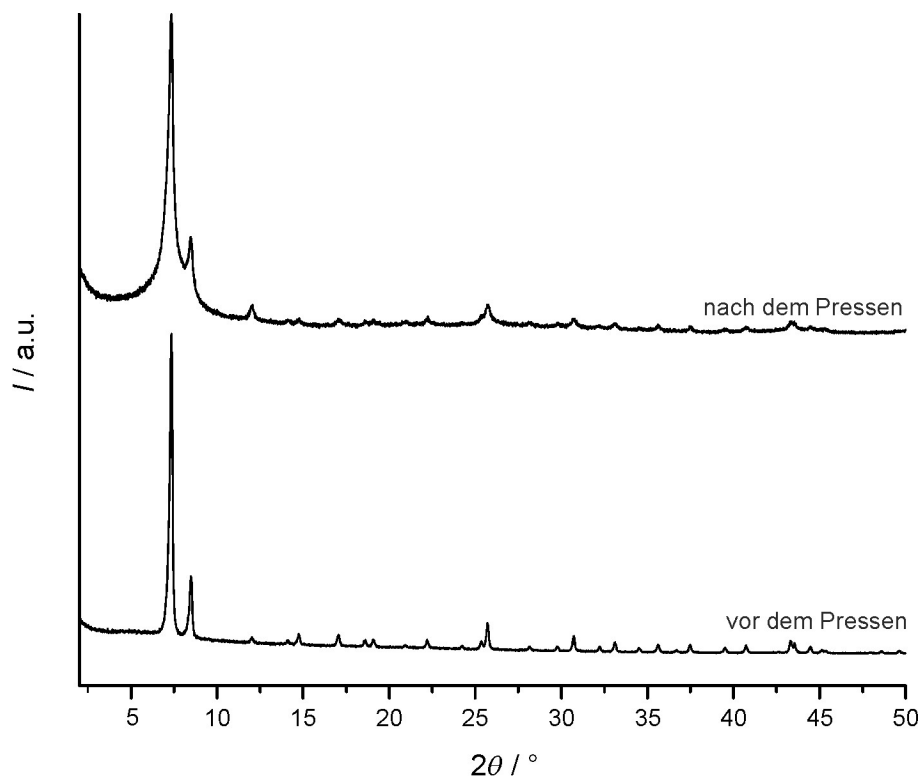


Abbildung 94: Röntgenpulverdiffraktogramme von UiO-66\_5% vor und nach dem Pressvorgang. Nach<sup>28</sup>.

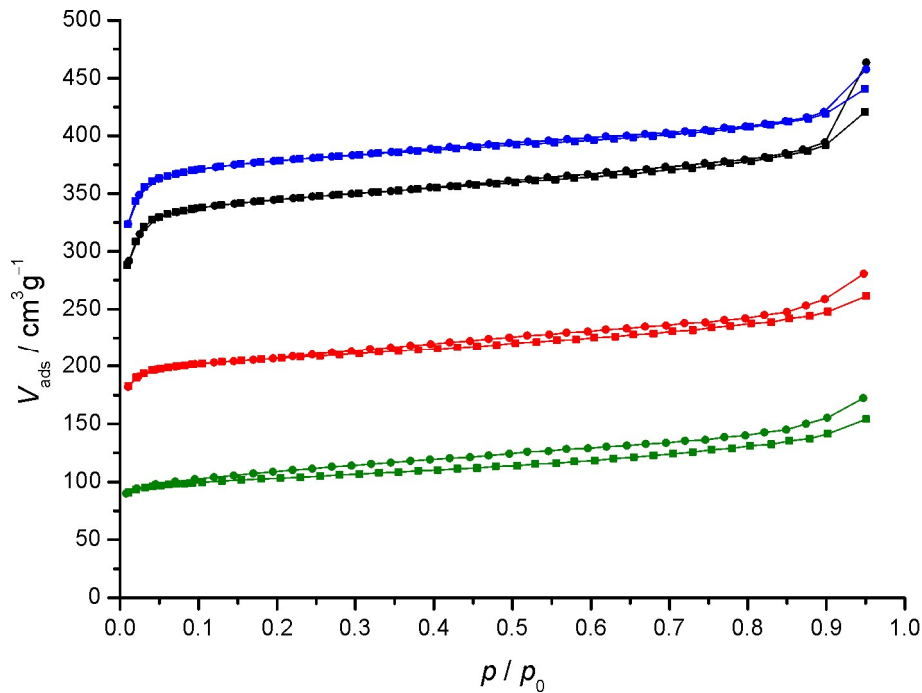


Abbildung 95: Stickstoff-Physisorptionsisothermen von UiO-66 vor (schwarz) und nach dem Pressen (rot) sowie von UiO-66\_5% vor (blau) und nach dem Pressen (grün) (Quadrate: Adsorptionsäste; Kreise: Desorptionsäste).

Aus dem Diffraktogramm ist erkennbar, dass es nur zu einem gewissen Verlust an Kristallinität durch den Verdichtungsvorgang kommt (Abbildung 94). Anhand der breiteren Reflexe, aber dem gleichzeitigen Vorhandensein von Reflexen bei größeren Beugungswinkeln, kann geschlossen werden, dass es vornehmlich zu einer Verkleinerung der kristallinen Domänen kommt. Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen (Abbildung 95) zeigen, dass nach wie vor poröses Material vorliegt, es aber zu einer deutlichen Reduzierung der BET-Oberflächen und der Porenvolumina kommt. Im Falle von UiO-66\_5% liegen nach dem Pressen nur noch 37 % der BET-Oberfläche und 34 % des Porenvolumens ( $p / p_0 = 0.9$ ) vor; bei der Untersuchung des reinen UiO-66 liegen nach dem Pressen hingegen noch 59 % der BET-Oberfläche bzw. 63 % des Porenvolumens vor. Diese drastischere Reduzierung im Falle des Komposits könnte darauf zurückgeführt werden, dass an den Grenzflächen zwischen den Materialkomponenten „Sollbruchstellen“ vorliegen und es durch die Druckeinwirkung auf diesem Wege zu einer stärkeren Zerstörung des Porensystems kommt. Diese Annahme kann durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen untermauert werden (Abbildung 96). Es zeigt sich, dass es durch das Pressen von UiO-66 nur zu geringfügigen Partikelveränderungen kommt. Im Fall des Komposits sind die Partikelmorphologien nach dem Pressen deutlich stärker verändert und es kommt teilweise zu einem Ablösen der „MOF-Hülle“ von den CNTs. Da das Ablösen und das Auseinanderbrechen der MOF-Partikel vermutlich erst durch das Zerreiben der Presslinge für die Präparation der REM-Träger zustande kommen wird und noch immer vergleichbare Materialien mit unveränderter Zusammensetzung vorliegen, wurden die Leitfähigkeitsmessungen dennoch an Presslingen vorgenommen.

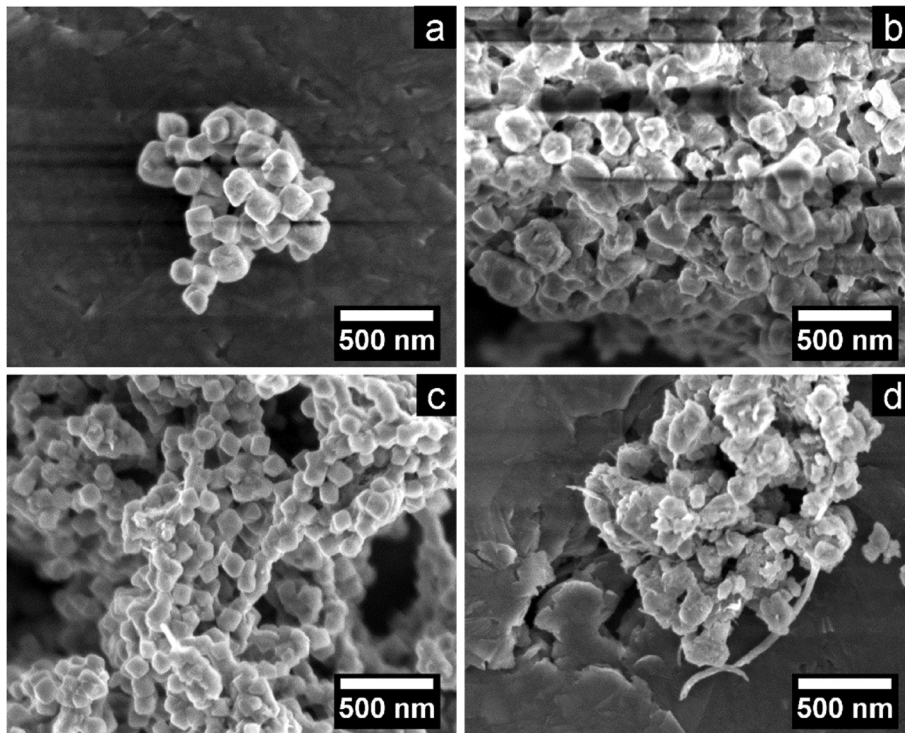


Abbildung 96: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von UiO-66 vor (a) und nach dem Pressen (b) sowie von UiO-66\_5% vor (c) und nach dem Pressen (d); 50.000-fache Vergrößerung.

Die eigentlichen Leitfähigkeitsmessungen wurden je Probe an drei verschiedenen Presslingen durchgeführt, damit mögliche Qualitätsunterschiede einzelner Presslinge erkannt und ausgeglichen werden. In Abbildung 97 sind die ermittelten Leitfähigkeiten des reinen UiO-66, der Komposite und der reinen CNTs auf unterschiedliche Weisen aufgetragen und in Tabelle 25 zusammengefasst.

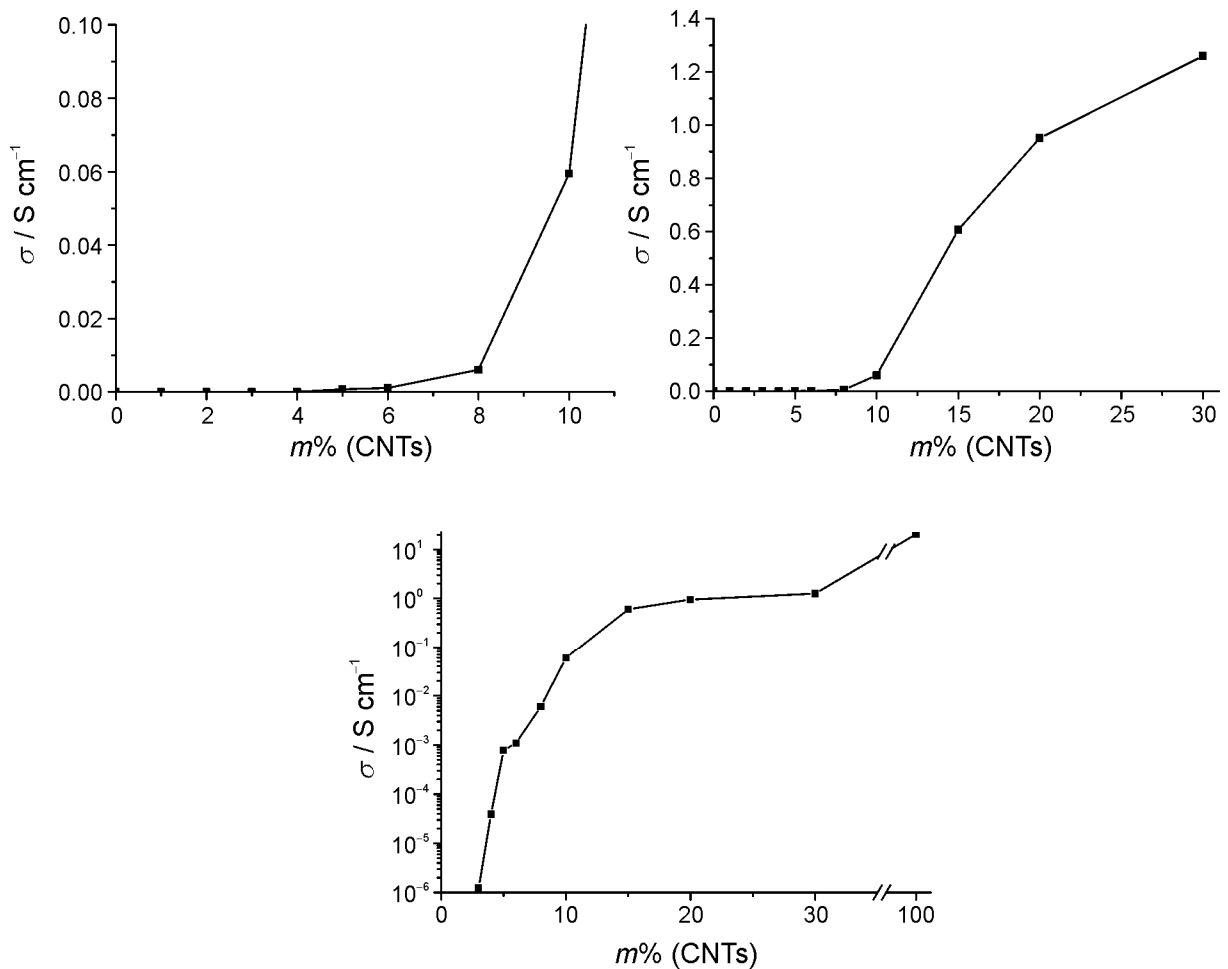


Abbildung 97: Spezifische elektrische Leitfähigkeiten von UiO-66, CNTs als auch UiO-66–CNT-Kompositen mit unterschiedlichen Massenanteilen an CNTs in verschiedenen Auftragungen (oben links: Proben mit geringen Mengen an CNTs; oben rechts: Proben mit CNT-Gehalt bis 30 m%; unten: logarithmische Auftragung aller untersuchten Proben). Nach<sup>28</sup>

Tabelle 25: Ermittelte spezifische Leitfähigkeiten der Presslinge aus UiO-66, CNTs und UiO-66–CNT-Kompositen.

Massenanteil CNTs / %	$\sigma / S \cdot \text{cm}^{-1}$
0 – 2	nicht messbar
3	$1.3 \cdot 10^{-6}$
4	$3.9 \cdot 10^{-5}$
5	$7.8 \cdot 10^{-4}$
6	$1.1 \cdot 10^{-3}$
8	$6.1 \cdot 10^{-3}$
10	$6.0 \cdot 10^{-2}$
15	$6.1 \cdot 10^{-1}$
20	$9.5 \cdot 10^{-1}$
30	$1.3 \cdot 10^0$
100	$2.1 \cdot 10^1$

Reiner UiO-66, sowie die Komposite mit bis zu zwei Massenprozent Kohlenstoffnanoröhren zeigen bei der durchgeführten Methode keine messbare elektrische Leitfähigkeit. Ab drei Gewichtsprozent CNTs ist eine elektrische Leitfähigkeit erkennbar; bei weiterer Steigerung des CNT-Anteils steigt diese schnell an bis bei einem Anteil von 15 Massenprozent CNTs eine Art der „Sättigung“ eintritt. Aus diesem Verlauf kann ein klares Perkolationsverhalten der Kohlenstoffnanoröhren in den Materialien abgeleitet werden. Ein Komposit mit 30 Massenprozent CNTs zeigt abschließend eine Leitfähigkeit, die nur etwa eine Größenordnung unter der elektrischen Leitfähigkeit reiner CNTs liegt. Dabei muss angemerkt werden, dass der Messwert für die reinen CNTs eine größere Unsicherheit mit sich bringt, da bei der Präparation der Presslinge größere Fehler auftreten. Die Presslinge reiner Kohlenstoffnanoröhren sind leicht ölig bis klebrig, wodurch sie nicht so homogen wie die Presslinge der Komposite hergestellt werden können.

Werden nun die elektrischen Leitfähigkeiten dieser Materialien mit den Leitfähigkeiten der entsprechenden Graphen-Komposite verglichen (vgl. Kapitel 5.3.1), so ist erkennbar, dass es bei den gemessenen Beispielen bis 20 Massenprozent Kohlenstoffmaterial zu einer Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit um etwa den Faktor 60 bis 100 bei Verwendung von CNTs statt Graphen kommt. Bei einem Massenanteil von 30 % des Kohlenstoffmaterials steigt die elektrische Leitfähigkeit bei der Verwendung von CNTs „nur“ noch um den Faktor 19, da es bei solch großen Graphenanteilen auch schon zu verstärkten Perkolationswirkungen des zweidimensionalen Materials kommt. Durch diesen Umstand ist somit der Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren zur Verringerung des Anteils des leitfähigen Materials bei gleichbleibender Leitfähigkeit zu bevorzugen.

Bei den Messungen der Komposite muss ausgeschlossen werden, dass nicht nur die Leitfähigkeit eines Netzwerkes reiner CNTs, welches mit MOF-Kristallen „verunreinigt“ ist, sondern die eines „echten“ Komposits ermittelt wird. Um diesen Punkt zu untersuchen, wurden Messungen an physikalischen Mischungen der Komponenten durchgeführt. Beispielsweise liegt die Leitfähigkeit eines Presslings aus 5 Massenprozent CNTs und 95 Massenprozent UiO-66 etwa 300-mal höher als die des Komposits UiO-66\_5%. Aus diesem Grund spiegelt die elektrische Leitfähigkeit der Komposite das höchst verwachsene Komposit zusätzlich wider.

Durch die Einstellung der CNT-Anteile in den Materialien, zeigen die Komposite einen großen Bereich an Kombinationsmöglichkeiten aus Leitfähigkeit und Porosität (Abbildung 98).

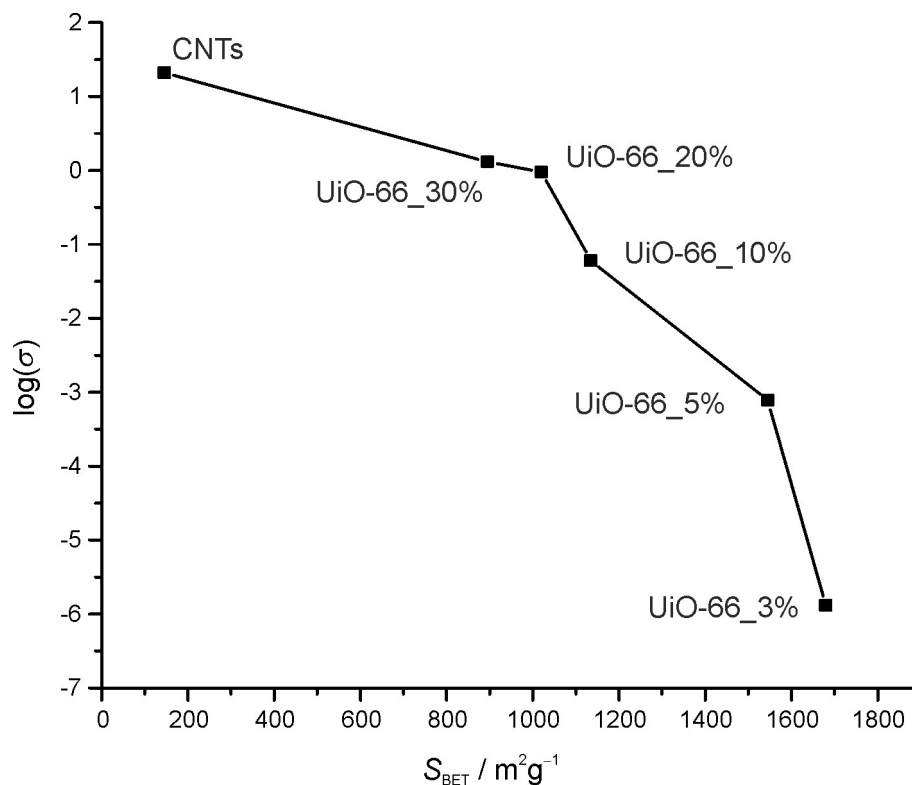


Abbildung 98: Korrelation der elektrischen Leitfähigkeiten und der BET-Oberflächen einiger der untersuchten Materialien. Nach<sup>28</sup>.

Für viele Anwendungen, z. B. in Batterien oder Superkondensatoren, wird eine erhöhte Leitfähigkeit benötigt und gleichzeitig eine Porosität, die aber nicht extrem hoch sein muss. In solchen Fällen werden auch Einlagerungsprozesse in die Poren des MOFs die Gesamtleitfähigkeit des Systems nicht drastisch beeinflussen. Auf der anderen Seite decken Komposite mit 3 bis 10 Massenprozent CNTs fünf Größenordnungen der elektrischen Leitfähigkeit ab. Es ist anzunehmen, dass in diesen Bereichen geringfügige Änderungen in der Zusammensetzung des Komposits zu gut messbaren Änderungen der Leitfähigkeit führen. So können voraussichtlich Materialien mit geringem CNT-Anteil hoch empfindlich Sorptionsprozesse im MOF-Anteil des Komposits anzeigen und somit als Sensormaterial eingesetzt werden.

Neben UiO-66-basierten Kompositen mit unterschiedlichem CNT-Anteil, wurden auch Komposite mit konstantem CNT-Anteil, aber unterschiedlichen UiO-66-Derivaten, synthetisiert und charakterisiert (Abbildung 99). Durch die Wahl anderer Linkermoleküle können die Materialien für ihre angestrebten Anwendungen noch besser optimiert werden. Für die grundlegenden Untersuchungen wurden Presslinge aus Kompositen mit jeweils 5 Massenprozent CNTs angefertigt und die Leitfähigkeit über die van der Pauw-Methode bestimmt (Tabelle 26).



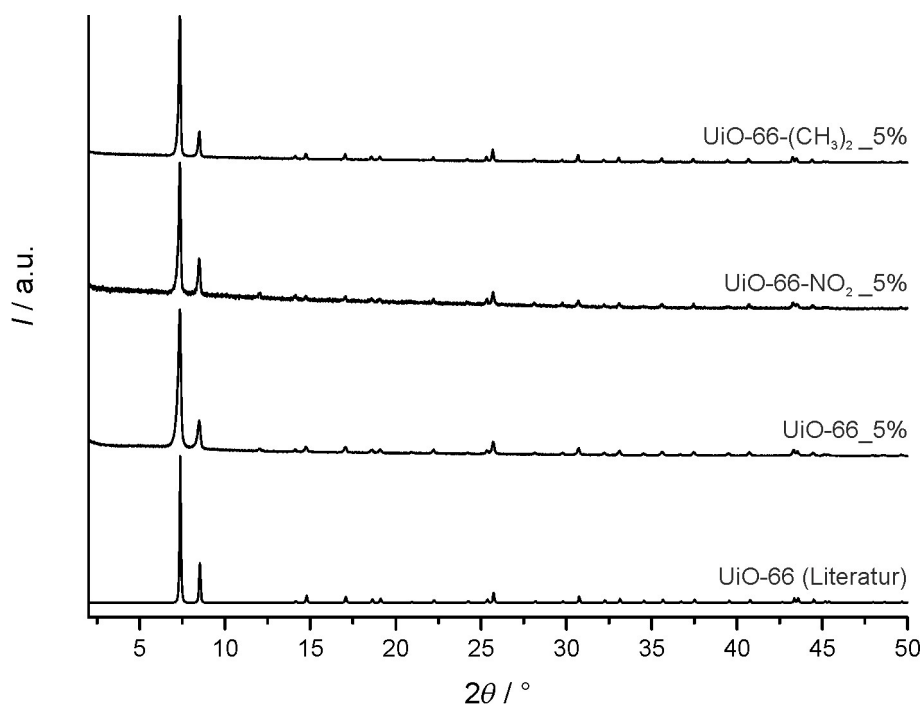


Abbildung 99: Röntgenpulverdiffraktogramme verschiedener MOF–CNT-Komposite auf Basis unterschiedlicher UiO-66-Derivate im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simulierten Diffraktogramm von UiO-66.<sup>55</sup> Nach<sup>28</sup>.

Tabelle 26: Spezifische elektrische Leitfähigkeiten der Presslinge verschiedener Nanokomposite mit durchschnittlicher Leitfähigkeit als auch den niedrigsten und den höchsten ermittelten Werten.

	$\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (min.)	$\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (max.)
UiO-66	$7.1 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$8.3 \cdot 10^{-4}$
UiO-66-NO <sub>2</sub>	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$
UiO-66-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$2.5 \cdot 10^{-1}$	$2.5 \cdot 10^{-1}$	$2.6 \cdot 10^{-1}$

Es zeigen sich große Unterschiede in den elektrischen Leitfähigkeiten dieser Komposite. UiO-66\_5% zeigt die mit Abstand geringste Leitfähigkeit; das Nitroderivat UiO-66-NO<sub>2</sub>\_5% ist etwa 100-mal leitfähiger und das Dimethylderivat UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zeigt eine nochmals um etwa eine Größenordnung gesteigerte elektrische Leitfähigkeit. Auch für diese Untersuchung wurden jeweils drei Presslinge untersucht, die aber untereinander nur geringe Abweichungen aufwiesen.

Neben der Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit wurden zusätzlich die Probenmorphologien mittels rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen untersucht (Abbildung 100). Es ist leicht ersichtlich, dass die Kohlenstoffnanoröhren durch die MOF-Kristalle unterschiedlich stark bedeckt werden; die Unterschiede des Kristallisationsverhaltens der reinen MOF zeigen sich also auch in den Kompositen. Aufgrund der Netzwerkstruktur ist es allerdings nicht möglich diese Beobachtungen zu quantifizieren; es ist jedoch erkennbar, dass im Komposit UiO-66\_5% (Abbildung 100, a,b) so gut wie keine unbedeckten CNTs vorhanden sind, während beim Nitroderivat UiO-66-NO<sub>2</sub>\_5% (Abbildung 100, c,d) größere Bereiche des Kohlenstoffmaterials nicht vom MOF bedeckt werden. Das in dieser Reihe am

besten leitfähige Material UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\_5% zeigt besonders ausgedehnte unbedeckte Bereiche an CNTs und das MOF-Material liegt in größeren Kristallen konzentriert vor (Abbildung 100, e,f). Die Partikelgrößenverteilungen sind in den REM-Aufnahmen der Komposite kleiner und schmäler als bei den reinen MOFs (vgl. Kapitel 5.1.1). Dies lässt sich bei den mit Nitro- und Methylgruppen funktionalisierten MOFs vornämlich durch die verringerte Reaktionszeit und die damit nicht so stark ausgeprägte Ostwald-Reifung erklären. Zusätzlich kann die Funktionalisierung der CNTs einen zusätzlichen modulierenden Effekt in die Synthese einbringen. Konkret liegen die Partikelgrößen bei UiO-66\_5% bei 100-140 nm (reiner MOF, ebenfalls 6 h Reaktionszeit: 100-200 nm), bei UiO-66-NO<sub>2</sub>\_5% bei 100-300 nm (reiner MOF, 24 h Reaktionszeit: unter 100 nm bis in den Mikrometerbereich) und bei UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei 200-500 nm (reiner MOF, 24 h Reaktionszeit: unter 100 nm bis in den Mikrometerbereich).

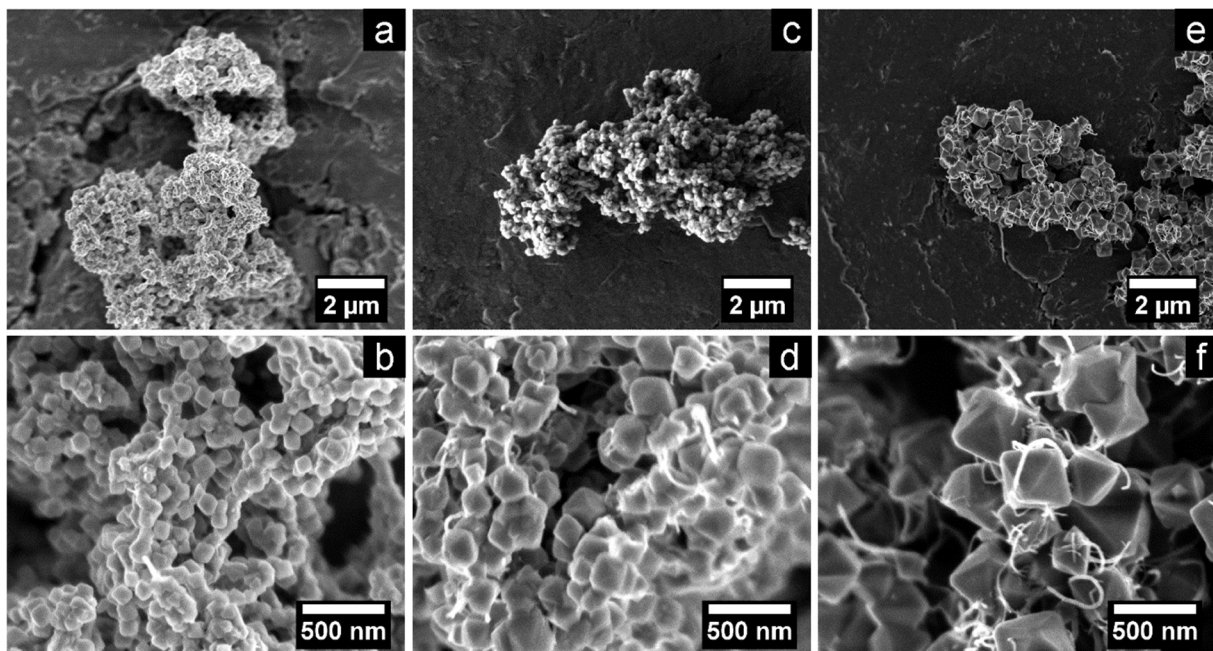


Abbildung 100: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von UiO-66\_5% (a,b), UiO-66-NO<sub>2</sub>\_5% (c,d) und UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\_5% (e,f); 10.000-fache (oben) bzw. 50.000-fache Vergrößerungen (unten). Nach<sup>28</sup>

Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen kann also schon die Erkenntnis gewonnen werden, dass die elektrische Leitfähigkeit eines Komposits umso größer ist, je mehr unbedeckte CNTs vorliegen. Dies ist insoweit plausibel, da in einem solchen Fall auch mehr direkte Kontakte zwischen den CNTs vorliegen. Auf Basis der qualitativen Erkenntnisse ist es jedoch nicht eindeutig feststellbar, ob dies der einzige Grund für die immensen Unterschiede der Leitfähigkeiten ist. Es könnten zusätzlich noch stark unterschiedlich ausgeprägte Dotierungseffekte der CNTs durch die verschiedenen Linkermoleküle vorliegen, die in weiteren Studien untersucht werden sollen, aber nicht Teil dieser Arbeit sind.

### 5.3.3 Komposite weiterer Zr-basierter MOFs mit Kohlenstoffnanoröhren

In diesem Kapitel geht es um die Präparation von Kompositen aus CNTs und den in Kapitel 5.1.2 vorgestellten MOFs. Zusätzlich wird in diese Untersuchung auch eine Phase der Bernsteinsäure-basierten Gerüstverbindungen mit einbezogen. Der Einfluss unterschiedlicher CNT-Anteile auf die Synthese wurde im vorherigen Kapitel in der Breite untersucht. In diesem Kapitel geht es eher um das Kristallisationsverhalten und die speziellen Eigenarten der unterschiedlichen Verbindungen, weshalb nur Komposite mit einem konstanten Anteil von 5 Massenprozent CNTs in diese Reihe einbezogen werden.

#### Zr-fum-MOF:

In Kapitel 5.1.2 hat sich gezeigt, dass für die Kristallisation des Zr-fum-MOFs 3 Äquivalente Ameisensäure nicht ausreichend sind. Der Einfluss von 5 Massenprozent CNTs auf unterschiedliche Synthesen ist anhand von Röntgenbeugungsexperimenten in Abbildung 101 gezeigt.

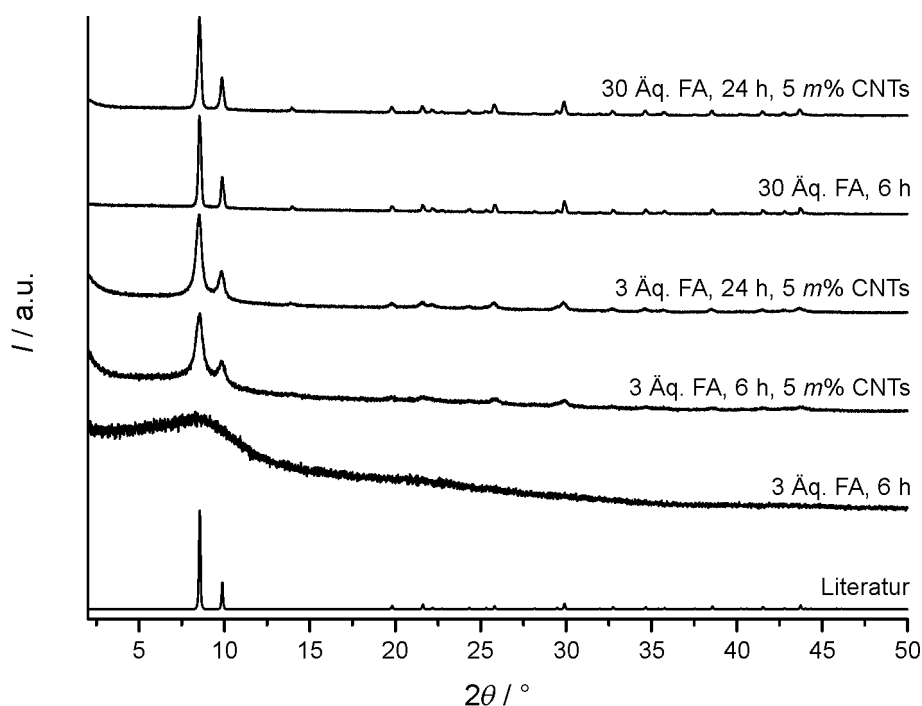


Abbildung 101: Röntgenpulverdiffraktogramme von unterschiedlichen gerührten Synthesen von Zr-fum mit und ohne den Zusatz von CNTs im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm des Zr-fum-MOFs.<sup>6</sup>

Wie bereits in vorherigen Kapitel angesprochen, unterstützt die Anwesenheit von CNTs die Kristallisation von MOFs. Der Zr-fum-MOF lässt sich unter dem Zusatz von 3 Äquivalenten Ameisensäure nur in Anwesenheit von CNTs kristallisieren. Dabei ist hervorzuheben, dass das Material bereits nach 6 Stunden vorliegt – eine für MOF-Kristallisationen geringe Reaktionszeit. Bei der Erhöhung der Synthesezeit auf 24 Stunden zeigen sich kaum Veränderungen des Diffraktogramms. Es liegen noch immer relativ breite Reflexe und ein deutlicher Primärstrahlabfall vor, weshalb davon

ausgegangen werden kann, dass relativ kleine kristalline Domänen vorliegen. Beim Einsatz der zehnfachen Menge des Modulators liegt ebenfalls nach 6 Stunden ein Komposit mit kristallinem MOF vor. Im Vergleich zu der Synthese mit weniger Modulator treten schmalere Reflexe auf, die auf größere Partikel schließen lassen. Bei der Gegenüberstellung des Komposits zum reinen MOF, sind etwas breitere Reflexe erkennbar und damit treten mutmaßlich kleinere Partikel auf. Dies kann darin begründet sein, dass die acide Funktionalisierung einen gewissen Einfluss auf den pH-Wert der Reaktionslösung hat und so etwas kleinere Partikel begünstigt werden. Durch die zusätzlichen Nukleationszentren werden sich entsprechend auch mehr Partikel bilden, die aber kleiner sind. Die Annahmen bzgl. der Partikelgrößen lassen sich über rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigen (Abbildung 102).

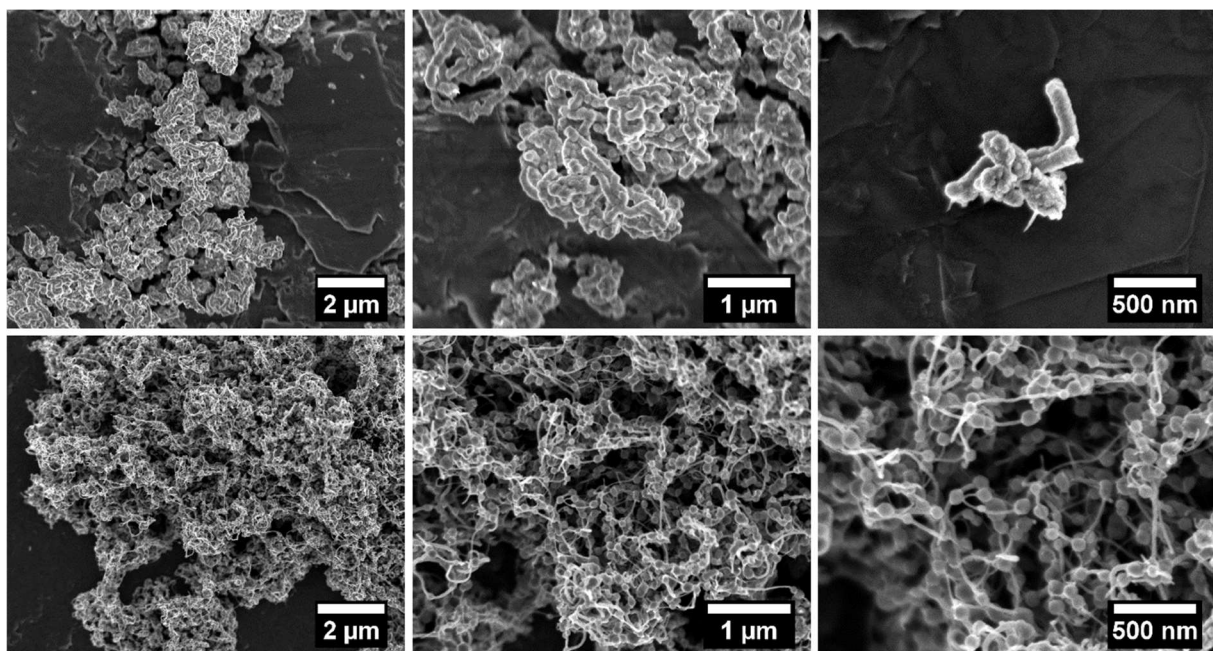


Abbildung 102: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kompositen aus *Zr-fum*-MOF mit 5 Massenprozent CNTs; obere Reihe: 3 Äquivalente Ameisensäure in der Syntheselösung (24-stündige Synthese), untere Reihe: 30 Äquivalente Ameisensäure in der Syntheselösung (6-stündige Synthese); jeweils 10.000-, 25.000- und 50.000-fache Vergrößerung.

Im Falle der Synthese mit 3 Äquivalenten Ameisensäure liegen die Kohlenstoffnanoröhren nahezu vollständig bedeckt mit MOF-Kristallen vor. Die Kristalle sind dabei so weit verwachsen, dass der Eindruck einer Hülle um die CNTs entsteht. Lediglich einige Enden der CNTs liegen unbedeckt vor; hierbei kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass es zu einem partiellen Ablösen der MOF-Schicht im Zuge der Aufarbeitung gekommen ist. Das Röntgenpulverdiffraktogramm hat bereits die Annahme zugelassen, dass es sich hier um besonders kleine MOF-Kristallite handelt. Dies wird durch die Zuhilfenahme höherer Vergrößerungen der REM-Aufnahmen auch bestätigt. Die „Hüllen“ der CNTs bestehen aus vielen kleinen Kristalliten, von denen ein Großteil im Bereich von 30 bis 40 nm liegt. Das Komposit aus einer Synthese unter dem Einfluss von 30 Äquivalenten Ameisensäure zeigt Parallelen zu den Kompositen mit UiO-66 und sehr hohen Massenanteilen an CNTs – in diesem Fall wurden aber

lediglich 5 Massenprozent in Bezug auf einen erwarteten 100 %igen Umsatz hinzugegeben. Es liegen kaum verwachsene MOF-Partikel vor und zwischen den auf den CNTs aufgereihten Kristallen sind relativ große Bereiche an unbedeckten CNTs zu beobachten. Die Partikel weisen vornehmlich Durchmesser von 70 bis 100 nm auf; dies ist eine klare Abweichung zu den Partikeln einer vergleichbaren Synthese ohne CNT-Zusatz. In einem solchen Fall werden Partikel mit Durchmessern von einigen hundert Nanometern erhalten (vgl. Kapitel 5.1.2). Es zeigt sich folglich auch im Fall des *Zr-fum*-MOFs, dass die Kohlenstoffnanoröhren als Nukleationszentren für die MOF-Partikel dienen. Dadurch wird eine Kristallisation in Konzentrationsbereichen ausgelöst, in welchen ohne den Zusatz der CNTs der reine MOF noch nicht kristallisieren würde. Höhere Anteile des Modulators Ameisensäure drängen im Einklang zum Konzept der modulierten Synthese die Anzahl der Nukleationen zurück. Das folgende Kristallwachstum läuft danach entsprechend langsamer und gerichteter ab, wodurch tendenziell weniger Partikel, aber dafür mit größeren Durchmessern erhalten werden.

Aus den obigen REM-Aufnahmen des Komposits aus einer Synthese mit nur einer geringen Zugabe an Ameisensäure konnte abgeleitet werden, dass der MOF die CNTs komplett umhüllt. Zur Bestätigung dieser These wurden zusätzlich transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt (Abbildung 103).

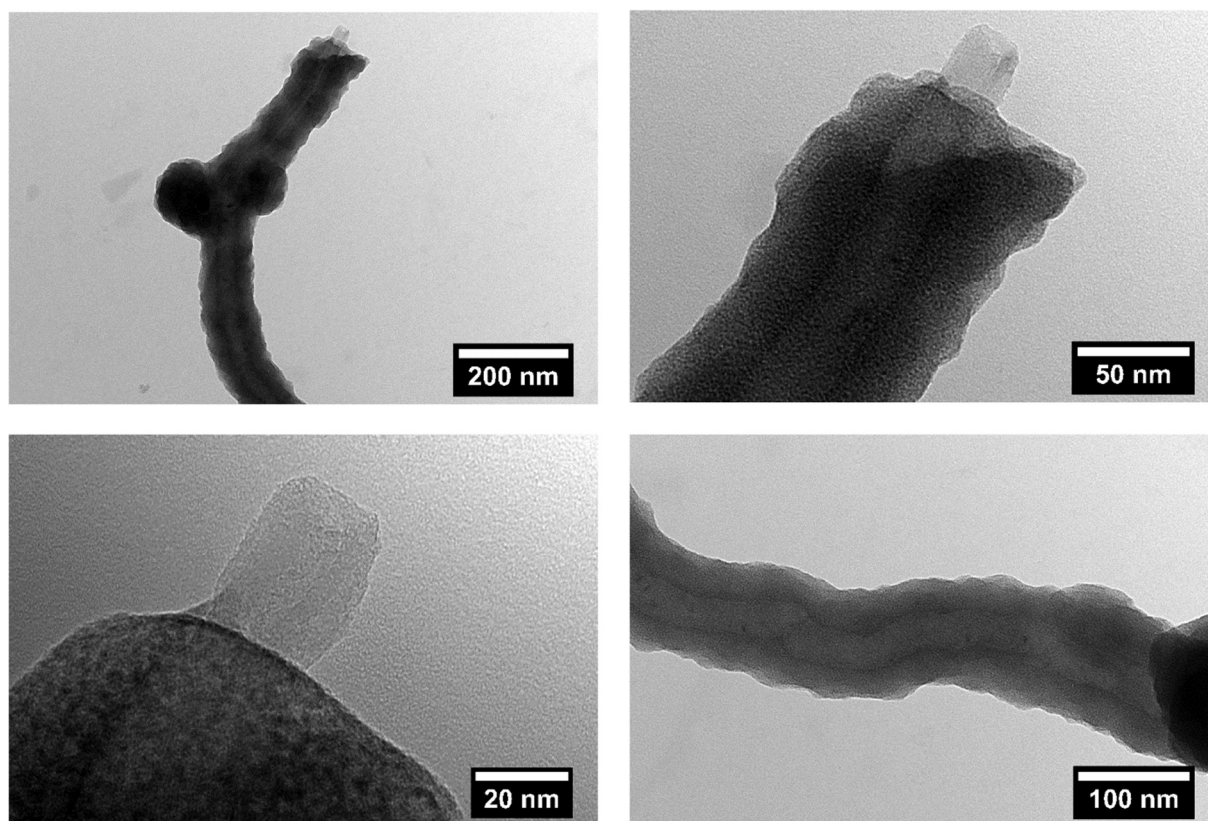


Abbildung 103: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von *Zr-fum*-MOF\_5% aus einer Synthese unter dem Zusatz von 3 Äquivalenten Ameisensäure (25.000- bis 200.000-fache Vergrößerung).

Aus den TEM-Aufnahmen wird deutlich, dass die CNTs tatsächlich vollständig von den MOF-Kristalliten umschlossen werden und die „MOF-Hülle“ aus vielen kleineren Kristalliten besteht.

Durch die unterschiedlichen Bedeckungsgrade der CNTs durch den MOF kommt es auch zu deutlichen Unterschieden der elektrischen Leitfähigkeiten: Das Komposit mit den nahezu vollständig bewachsenen CNTs zeigt eine elektrische Leitfähigkeit von  $5.2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  und das Komposit aus der Synthese mit höherem Ameisensäureanteil eine elektrische Leitfähigkeit von  $9.8 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; der reine MOF zeigt keine mit dem Versuchsaufbau messbare Leitfähigkeit. Zu dem Vorhandensein einer elektrischen Leitfähigkeit kommt weiter noch die Porosität des Materials hinzu, wie aus Abbildung 104 und Tabelle 27 im Vergleich zu den Materialien ohne Zusatz von CNTs zu erkennen ist.

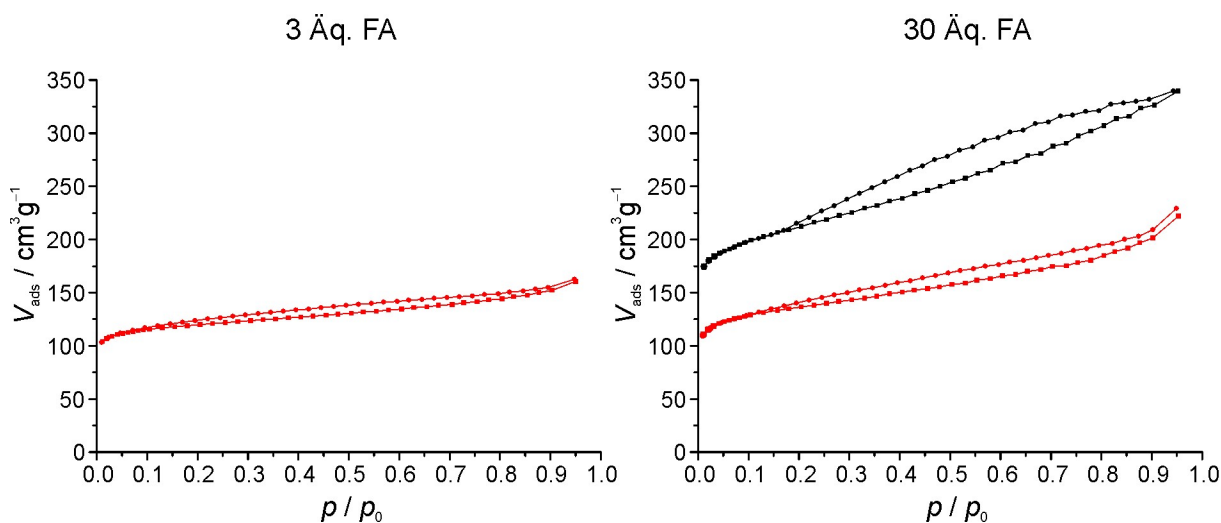


Abbildung 104: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) von reinen MOFs (schwarz) und den entsprechenden Kompositen mit 5 m% CNTs (rot) von Produkten aus Synthesen unter dem Einfluss von 3 (links) und 30 Äquivalenten Ameisensäure (rechts); Adsorptionspunkte: Quadrate, Desorptionspunkte: Kreise.

Tabelle 27: Aus Stickstoff-Physisorptionsisothermen ermittelte BET-Oberflächen und Porenvolumina der auf dem Zr-*fum*-MOF basierenden Materialien.

Synthesezusätze	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (bei $p / p_0 = 0.9$ )
3 Äq. Ameisensäure	kein kristallines Material	
3 Äq. Ameisensäure + 5 m% CNTs	465	0.24
30 Äq. Ameisensäure	790	0.50
30 Äq. Ameisensäure + 5 m% CNTs	515	0.31

Die Ergebnisse der Physisorptionsmessungen zeigen, dass es durch die Beimischung von 5 m% CNTs in beiden Fällen zu einer deutlichen Reduktion der BET-Oberflächen und der Porenvolumina kommt. Dieses Verhalten ist dem von UiO-66 entgegengesetzt, bei welchem es bei diesen kleinen Anteilen an CNTs noch zu einer Zunahme der Größen kommt. Möglicherweise bildet sich im Falle der Komposite vom Zr-*fum*-MOF nicht so schnell kristallines Material wie im Falle von UiO-66, wodurch mehr

fehlgeordnetes Material vorliegt und die geringeren Werte erklärt werden könnten. Diese These müsste jedoch durch weitere Untersuchungen untermauert werden.

Insgesamt kann aus diesem Abschnitt festgehalten werden, dass sich poröse, elektrisch leitfähige Komposite aus dem *Zr-fum*-MOF mit CNTs präparieren lassen. Die Kristallisation des MOFs wird durch die Anwesenheit der (funktionalisierten) CNTs unterstützt, wodurch sich auch in Synthesebereichen der MOF kristallisieren lässt, in welchen es ohne CNTs nicht möglich wäre. Die CNTs wirken hier wiederum eindeutig als Kristallisationskeime.

#### *Zr-bzpd*-MOF:

Der reine *Zr-bzpd*-MOF kann unter dem Einfluss von 150 Äquivalenten Ameisensäure kristallin unter Rühren hergestellt werden (vgl. Kapitel 5.1.2). Zusätzlich konnte die Synthesedauer entgegen der Literaturvorschrift auf 6 Stunden herabgesetzt werden;<sup>24</sup> Syntheseveruche mit 100 Äquivalenten Ameisensäure endeten hingegen auch nach 24 Stunden lediglich in teilkristallinen Präzipitaten. Im ersten Abschnitt wird mittels Röntgenbeugungsexperimenten untersucht, inwiefern die Anwesenheit von CNTs einen Einfluss auf die Synthese nimmt (Abbildung 105).

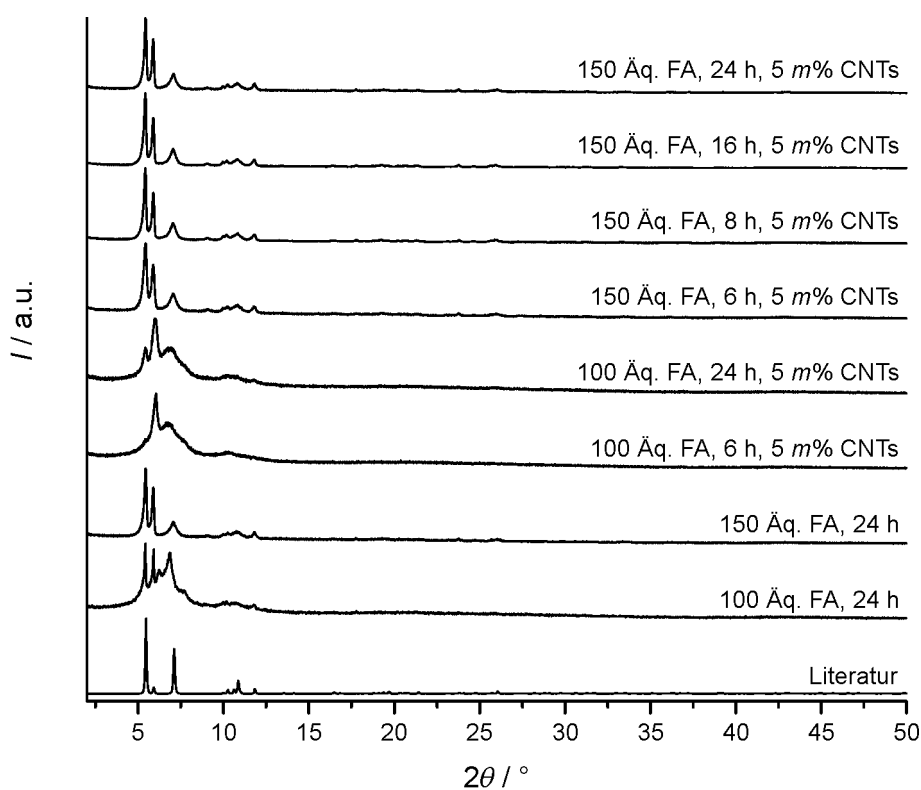


Abbildung 105: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen zur Darstellung des *Zr-bzpd*-MOFs und Kompositen nach unterschiedlichen Reaktionszeiten als auch unter dem Einfluss von unterschiedlichen Äquivalenten an Ameisensäurezusatz im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm des *Zr-bzpd*-MOFs.<sup>24</sup>

Aus den Diffraktogrammen ist ersichtlich, dass im Falle einer Synthese mit 100 Äquivalenten Ameisensäure ein Zusatz von CNTs einen negativen Einfluss auf die Kristallinität des Produktes hat. Das Synthesefenster des *Zr-bzpd*c-MOFs ist laut Literaturangabe relativ schmal,<sup>24</sup> weshalb dieses Ergebnis wenig verwunderlich ist. Der kleine Anteil an CNTs reicht demnach aus, die Synthese auch deutlich negativ zu beeinflussen. Durch die über die CNTs zusätzlich eingebrachten Nukleationszentren kommt es bei dieser im unteren Bereich des normalen Synthesefensters angesiedelter Modulatormenge zu einem zu schnellen Kristallwachstum, wodurch kein geordnetes Kristallwachstum vorliegt und ein wenig kristallines Material erhalten wird. Dahingehend wird im Fall der Synthesen unter dem Zusatz von 150 Äquivalenten Ameisensäure die Reaktionsgeschwindigkeit durch den erhöhten Modulatoranteil wieder soweit verringert, dass kein offensichtlicher negativer Einfluss der CNTs auf die Kristallinität des Produktes zu erkennen ist. Das Wechselspiel zwischen der Anzahl der Nukleationskeime und der Modulatorkonzentration wird an dieser Stelle besonders deutlich. Auch bei recht geringen Kristallisationszeiten von 6 Stunden sind die Reflexe nahezu deckungsgleich mit den Reflexen des Produktes nach 24 Stunden, und dies auch zu einem Produkt ohne CNT-Zusatz (Synthesen mit 150 Äquivalenten Ameisensäure). Die Röntgenpulverdiffraktogramme geben also keine konkreten Hinweise darüber, inwiefern sich die Kristalle bzw. die Homogenität der Komposite mit längeren Reaktionszeiten oder durch die CNT-Zugabe verändert. Aufschluss darüber können rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der vier Komposite geben (Abbildung 106).



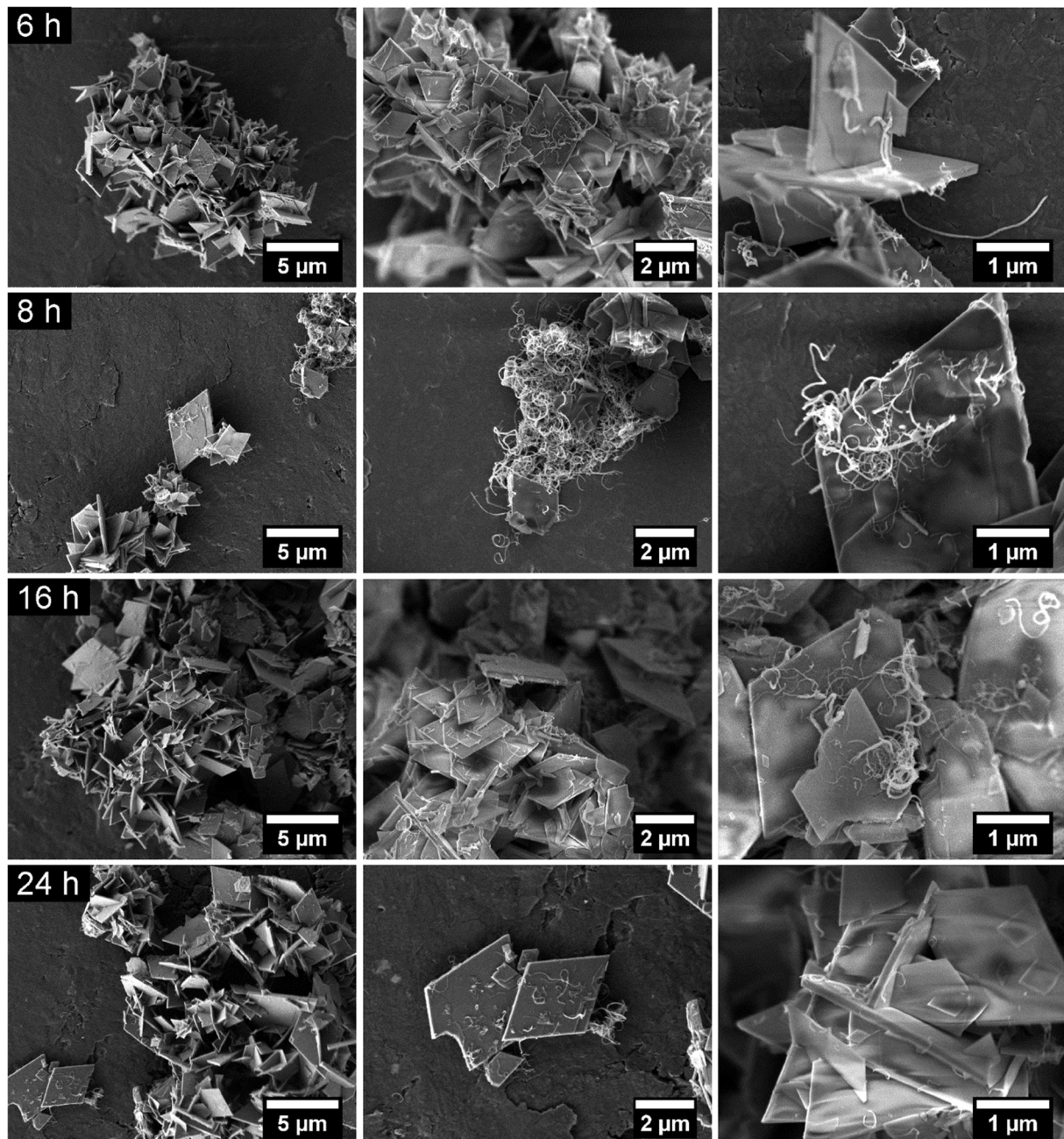


Abbildung 106: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von *Zr-bzpdC-MOF\_5%* nach unterschiedlichen Reaktionszeiten (von oben nach unten: 6 h, 8 h, 16 h, 24 h; jeweils 5.000-, 10.000- und 25.000-fache Vergrößerung).

Aus der Auswahl wird deutlich, dass es bei den untersuchten Reaktionszeiten keine tiefgreifenden Unterschiede in der Beschaffenheit der Komposite gibt. So liegen in allen Fällen mehr oder weniger verwachsene plättchenartige Partikel in Rautenform vor, der charakteristischen Morphologie des *Zr-bzpdC-MOFs*. Zusätzlich sind viele CNTs zu erkennen, die nicht in die Partikel eingewachsen sind und in einigen Fällen zusammengeballt neben den Partikeln vorliegen. An einigen Stellen kann erkannt werden, dass auch CNTs und deren Aggregate in den Kristallen eingewachsen vorliegen. Zur Bestätigung wurden exemplarisch einige REM-Aufnahmen mit höherer Vergrößerung angefertigt (Abbildung 107).

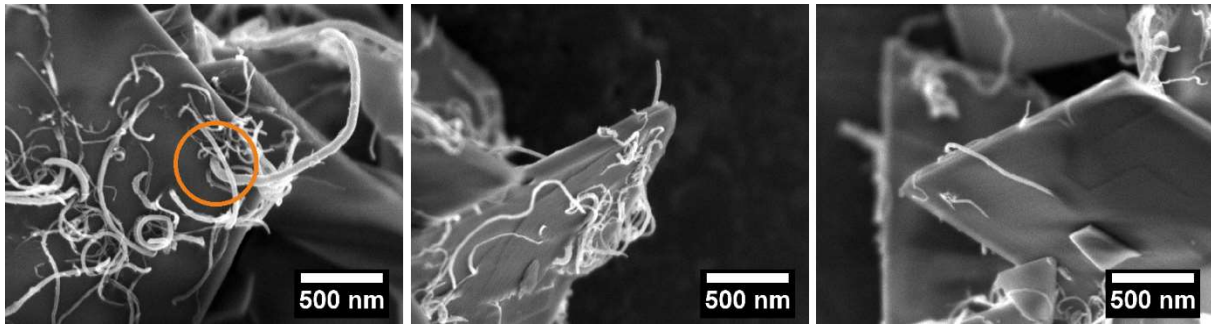


Abbildung 107: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von *Zr-bzpdC-MOF\_5%* nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden (50.000-fache Vergrößerung).

Aus diesen Aufnahmen ist zu erkennen, dass ein großer Teil der CNTs lediglich auf den Partikeln aufliegt. An einigen Stellen (Abbildung 107, links, orangene Markierung) liegt der Querschnitt einer CNT aber direkt senkrecht zu der Partikeloberfläche, weshalb an solchen Punkten davon ausgegangen werden kann, dass hier der MOF-Kristall ausgehend von der als Nukleationspunkt dienenden CNT gewachsen ist. Aufgrund der Größe und der Plättchenform der Partikel ist es nachvollziehbar, dass nur verhältnismäßig wenige Punkte dieser Art im Komposit auszumachen sind. In der Originalliteratur zu der Synthesevorschrift werden zudem Plättchen mit größerer Schichtdicke erhalten.<sup>24</sup> Aus der Kombination dieser Angabe und der Erkenntnisse aus dem rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen kann der Schluss gezogen werden, dass der *Zr-bzpdC-MOF* an den CNTs kristallisiert, aber in einem geringeren Umfang als z. B. UiO-66. Die Kristallisationsrate ist aber größer als an der Glaswand des Reaktionsgefäßes bei einer Synthese ohne den Zusatz von CNTs, weshalb im Falle des Komposits dünnere Plättchen erhalten werden.

Aufgrund der geringen Anzahl an Verwachsungen der Materialien im Komposit ist es nachvollziehbar, dass eine verhältnismäßig hohe spezifische Leitfähigkeit von etwa  $2 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  vorliegt. Anhand der REM-Aufnahmen wurde deutlich, dass sich die Beschaffenheit des Komposits bei steigender Synthesedauer nicht wesentlich ändert – dies wird auch in den Leitfähigkeitswerten deutlich: Nach 8 Stunden beträgt diese  $1.7 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , nach 16 Stunden  $1.6 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  und nach 24 Stunden  $2.3 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Diese Abweichungen sind als Toleranzen der Messung anzusehen und geben keinen Rückschluss auf sich eindeutig ändernde Materialeigenschaften. Wie in Kapitel 5.3.2 dargelegt wurde, beträgt die Leitfähigkeit eines physikalischen Gemisches aus 95 m% UiO-66 und 5 m% CNTs  $2.6 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Dieser Wert liegt sehr nahe an den für *Zr-bzpdC-MOF\_5%* ermittelten Werten, was vermuten lässt, dass die Leitfähigkeit vornehmlich durch die ungebunden vorliegenden CNTs gegeben ist. Die Differenz kann zu einem kleinen Teil durch die eingewachsenen CNTs verursacht werden; es ist aber auch naheliegend, dass sie durch die deutlich abweichende Morphologie der MOF-Kristalle mit ausgelöst wird. Der zur Herstellung der Proben für Leitfähigkeitsmessungen notwendige Pressvorgang wird im Falle mikrometergroßer plättchenförmiger Partikel von jenem von eher kugelförmigen Nanopartikeln abweichen.

Anhand der Ergebnisse wäre zu erwarten, dass der *Zr-bzpd*c-MOF und *Zr-bzpd*c-MOF\_5% nur geringe Unterschiede in ihren Physisorptionseigenschaften zeigen. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie den Stickstoff-Physisorptionsisothermen in Abbildung 108 zu entnehmen ist.

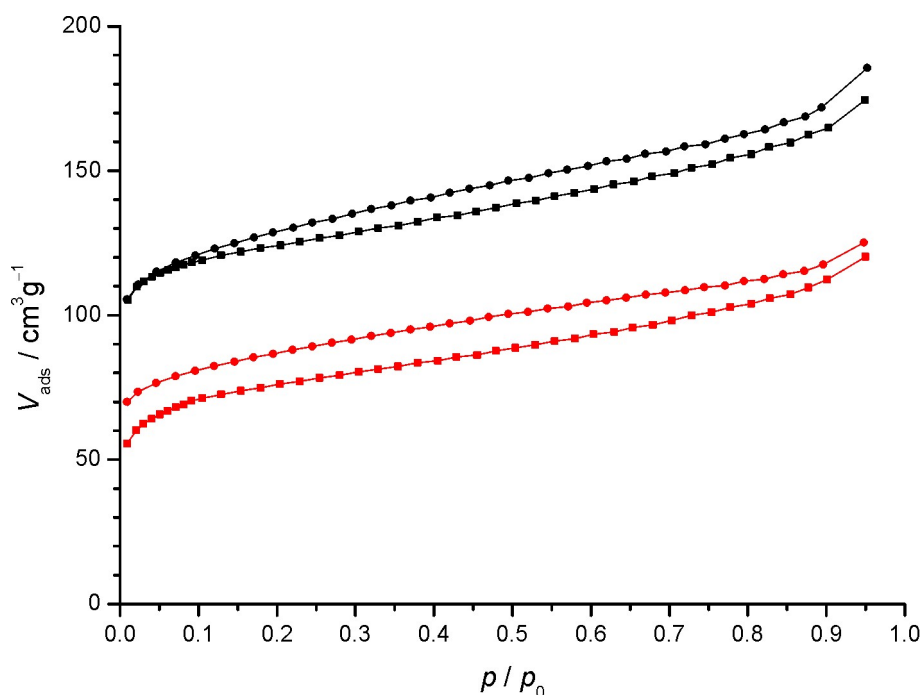


Abbildung 108: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) des *Zr-bzpd*c-MOFs (schwarz) und *Zr-bzpd*c-MOF\_5% (rot) jeweils aus einer 24-stündigen gerührten Synthese (Adsorptionspunkte: Quadrate, Desorptionspunkte: Kreise).

Aus den Isothermen kann entnommen werden, dass sich die BET-Oberflächen vom reinen MOF zum Komposit von  $480 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $285 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und die Porenvolumina von  $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $0,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  verringert haben. Dies sind sehr deutliche Unterschiede, die nicht lediglich auf die Anwesenheit der CNTs neben dem MOF zurückgeführt werden können. Es ist anzunehmen, dass die CNTs die empfindliche Kristallisation des *Zr-bzpd*c-MOFs soweit stören, dass das Porensystem nur unvollständig und gegebenenfalls durch Nebenprodukte blockiert vorliegt. Dies würde auch die noch größere Hysterese sowie die Abweichungen der Messpunkte zu Beginn und zum Ende der Messung erklären.

Insgesamt kann für die Synthese von Kompositen aus dem *Zr-bzpd*c-MOF mit CNTs festgehalten werden, dass die Anwesenheit der CNTs massiv in die Synthese eingreift und das sehr kleine Kristallisationsfenster des MOFs verschiebt. Die Qualitäten der Porensysteme unterscheiden sich zusätzlich deutlich zu denen des reinen MOFs. Außerdem liegen die Komposite nicht besonders homogen vor und es sind nur wenige CNTs von den Kristallen umschlossen. Die elektrische Leitfähigkeit wird (fast) gänzlich von frei vorliegenden CNTs verursacht, wodurch elektronische Wechselwirkungen nur bedingt erwartet werden können. Die bisher noch nicht gelungene Synthese von Nanokristallen dieses MOFs und eine damit einhergehende weitere Optimierung der Synthesefenster könnte zu vielfältig einsetzbaren Kompositen führen.

Zr-cal-MOF:

In Kapitel 5.1.2 wurde gezeigt, dass der Zr-cal-MOF in einer gerührten, Essigsäure-modulierten Synthese in höherer Verdünnung binnen 24 Stunden, allerdings mit Verunreinigungen, synthetisiert werden kann. In Anwesenheit von 5 m% CNTs sieht dies deutlich anders aus, wie aus Abbildung 109 zu entnehmen ist.

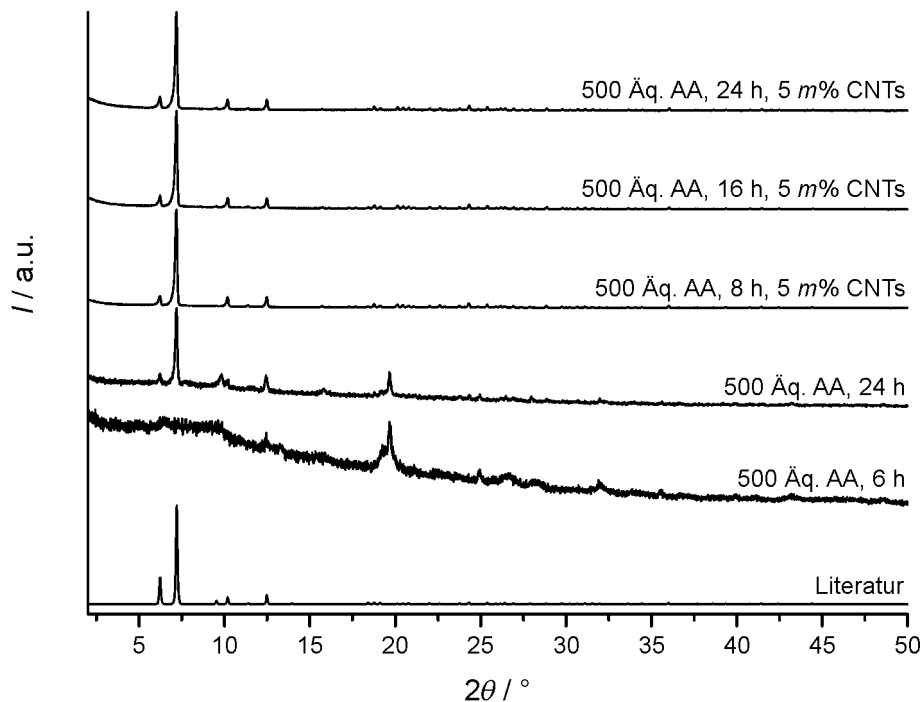


Abbildung 109: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen zur Darstellung des Zr-cal-MOF und Kompositen nach unterschiedlichen Reaktionszeiten im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm des Zr-cal-MOFs.<sup>25</sup>

Die Diffraktogramme zeigen, dass CNTs einen enormen Einfluss auf die Kristallisation des Zr-cal-MOFs ausüben. So ist bereits eine phasenreine Kristallisation nach 8 Stunden Reaktionszeit möglich. Im Falle des reinen MOFs liegt nach einer solchen Zeit der MOF vermutlich lediglich als „Verunreinigung“ neben einer Fremdphase vor. Durch die Steigerung der Reaktionszeit zur Bildung des Komposits gibt es nur unwesentliche Veränderungen in den Diffraktogrammen. Aus diesem Grund wurden REM-Aufnahmen der Komposite nach unterschiedlichen Reaktionszeiten angefertigt (Abbildung 110).

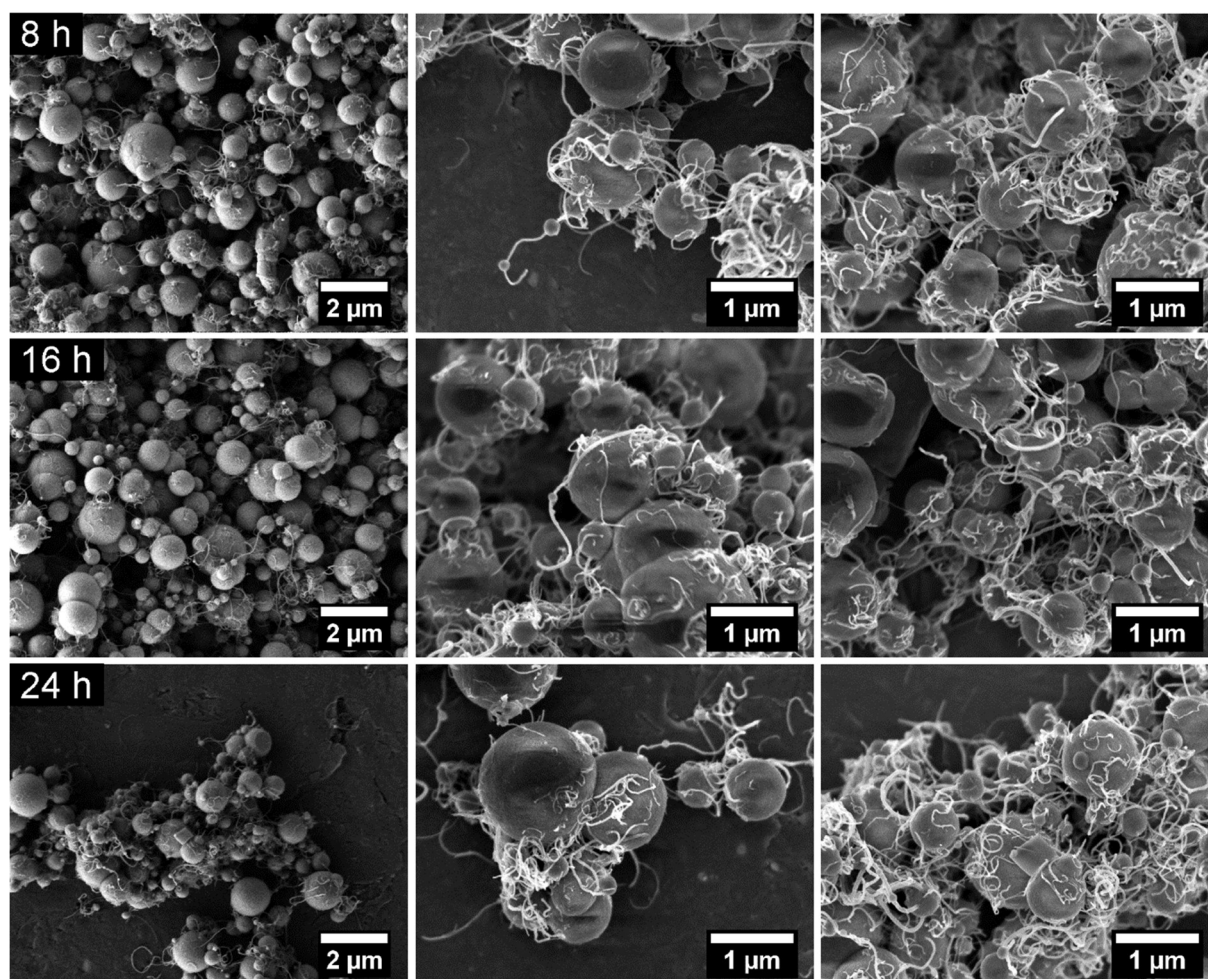


Abbildung 110: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von *Zr-cal-MOF\_5%* nach unterschiedlichen Reaktionszeiten (oben: 8 Stunden, Mitte: 16 Stunden, unten: 24 Stunden; jeweils 10.000- und 25.000-fache Vergrößerungen).

Die REM-Aufnahmen zeigen, dass es mit zunehmender Reaktionszeit zu keiner deutlichen Änderung der Kompositbeschaffenheit kommt. So liegen stets rundliche Partikel im Größenbereich von etwa 100 nm bis in den Mikrometerbereich vor und es werden verhältnismäßig wenige CNTs komplett von MOF-Kristallen umschlossen. Eine Ostwald-Reifung, wie bei vielen anderen MOFs beobachtet, ist hier nicht zu erkennen. Allerdings sind in dem Präzipitat nach einer 24-stündigen Kristallisation einige eckig anmutende Kristalle zu erkennen – möglicherweise kommt es zu einer Phasenumwandlung hin zu einer thermodynamisch stabileren Morphologie. Insgesamt kann also festgehalten werden, dass hoch kristalline, aber gleichzeitig auch eher inhomogene Komposite mit nur wenigen von MOF-Kristallen eingeschlossenen CNTs vorliegen. Dies wird sich auch in dem Wert der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit äußern, welcher im Bereich der *Zr-bzpdC-MOF*-Komposite bzw. der physikalischen Mischung aus 95 % *UiO-66* und 5 % CNTs liegen wird. An den präparierten Kompositen konnten keine sinnvollen Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden, da die Komposite nicht ohne Zersetzungserscheinungen extrahiert werden konnten (siehe Anhang, Abbildung 163). Aus diesem Grund wurden an diesem System auch keine weiteren Untersuchungen angestellt.

MIP-204:

Auch für eine Phase der noch verhältnismäßig wenig erforschten Gerüstverbindungen aus der Familie der Zirconium-*succinat*-MOFs wurden Experimente zur Bildung von Kompositen mit CNTs angestellt. Dazu wurde sich aus Gründen der sehr viel kürzeren Reaktionszeiten und der einfacheren Handhabbarkeit der wasserbasierten Synthese des MIP-204 bedient. Zusätzlich besteht bei der Synthese des MIP-204 der Vorteil, dass dieser MOF auch ohne den Zusatz eines Modulators und zusätzlich nach sehr geringen Reaktionszeiten kristallisiert (vgl. Kapitel 5.2.1, Abbildung 56). Für diese Arbeit wurden wie bei den anderen MOFs in diesem Unterkapitel lediglich grundlegende Untersuchungen zur Kompositbildung angestellt. Im Falle des Einsatzes in einer speziellen Anwendung, wie möglicherweise einer Applikation als Sensor zum Nachweis von Kohlenstoffdioxid in Stickstoffatmosphäre, stehen für dieses System viele weitere Optimierungsmöglichkeiten zur Verfügung, wie sie in den vorherigen Abschnitten ausführlich dargelegt worden sind.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen zur Bildung von Kompositen aus MIP-204 und 5 Massenprozent Kohlenstoffnanoröhren zeigen, dass der MOF nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten der MOF kristallin vorliegt. Ohne den Zusatz von CNTs liegt auch ein kristallines Präzipitat vor, allerdings ist eine größere Reflexbreite zu erkennen. Folglich ist auch in diesem Fall davon auszugehen, dass die Anwesenheit der funktionalisierten CNTs die Kristallisation des MOFs fördert (Abbildung 111).

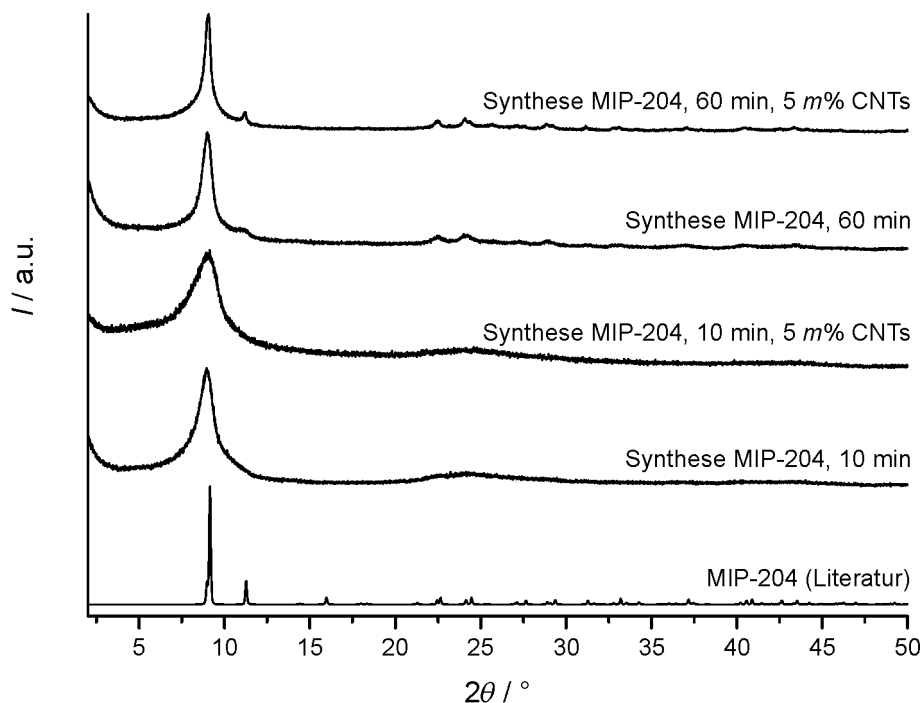


Abbildung 111: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus einer Synthese von MIP-204 nach unterschiedlichen Reaktionszeiten, jeweils ohne und mit dem Zusatz von 5 m% CNTs in Vergleich zu einem anhand von Literaturdaten simulierten Diffraktogramm von MIP-204.<sup>26</sup>



Nach zehn Minuten Reaktionszeit liegt weder in Synthesen mit als auch ohne den Zusatz von CNTs ein kristallines Material vor. Die Kristallisation des MOFs wird also durch die CNTs gefördert, aber nicht allzu deutlich verstärkt.

Der Eindruck bzgl. der Kristallinität der Präzipitate nach 60-minütigen Synthesen bzw. der aufgrund der unterschiedlichen Reflexbreiten anzunehmenden Unterschiede der Kristallitgrößen, kann durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen untermauert werden (Abbildung 112).

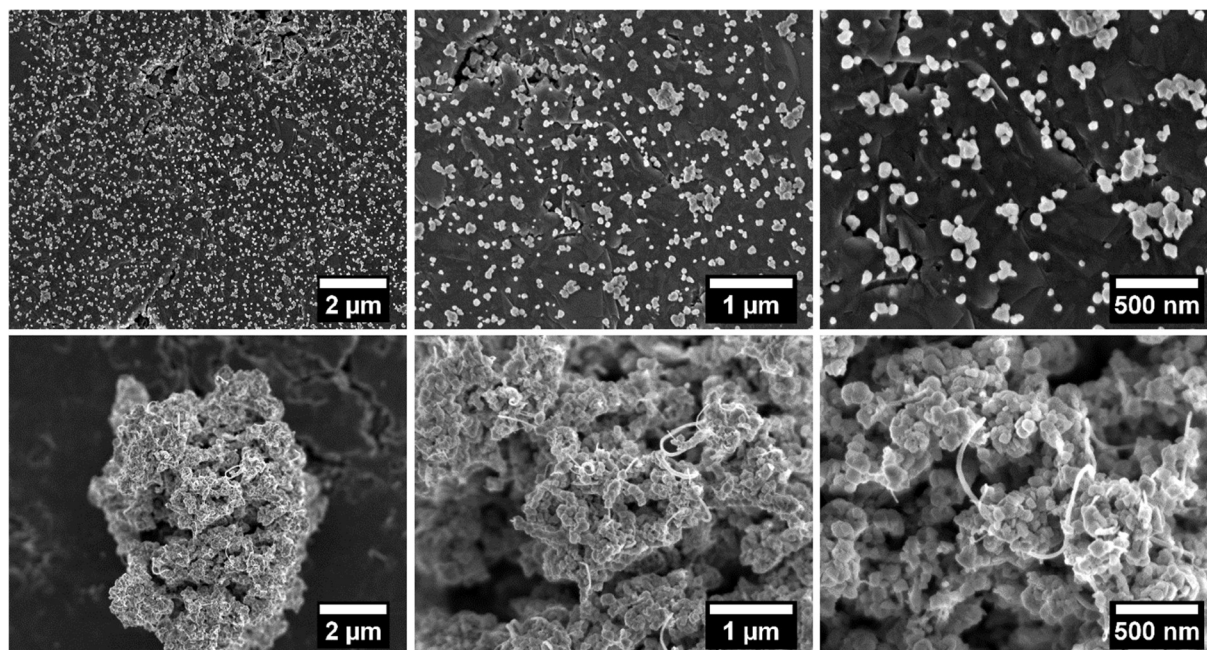


Abbildung 112: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MIP-204 nach einer Synthesezeit von 60 Minuten ohne (oben) und mit (unten) dem Zusatz von 5 Massenprozent CNTs in der Syntheselösung (jeweils 10.000-, 25.000- und 50.000-fache Vergrößerungen).

Es zeigt sich, dass nach einer Synthese ohne den Zusatz von CNTs Partikel ohne klare Morphologie in einem Größenbereich von etwa 20 bis 80 nm vorliegen. Auch nach einer Reaktion mit CNT-Zusatz ist keine eindeutige Morphologie erkennbar. Allerdings liegen auch etwas größere Partikel vor, die im Größenbereich von etwa 100 nm liegen. An der Struktur des Komposits ist zusätzlich auffällig, dass trotz der zum Teil stark verwachsenen Partikel keine vollständige Bedeckung der CNTs erfolgt, wie dies z. B. im Fall von Kompositen des *Zr-fum*-MOFs aus Synthesen mit geringem Modulatoranteil geschieht (vgl. Abbildung 102). Somit kann eine höhere elektrische Leitfähigkeit als bei einem vergleichbaren Komposit des *Zr-fum*-MOFs erwartet werden, aber eine geringere Leitfähigkeit als z. B. das Komposit des *Zr-fum*-MOFs aus einer Synthese unter dem Einfluss von 30 Äquivalenten Ameisensäure. Diese Annahmen können durch die ermittelte Leitfähigkeit von  $8.3 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  bestätigt werden.

Weitere Eigenschaften des Komposits, wie z. B. die Physisorptionseigenschaften wurden nicht bestimmt. Es ist ähnlich zum reinen MOF keine Zugänglichkeit für Stickstoff und nur eine geringe Zugänglichkeit für Kohlenstoffdioxid im MOF zu erwarten (vgl. Abbildung 63 und Abbildung 145). Interessanter wären an diesem Punkt Physisorptionsmessungen mit kleineren Adsorptivmolekülen, die

aber nicht einen Teil dieser Arbeit darstellen sollen. Möglicherweise eignet sich MIP-204 zum Beispiel zur Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen. Im MOF adsorbierte und abzutrennende Moleküle könnten dann durch einen Ohm'schen Heizprozess aus dem elektrisch leitfähigen Komposit desorbiert werden.

Insgesamt kann auch in diesem Abschnitt festgehalten werden, dass eine Vielzahl an Eigenschaften der zu kristallisierenden Komposite aus Systemen von anderen MOFs abgeschätzt bzw. übertragen werden können. So konnte gezeigt werden, dass die Kristallisation des MOFs durch die Anwesenheit von funktionalisierten CNTs verstärkt wird. Die eigentlichen Eigenschaften der MOFs bleiben dann in den Kompositen erhalten und spezielle Größen, wie z. B. die BET-Oberflächen, werden in einigen Fällen durch den Kohlenstoffanteil beeinflusst. Durch die Demonstration des Vorgehens und der sich einstellenden Eigenschaften der Komposite ist davon auszugehen, dass das System der Kompositbildung mit CNTs auch auf andere Gerüstverbindungen übertragen werden kann. Allerdings sind gerade bei schwieriger zu kristallisierenden MOFs intensivere Untersuchungen der Systeme notwendig.

#### **5.3.4 Schichten von Kompositen Zr-basierter MOFs mit Kohlenstoffnanoröhren**

Für viele technische Anwendungen ist ein Einsatz der Materialien in pulverförmiger Form nicht praktikabel. Viele Aktivmaterialien, z. B. Katalysatoren oder Stoffe für die Sensorik, werden deshalb als Schichten auf Bauteilen dargereicht. Die in dieser Arbeit synthetisierten Komposite werden aus diesem Grund auch als Beschichtungen, mit unterschiedlichen Oberflächenstrukturierungen für verschiedenste Anwendungen, präpariert. Als Substrate werden in der Technik unterschiedlichste Materialien eingesetzt; oftmals handelt es sich dabei aber um oxidische Materialien, weshalb für diese grundlegenden Studien Glas als beispielhaftes Substrat verwendet wird. Der Vorteil an Glas besteht zudem darin, dass durch die Lichtdurchlässigkeit erste Einschätzungen zur Schichtqualität bzw. Homogenität bereits im Gegenlicht ausgemacht werden können. Ferner ist eine weitere Bearbeitung, z. B. das Zuschneiden, präparativ weniger anspruchsvoll als im Falle vieler Keramiken.

Die Schichten für diese Arbeit wurden in einem zweistufigen Prozess präpariert. Zunächst wurde eine ethanolische CNT-Dispersion auf die Glasoberflächen aufgesprüht. Danach wurden die Glaträger schräg in eine typische Syntheselösung des reinen MOFs hineingestellt. Dabei wurden die Substrate so positioniert, dass die beschichtete Seite nach unten zeigt und sich kein absinkendes Präzipitat aus der MOF-Synthese direkt auf der Oberfläche anlagern kann. Über diesen Syntheseweg wurden zwei verschiedene Arten von Schichten durch die Wahl unterschiedlicher Modulatoren hergestellt. Die offeneren Schichten sind beispielsweise für Sensor-Anwendungen von Interesse, da auf diesem Weg Gastmoleküle schnell und über kurze Diffusionswege in den MOF eindringen können. So kann eine schnellere Ansprechzeit des Sensors erreicht werden. Die zusätzlich hergestellten kompakteren Schichten bringen den Effekt mit sich, dass gasförmige Moleküle erst durch die MOF-Kristalle



diffundieren müssen, bevor sie in Kontakt zu den CNTs treten. Dies kann für Molekularsiebprozesse von Interesse werden, bei denen im Anschluss an spezifischen Molekülen, also den Molekülen, die in den MOF diffundieren können, elektrochemische Reaktionen bei Kontakt mit den CNTs ablaufen sollen.

Die offenen Schichten wurden beispielhaft mit CNT-Kompositen auf Basis von UiO-66 und UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Eine röntgenographische Untersuchung der Schichten hat sich aufgrund der geringen Schichtdicken als nicht zielführend erwiesen. Da die Synthesen der MOFs in dieser Arbeit bereits umfassend studiert worden sind, kann aufgrund rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen die Schicht charakterisiert werden und auch der Identitätsnachweis des MOFs ist gegeben. Im Falle von UiO-66 (Abbildung 113, oben) sind die CNTs klar erkennbar, um welche die MOF-Nanopartikel kristallisieren – die Analogie zu den pulverförmigen Materialien ist klar erkennbar (Abbildung 87). Es ist aber hervorzuheben, dass es gewisse Abweichungen in den Partikelmorphologien und -größen gibt. So scheint es eine breitere Partikelgrößenverteilung zu geben; ferner ist auch der oktaedrische Charakter der Partikel weniger stark ausgeprägt. Die Gründe für dieses Verhalten können vielseitig sein. So findet bei diesen Kristallisationen kein Rührprozess statt, wodurch das Partikelwachstum diffusionsbestimmter wird. Außerdem können die im Verhältnis hohen CNT-Konzentrationen an der Glasoberfläche zu einer Änderung des Zeta-Potentials führen, wodurch auch eine Beeinflussung der Kristallisationsprozesse stattfinden kann. Zusätzlich ist den Erkenntnissen aus dem REM-Aufnahmen hinzuzufügen, dass die Strukturierung der Schicht so offen ist, dass noch das Glassubstrat erkannt werden kann. Aus diesem Grund ergibt sich aus Querschnittsaufnahmen der Schicht (Abbildung 113, unten) eine Schichtdicke von null bis einigen hundert Nanometern. Im Falle der Kristallisation von UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> auf den CNTs als Schicht ergibt sich ein ähnliches Bild (siehe Anhang, Abbildung 164). Auch in diesem Fall bildet sich eine offene Strukturierung der Schicht und es ist eine breite Partikelgrößenverteilung ersichtlich.

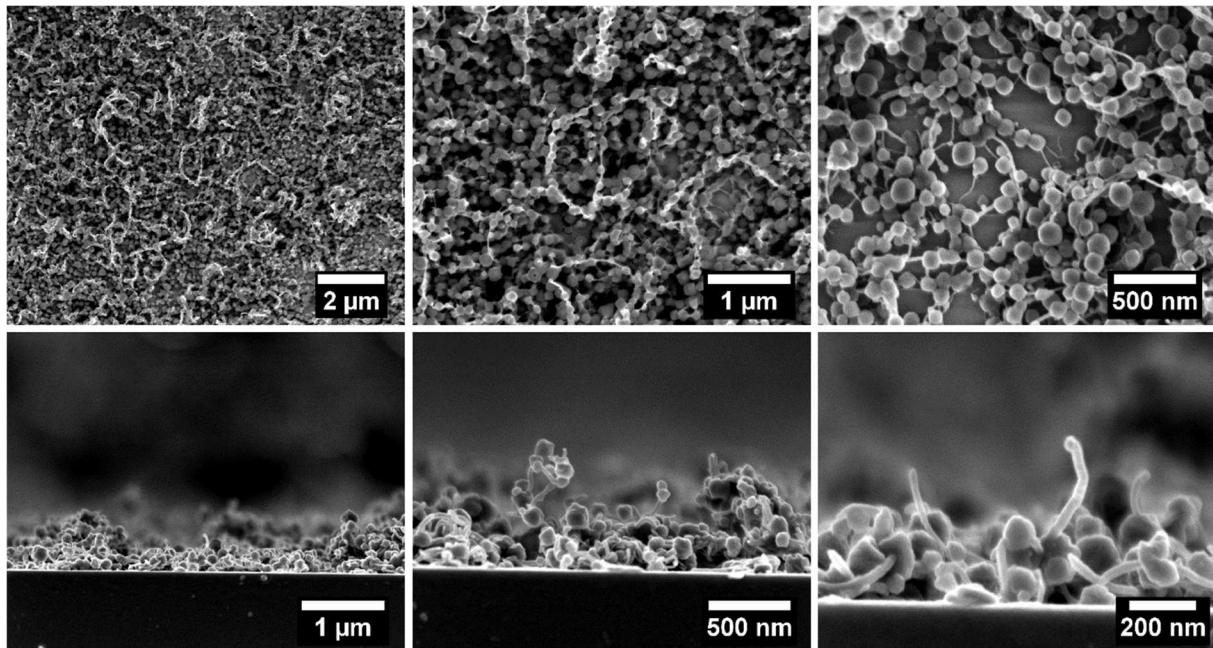


Abbildung 113: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von auf einem Glassubstrat gesprühten CNTs mit aufgewachsenen UiO-66-Kristalliten aus einer mit Ameisensäure modulierten Synthese nach einer Reaktionszeit von 1 h in Aufsicht (oben) und als Querschnittsaufnahmen (unten); 10.000-, 25.000-, 50.000- und 100.000-fache Vergrößerungen. Nach<sup>28</sup>

Für die Bestimmung der Leitfähigkeit eignet sich im Falle von Schichten eine Vierpunktmessung, bei der die vier Kontakte linear in gleichmäßigem Abstand zueinander angeordnet sind. Für diese Arbeit wurden die Leitfähigkeitsmessungen nur an beispielhaften Schichten durchgeführt, da es aufgrund des Präparationsweges zu deutlichen Abweichungen zwischen den Proben kommen kann: Durch das Eintauchen des Substrates in das Lösungsmittel wird bereits ein kleiner, aber für die Leitfähigkeit vermutlich nicht unwesentlicher Anteil der CNTs abgelöst. Auch durch die Diffusionsanteile während der Reaktion und dem anschließenden Wasch- und Trocknungsvorgang werden unbekannte Anteile an CNTs bzw. des Komposits aus der Schicht entfernt. Zwischen den Derivaten wird es zu ähnlichen Unterschieden kommen, so wie sie auch im Fall der pulverförmigen Proben zu beobachten sind. Im Falle der offenen und optisch teiltransparenten UiO-66-basierten Schicht (Abbildung 114) zeigt sich eine Leitfähigkeit von  $2.2 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Der wichtigste Punkt, eine leitfähige Schicht des Komposits zu präparieren, ist damit erfüllt. Vor dem Kristallisationsschritt zeigt die CNT-Schicht eine elektrische Leitfähigkeit von  $2.3 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; die Kristallisation des MOFs bewirkt folglich eine Abnahme der Leitfähigkeit um etwa eine Größenordnung. Während der Synthese liegen zusätzlich Bereiche der gesprühten CNT-Schicht vor, die keinen direkten Kontakt mit der Syntheselösung hat. Dort kann nach der Synthese eine Leitfähigkeit von  $4.8 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  festgestellt werden – sie verdoppelt sich also in etwa. Dies kann mit einer Neuordnung der CNTs durch den Lösungsmitteldampf zusammenhängen. Zusammenfassend lässt sich über die Messungen feststellen, dass leitfähige Schichten des Komposits präpariert werden können. Die absolute Leitfähigkeit wird jedoch stark durch die Qualität der gesprühten Schicht, dem Eintauchvorgang in die Syntheselösung als auch dem Waschvorgang bestimmt werden.

Schichten, die tatsächlich vollkommen reproduzierbar für technische Anwendungen hergestellt werden sollen, sollten demnach mit einem Sprühroboter vorbereitet werden und exakt gleich automatisiert in die Lösungen eingetaucht und hinterher gespült werden.

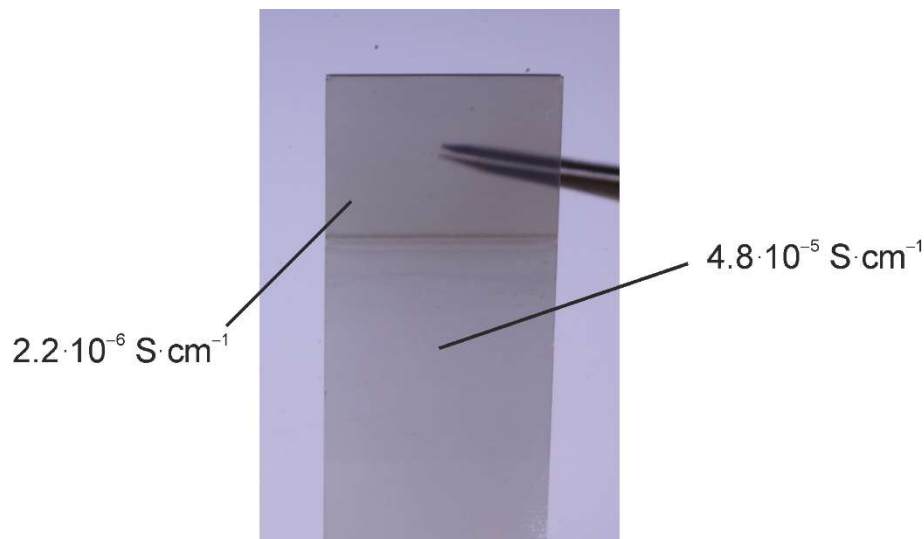


Abbildung 114: Photographische Aufnahme einer Schicht von auf einem Glasträger gesprühten und mit UiO-66-Kristallen bewachsenen CNTs aus einer einstündigen Synthese unter dem Einfluss von 50 Äquivalenten Ameisensäure; zusätzlich sind die elektrischen Leitfähigkeiten der Bereiche mit UiO-66-Kristallen (oben) und den Bereichen reiner CNTs (unten) angegeben.

Aufgrund der bereits beschriebenen nur eingeschränkten Reproduzierfähigkeit der elektrischen Leitfähigkeiten der Schichten, wurden diese Experimente nicht an den UiO-66-Derivaten vollumfänglich durchgeführt. Stattdessen wurden Experimente zur ggf. abweichenden Kristallisation der Derivate um bzw. an den CNTs in Schichten durchgeführt. Damit die Eindrücke durch die Dreidimensionalität der Beschichtungen nicht zu stark verfälscht werden, wurden geringere CNT-Mengen auf die Glasträger gesprüht. In Abbildung 115 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Schichten zusammengestellt. Neben in den REM-Aufnahmen erkennbaren Aufladungen aufgrund des isolierenden Untergrunds, sind deutliche Abweichungen vor allem im Bereich der Partikelgrößen zu erkennen (vgl. Kapitel 5.1.1 und 5.3.2). Das mag vor allem darin begründet sein, dass die Oberfläche des Glases durch ihre Polarität und ihre allgemeine Oberflächenbeschaffenheit auch einen Einfluss auf die Kristallisation nehmen wird. Zusätzlich wird das MOF-Wachstum im Gegensatz zu den gerührten als auch den „normalen“ Synthesen der reinen MOFs noch diffusionskontrollierter sein.

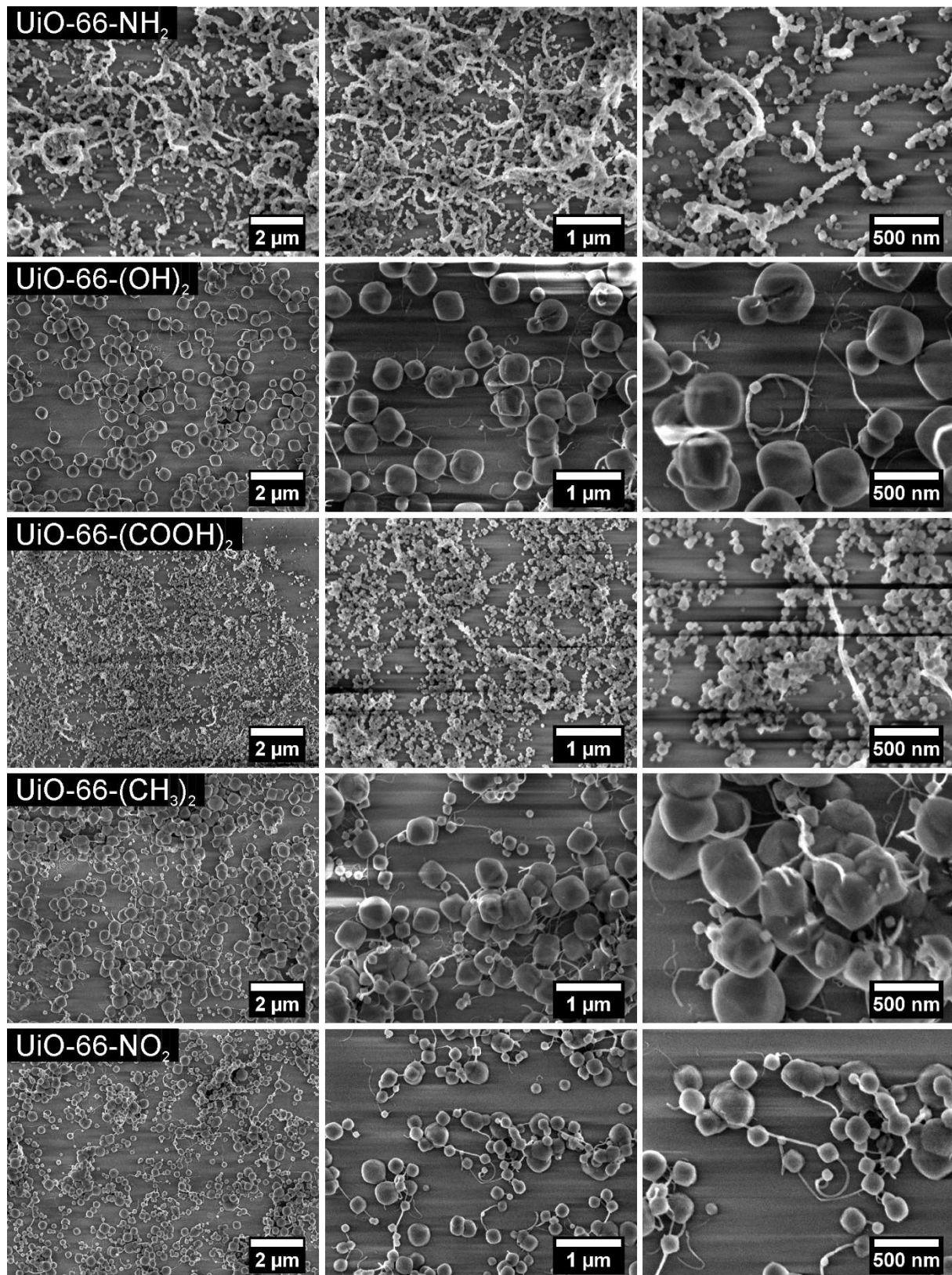


Abbildung 115: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von auf Glasträger gesprühten und anschließend mit MOF-Kristallen bewachsenen CNTs (von oben nach unten: UiO-66- $\text{NH}_2$ , UiO-66- $(\text{OH})_2$ , UiO-66- $(\text{COOH})_2$ , UiO-66- $(\text{CH}_3)_2$ , UiO-66- $\text{NO}_2$ ; jeweils 10.000-, 25.000- und 50.000-fache Vergrößerungen).

Bei allen vorgestellten MOF-Synthesen liegen Partikel mit einer sich abzeichnenden Oktaedermorphologie vor. Die Partikelgrößen sind aber sehr unterschiedlich und es gibt auch deutliche Abweichungen in den Wechselwirkungen mit den CNTs. Im Falle von UiO-66-NH<sub>2</sub> kommt es zu einer nahezu vollständigen Bedeckung der CNTs mit MOF-Kristalliten. Die Partikel liegen fast ausnahmslos in einem Größenbereich um 50 nm vor. UiO-66-(OH)<sub>2</sub> kristallisiert unter den Gegebenheiten in sehr viel größeren Partikeln mit einer Größe von bis zu 500 nm. Große Bereiche der CNTs werden nicht von den Kristallen umschlossen. Zusätzlich sind auch einige kleinere Partikel zu erkennen, die mit ihrer Größe unterhalb von 100 nm eine CNT umschließen. Dahingehend liegen die Partikel des UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> nahezu komplett in einem Größenbereich von bis zu 100 nm vor. Viele dieser Partikel sind auch an den CNTs angewachsen, aber es gibt auch einige kaum bedeckte Kohlenstoffnanoröhren. Das apolare Derivat UiO-66-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> stellt wieder einen Vertreter mit einem breiten Größenbereich der Partikel dar. Sie liegen hauptsächlich mit einem Durchmesser von 100 bis 500 nm vor und umschließen teilweise die CNTs. Bei UiO-66-NO<sub>2</sub> sieht dies ähnlich aus, allerdings wird in diesem Fall eher ein Größenbereich von 50 bis 200 nm abgedeckt.

In den einführenden Worten zu diesem Kapitel wurde bereits erwähnt, dass auch kompaktere Schichten des UiO-66-basierten Komposits synthetisiert wurden. Zu diesem Zweck wurde statt Ameisensäure *N,N*-Dimethyl- $\beta$ -alanin-Hydrochlorid als Modulator eingesetzt, mit welchem bereits in einer anderen Studie positive Erfahrungen in Hinblick auf die erhöhte Aggregation von UiO-66-Kristallen gemacht wurde.<sup>348</sup> In den REM-Aufnahmen ist die Glasoberfläche der Substrate nicht mehr zu erkennen (Abbildung 116). Auf der Schichtoberfläche zeichnen sich durch MOF-Nanokristalle eingekapselte CNTs ab, jedoch kein freiliegendes Kohlenstoffmaterial. Zusätzlich zeigen sich ein paar kleinere Risse in der Schicht, die ggf. durch den Trocknungsprozess verursacht werden. Die Schichtdicke beträgt einige hundert Nanometer und es ergibt sich aus der Vierpunktmessung eine elektrische Leitfähigkeit von  $5.2 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Diese ist zwar signifikant kleiner als im Falle der offenen Schicht – es ist aber bemerkenswert, dass trotz des vollständigen Einschlusses der Kohlenstoffnanoröhren durch die MOF-Kristalle eine Leitfähigkeit ermittelbar ist.

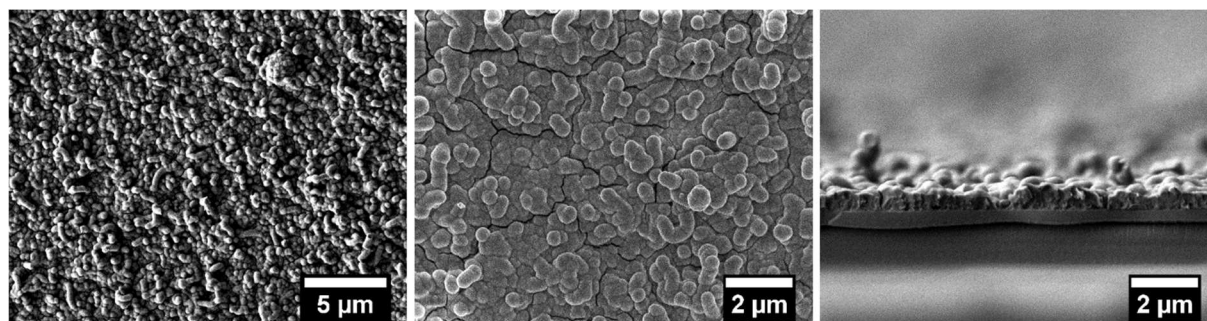


Abbildung 116: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von UiO-66 auf einem mit CNTs besprühten Glasträger aus einer mit *N,N*-Dimethyl- $\beta$ -alanin-Hydrochlorid modulierten Synthese nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden (Aufsichten: 5.000- und 10.000-fache Vergrößerung; Querschnittsaufnahme: 10.000-fache Vergrößerung). Nach<sup>28</sup>.

Durch dieses Kapitel konnte gezeigt werden, dass sich auch leitfähige Schichten aus UiO-66 auf mit Kohlenstoffnanoröhren besprühten Glsträgern präparieren lassen. Durch die Wahl des Modulators können sowohl offenere als auch kompaktere Schichten erhalten werden, wodurch sich unterschiedliche elektrische Leitfähigkeiten ergeben. Durch die unterschiedlichen Strukturierungen werden sich auch unterschiedliche Diffusionsmöglichkeiten für Gastmoleküle ergeben. Zusätzlich zeigen sich auch hier signifikante Unterschiede des Kristallwachstums bei Verwendung verschiedener Derivate der Terephthalsäure als Linkermolekül.

## **5.4 Ausstattung von UiO-66-basierten MOFs und MOF–CNT-Kompositen für weiterführende Anwendungsgebiete**

In den einführenden Worten zu dieser Arbeit als auch in den allgemeinen Grundlagen wurden bereits die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von leitfähigen MOFs diskutiert und der Mehrwert der Ausstattung bislang isolierender Gerüstverbindungen mit einer elektrischen Leitfähigkeit herausgearbeitet. Dieses Unterkapitel beschäftigt sich nun weniger mit komplett ausgearbeiteten tatsächlichen Anwendungen, sondern es soll einige konkrete Einsatzgebiete anreißen und die breit aufgestellten Möglichkeiten dieser Materialien untermauern.

### **5.4.1 Einsatz ausgewählter Komposite als Sensormaterial**

Metall-organische Gerüstverbindungen als Sensormaterial wurden bereits in verschiedenen Studien auf unterschiedliche Weisen, z. B. durch Änderungen der Farbe des Materials, untersucht. In diesem Kapitel wird ein Analyt durch die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Schicht des Komposits detektiert. Für die Experimente wurden beispielhafte Schichten mit offener Strukturierung von UiO-66 und UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> als auch von einer Schicht mit UiO-66-NH<sub>2</sub> eingesetzt.

Für einen ersten Vergleich wurden die auf UiO-66 und UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> basierenden Schichten eingesetzt. Sämtliche Messungen wurden auch mit einer Schicht reiner CNTs durchgeführt, damit ausgeschlossen werden kann, dass die Reaktion der Schicht lediglich auf den CNTs basiert, da CNTs auch direkt als Sensoren für diverse Analyten eingesetzt werden können.<sup>200,201,349,350</sup> Die Messungen an den kontaktierten Schichten wurden in einem leichten Argonstrom durchgeführt, welcher für eine Messung mit einem Analyten beladen wurde. Da jedoch in der Praxis viele Messungen erst dann brauchbar sind, wenn sie auch an Luftatmosphäre durchgeführt werden können, wurde als erster Analyt Luft eingesetzt. Dazu wurde experimentell der Argonstrom unterbrochen und die Schicht an Luft gelagert. Sowohl die reinen CNTs als auch beide Schichten mit den Kompositen zeigen keine wesentliche Änderung der Leitfähigkeit durch den Kontakt mit Luft. Lediglich die Schicht mit UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> zeigt einen geringen Anstieg ihres Widerstandes; dieser ist jedoch kaum ausgeprägt und geht fast im Grundrauschen der Messung unter (Abbildung 117).

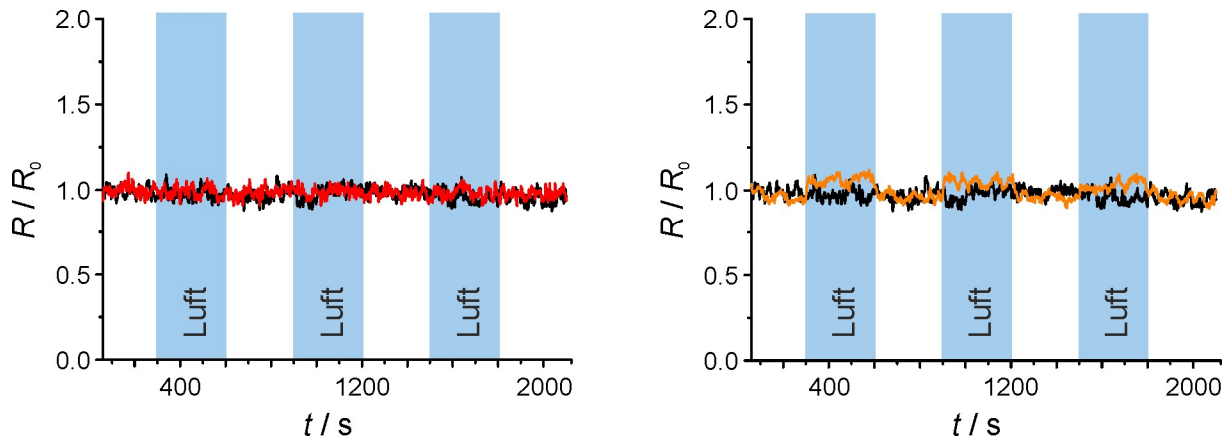


Abbildung 117: Untersuchung der sensorischen Eigenschaften von CNTs (schwarz), des UiO-66-CNT-Komposits (rot) und des UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-CNT-Komposits (orange); die Änderung des Widerstandes ist in zeitlicher Abhängigkeit gegenüber der Testgaszugabe (Luft, blaue Bereiche) aufgetragen. Nach<sup>28</sup>.

Die Schichten zeigen also keine Kreuzselektivitäten zu Stickstoff, Sauerstoff oder kleinen Wassermengen, was für viele sensorische Anwendungen ein positiver Effekt ist. Dieses Ergebnis darf jedoch nicht als standardisiert angesehen werden, sondern nur als Besonderheit bei den Messungen im vorliegenden experimentellen Aufbau. Es wurde schon von der Änderung des Widerstandes von mehrwändigen Kohlenstoffnanoröhren durch Luft als auch durch Wasserdampf berichtet.<sup>201</sup>

Wird nun dem Testgas etwas Wasserdampf zugesetzt, so zeigen alle Schichten, sowohl die reinen CNTs als auch die Komposite, eine deutliche Zunahme ihres Widerstandes (Abbildung 118).

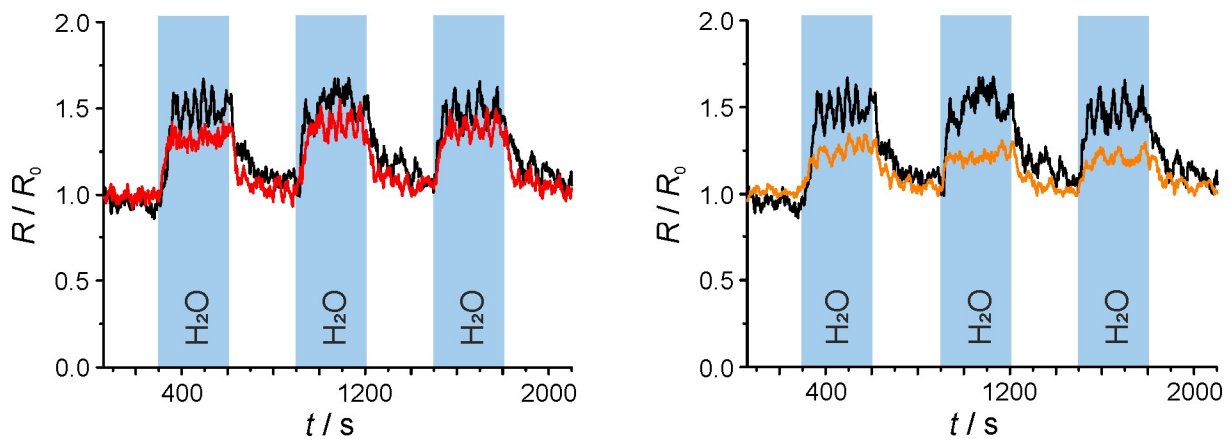


Abbildung 118: Untersuchung der sensorischen Eigenschaften von CNTs (schwarz), des UiO-66-CNT-Komposits (rot) und des UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-CNT-Komposits (orange); die Änderung des Widerstandes ist in zeitlicher Abhängigkeit gegenüber der Testgaszugabe (Wasserdampf, blaue Bereiche) aufgetragen. Nach<sup>28</sup>.

Hier ist zu erkennen, dass das UiO-66-basierte Komposit ähnlich stark wie die reinen CNTs reagiert – im Falle des UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> ist kein so drastischer Anstieg des Widerstandes erkennbar. Wird Ethanol als Analyt eingesetzt, so ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen (Abbildung 119).



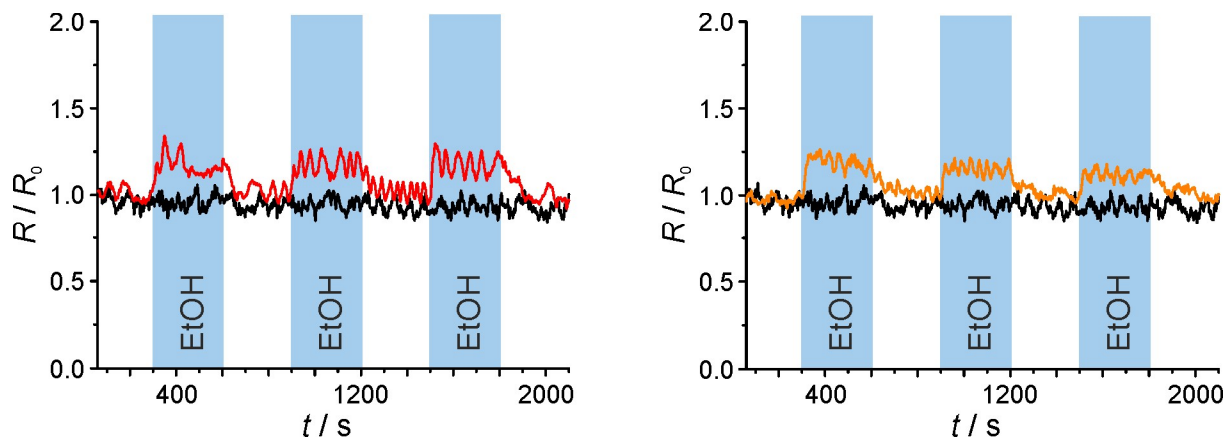


Abbildung 119: Untersuchung der sensorischen Eigenschaften von CNTs (schwarz), des UiO-66-CNT-Komposits (rot) und des UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-CNT-Komposits (orange); die Änderung des Widerstandes ist in zeitlicher Abhängigkeit gegenüber der Testgaszugabe (Ethanol, blaue Bereiche) aufgetragen. Nach<sup>28</sup>.

Beide Komposite reagieren mit einem leichten Anstieg des Widerstandes auf den Analyten. Die reinen CNTs werden jedoch vom Ethanolanteil im Argon nicht beeinflusst. Dieses Experiment zeigt zum einen, dass Ethanol durch die Komposite nachgewiesen werden kann. Zum anderen in diesem Kontext wichtigerem Punkt zeigt das Experiment, dass tatsächlich eine elektronische Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoffnanoröhren und den MOF-Kristallen in den Kompositen vorliegt. Argumente, dass die Gesamtheit der elektrischen Eigenschaften der Komposite nur auf den Kohlenstoffnanoröhren basieren, sind hiermit entkräftet. Der eigentliche Grund für den Anstieg der Schichtwiderstände wurde für diese Arbeit nicht ausgearbeitet und ist für den Einsatz der Komposite in erster Instanz auch gar nicht so ausschlaggebend. Es besteht aber die Möglichkeit, dass es durch die Adsorption der Analyten zur einer Störung der  $\pi$ -Systeme bzw. derer Wechselwirkungen kommt. So erscheint die Adsorption des polaren Analyten Wasser sowohl an den CNTs als auch im MOF als sehr wahrscheinlich. Im Falle des Ethanols liegt keine so starke Polarität vor, wodurch es ggf. im betrachteten Konzentrationsbereich und unter den Versuchsbedingungen zu keiner oder nur zu einer unwesentlichen Adsorption an den CNTs kommt. Der MOF wird dagegen durch die verminderte Polarität und die organischen Linkermoleküle für die Adsorption des Ethanols attraktiver sein. An dieser Stelle sei nochmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass reine Kohlenstoffnanoröhren sehr wohl zur Detektion von Ethanol dampf eingesetzt werden können,<sup>201</sup> jedoch offensichtlich nicht im Nachweisbereich des verwendeten Aufbaus. Das Komposit aus MOFs und CNTs ist somit sehr viel empfindlicher gegen Ethanol als die reinen Kohlenstoffnanoröhren.

Neben den Anwendungen als Sensormaterial können durch solche Messungen der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit noch weitere Effekte erkannt werden. Wird beispielsweise eine Schicht des auf UiO-66-NH<sub>2</sub> basierenden CNT-Komposits Salzsäuredampf, also einer Kombination aus Chlorwasserstoff und Wasserdampf ausgesetzt, so wird eine Abnahme des Schichtwiderstandes bzw. eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet (Abbildung 120).



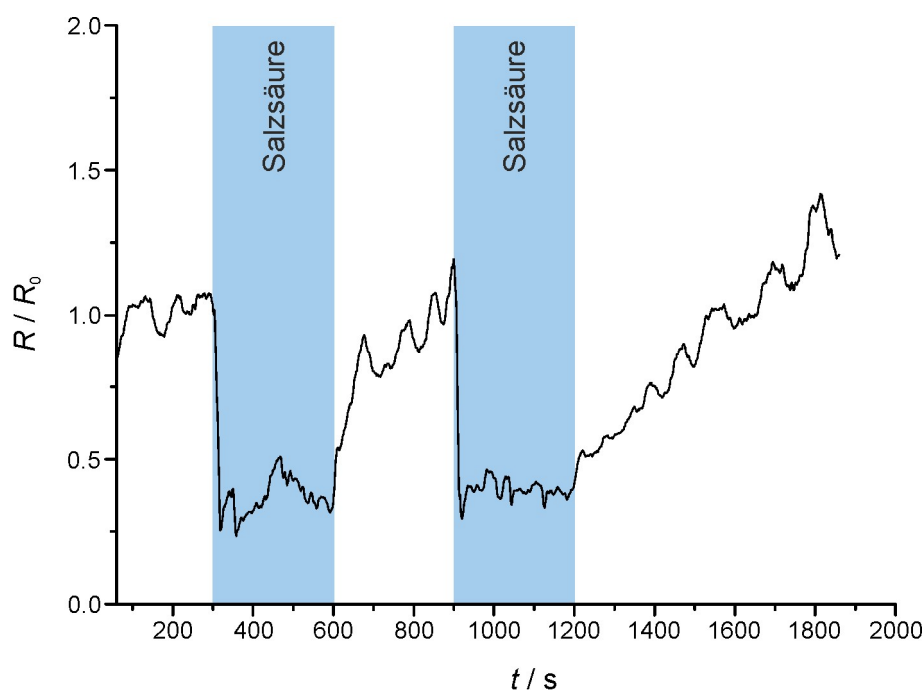


Abbildung 120: Untersuchung der sensorischen Eigenschaften des UiO-66-NH<sub>2</sub>-CNT-Komposits; die Änderung des Widerstandes ist in zeitlicher Abhängigkeit gegenüber der Testgaszugabe (Salzsäuredampf, blaue Bereiche) aufgetragen.

Dieser Effekt kann mit einer Studie von Yaghi und Mitarbeitern erklärt werden: Nach der Synthese des UiO-66-NH<sub>2</sub> liegt ein Großteil der Aminogruppen nicht in der ladungsneutralen Form, sondern teilweise protoniert vor.<sup>351</sup> Es liegen folglich an den Linkermolekülen in einem nicht unwesentlichen Anteil Ammoniumgruppen vor, deren Ladung durch Hydroxidionen ausgeglichen wird. Wird nun das Material Salzsäuredampf ausgesetzt, so kommt zu der Leitfähigkeit des Kompositmaterials noch ein Anteil an Ionenleitung, auch durch die weitere Protonierung der restlichen Aminogruppen, hinzu. Somit steht durch die Bildung eines Komposits und der elektrochemischen Charakterisierung ein weiteres Werkzeug auch zur Charakterisierung von MOF-Kristallen zur Verfügung und es können, wie im angesprochenen Beispiel, komplexere Methoden, wie z. B. die Stickstoff-Kernresonanzspektroskopie, umgangen werden. Solche Untersuchungen könnten auch noch an weiteren Systemen durchgeführt werden. So wäre es interessant, im Falle eines Komposits mit dem oben angesprochenen *Zr-cal*-MOF, die Bildung von Ionen bei der Reaktion mit Stickstoffdioxid nachzuvollziehen.<sup>25</sup>

Durch diese beispielhaften Untersuchungen in Hinblick auf die Anwendung der Komposite für Sensoren auf Basis von Leitfähigkeitsveränderungen konnte gezeigt werden, dass zwischen den Komponenten der Komposite tatsächlich elektronische Wechselwirkungen vorliegen. Die Materialien sind natürlich in dieser Form noch nicht als spezifisches Sensormaterial für einen spezifischen Analyten geeignet. Mit maßgeschneiderten MOFs für spezielle Adsorptive oder auch durch die Kombination unterschiedlicher MOFs sollte aber auf diesem Weg der Zugang zu einer neuen Generation von Sensoren eröffnet sein.

### 5.4.2 Potenzielle Sensorbauteile im Nanometerbereich

Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass sich die dargestellten Kompositmaterialien zum Nachweis von speziellen Substanzen eignen. Da ein nanostrukturiertes Material vorliegt, liegt es nahe, Bauteile, wie z. B. Sensoren, auch im Nanometermaßstab zu präparieren. Ein Sensor könnte z. B. eine kontaktierte CNT mit einem umwachsenden MOF-Kristall sein; ein potentieller „Nanokondensator“ wäre durch das Einwachsen zweier sich nicht berührender CNTs in einem MOF-Kristall gegeben, wobei die Gerüstverbindung als Dielektrikum wirken würde (Abbildung 121).

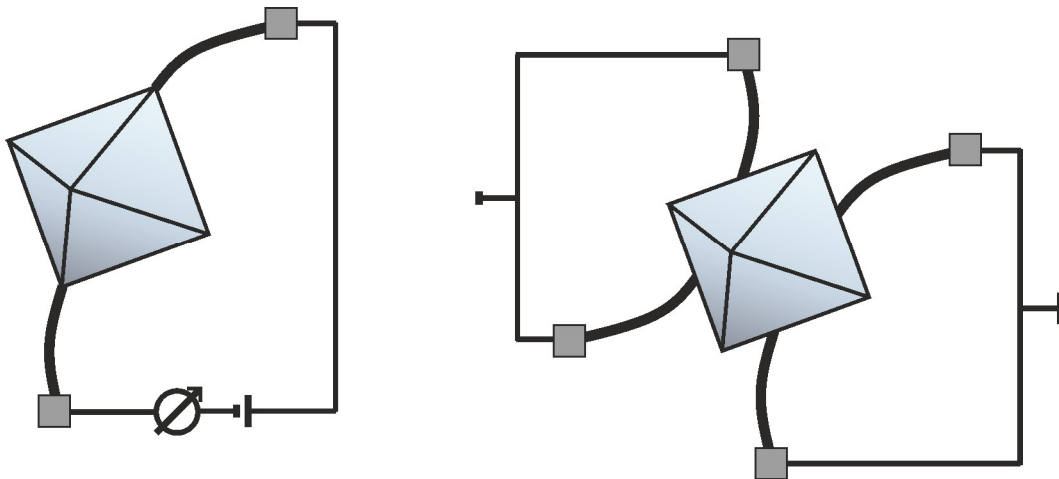


Abbildung 121: Schematische Darstellungen eines „Nanosensors“ (links) und eines „Nanokondensators“ (rechts).

Durch die umfangreiche elektronenmikroskopische Charakterisierung der präparierten Materialien konnten tatsächlich solche Objekte als „Zufallsprodukte“ in den pulverförmigen Proben ausgemacht werden (Abbildung 122).

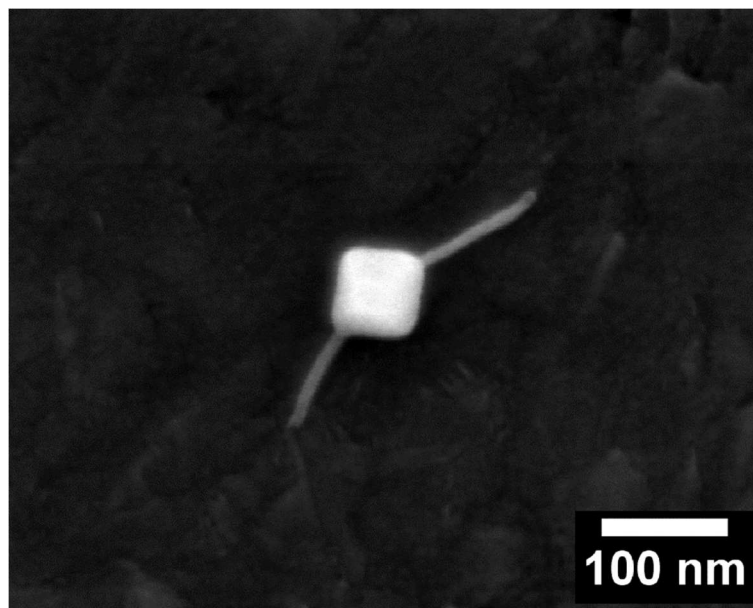


Abbildung 122: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines ggf. möglichen „Nanosensors“ aus einer Synthese eines Komposits aus UiO-66 und 10 m% CNTs unter dem Einfluss von 50 Äquivalenten Ameisensäure und einer Reaktionszeit von 6 Stunden.<sup>28</sup>

Im vorliegenden Fall liegt tatsächlich eine isolierte CNT vor, die von einem einzelnen UiO-66-Kristall mit einer Größe von etwa 80 nm umwachsen ist. Die Kohlenstoffnanoröhre bietet an ihren Enden sogar so große unbedeckte Bereiche, dass eine Kontaktierung denkbar wäre. Zusätzlich wird aus dieser Aufnahme nochmals deutlich, dass das gerichtete Wachstum des MOF-Kristalls direkt von der CNT aus beginnt, da die Kohlenstoffnanoröhre direkt aus den Spitzen des Oktaeders austritt.

Für eine technische Anwendung wäre es jedoch zu aufwendig, solche einzelnen Objekte neben einer enorm großen Menge an weiteren Strukturierungen in solchen Syntheseansätzen ausfindig zu machen und zu präparieren. Aus diesem Grund wurden erste Studien durchgeführt, für welche CNTs in unterschiedlichen Konzentrationen auf Glassubstraten aufgebracht wurden und anschließend MOF-Synthesen mit unterschiedlichen Synthesenzeiten durchgeführt wurden. Durch die Optimierung entsprechender Parameter könnte die gezielte Synthese entsprechender Bauteile ermöglicht werden.

#### **5.4.3 Neutralisation von UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> in Hinblick auf die Anwendung in Natriumionenbatterien**

Forschungsarbeiten sind auch (fast) immer ein Produkt ihrer Zeit, weshalb es im Kontext von leitfähigen Materialien heutzutage auch meist die Anwendung in Batterien zu diskutieren gilt. Wie in den allgemeinen Grundlagen dieser Arbeit dargelegt wurde, gibt es auch Einsatzmöglichkeiten von MOFs als Elektrodenmaterialien. Da eine elektrische intrinsische Leitfähigkeit nur auf ausgewählte Vertreter dieser Materialklasse zutreffend ist, werden oft leitfähige Kompositmaterialien eingesetzt. In den vorherigen Abschnitten dieser Arbeit konnten dazu die Vorteile von Kompositen aus MOFs und Kohlenstoffnanoröhren ausführlich ausgearbeitet werden. Nun gilt es die eigentliche Metall-organische Gerüstverbindung als Speichermedium für Ionen zu bewerten.

Lithiumionenbatterien stellen aufgrund ihres vergleichsweise geringen Gewichtes eine Option für mobile Systeme, wie z. B. in Elektrofahrzeugen dar. Lithium ist jedoch auch teuer, weshalb es für stationäre Massenspeicheranlagen nicht unbedingt das Metall der Wahl ist. Dahingehend ist Natrium weltweit sehr viel besser verfügbar, weshalb es für Großspeicheranlagen eine Alternative darstellt. Allerdings zeigen Natrium- und Lithiumionen trotz ihrer Einordnung in derselben Hauptgruppe ein deutlich abweichendes chemisches Verhalten, weshalb die Lithiumionentechnologie nicht direkt auf Natrium übertragen werden kann.<sup>304</sup> Natriumionen können beispielsweise in organischen Kristallen aus Terephthalsäure oder Krokonsäure gespeichert werden und in einer elektrochemischen Zelle zyklisiert werden; allerdings ist zum Teil nur eine geringe Zyklenstabilität zu beobachten, da es bei den Lade- und Entladevorgängen zu Volumenausdehnungen der Kristalle kommt, die während der Prozesse zerbrechen.<sup>352,353</sup> Die Volumenausdehnung könnte allerdings von einem porösen Gerüst, wie einem MOF, kompensiert werden. UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> zeigt zwei freie Carbonsäuregruppen, die ihrerseits prinzipiell eine Terephthalsäure-Einheit darstellen. Aus diesem Grund ist eine Ioneneinlagerung denkbar, wie sie schematisch in Abbildung 123 dargestellt ist.

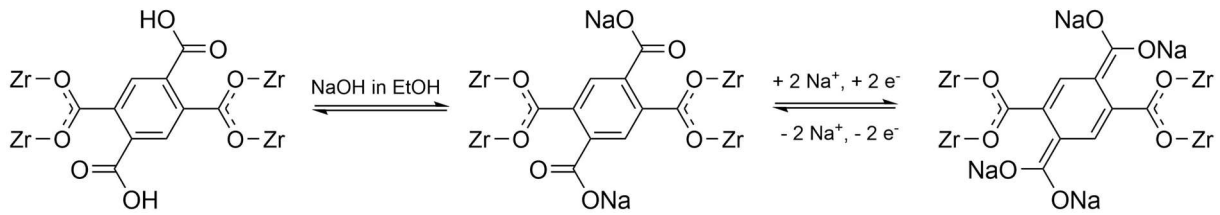


Abbildung 123: Möglicher Reaktionspfad zur Neutralisation von UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> mit Natriumhydroxid und anschließender Speicherung von Natriumionen.

Als ersten Schritt dieses Prozesses, und einziger in dieser Arbeit beleuchteter Schritt, ist ein Austausch der aciden Protonen an den Carbonsäuregruppen durch Natriumionen nötig. Dies sollte durch die Neutralisation mit einer Base wie Natriumhydroxid möglich sein. Allerdings ist auch bekannt, dass UiO-66-Materialien im basischen Milieu relativ instabil sind, weshalb dieser Schritt bereits einen kritischen Punkt darstellt. Wird jedoch eine Neutralisation in ethanolischer Lösung mit nur einer geringfügig höheren Menge Natriumhydroxid als für die Neutralisation benötigt durchgeführt, so kommt es am Material zu keinen Zersetzungserscheinungen. Die Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 124) zeigen vor und nach der Neutralisation keine wesentlichen Unterschiede und es können auch keine Veränderungen der Partikelgrößen, -morphologien und -beschaffenheiten anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ausgemacht werden (Abbildung 125). Für die Untersuchungen wurde aufgrund der erhöhten Stabilität *mikro*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> eingesetzt (vgl. Kapitel 5.1.1).

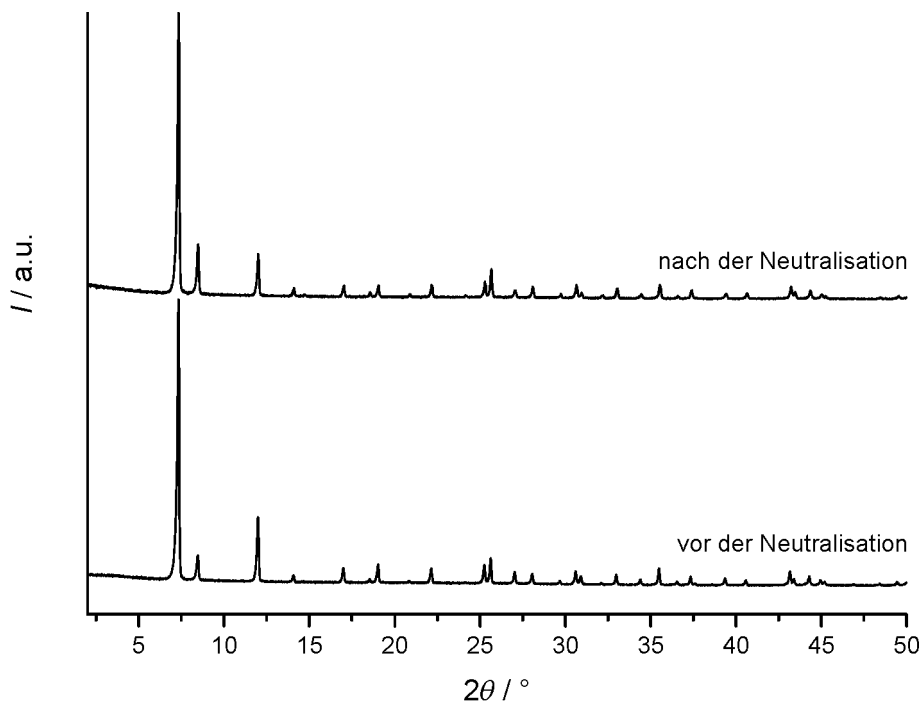


Abbildung 124: Röntgenpulverdiffraktogramme von *mikro*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> vor und nach der Neutralisation mit Natriumhydroxid in ethanolischer Lösung.

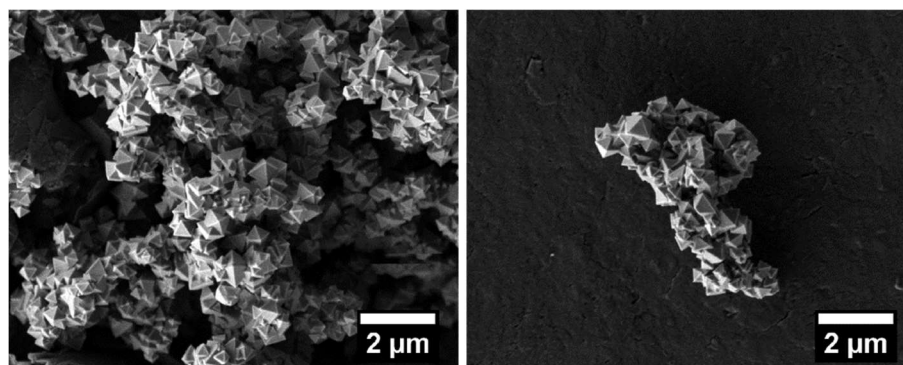


Abbildung 125: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von *mikro*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> vor (links) und nach der Neutralisation (rechts); 10.000-fache Vergrößerungen.

Nun könnte an dieser Stelle argumentiert werden, dass lediglich eine Stabilität der MOF-Kristalle unter den gegebenen Umständen vorhanden ist, aber keine eigentliche Neutralisation im MOF stattfindet. Jedoch zeigen Stickstoff-Physisorptionsuntersuchungen, dass nach der Neutralisation des UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> aus einer Synthese bei Atmosphärendruck die BET-Oberfläche als auch das Porenvolumen deutlich abnimmt (Abbildung 126), was darauf hindeutet, dass die Poren durch die Natriumionen zu einem Großteil ausgefüllt werden.

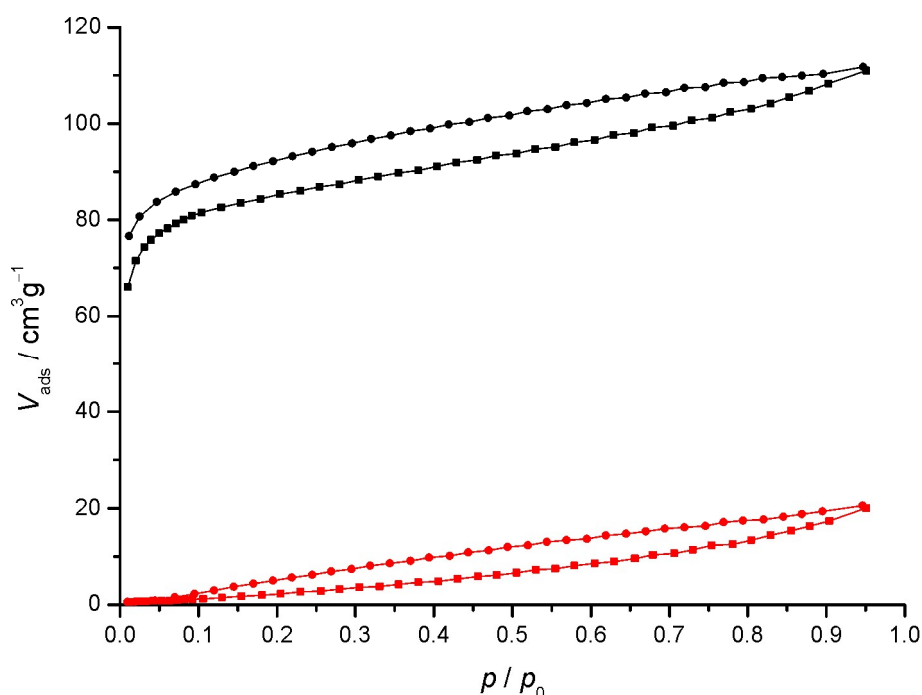


Abbildung 126: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) von UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> vor (schwarz) und nach der Neutralisation (rot); Adsorptionspunkte: Quadrate, Desorptionspunkte: Kreise.

Mit einer Verringerung der BET-Oberfläche von  $325 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf rein rechnerisch  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und des Porenvolumens von  $0,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $0,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (bei  $p/p_0 = 0,9$ ) sind dies sehr deutliche Unterschiede. Allerdings muss bei dieser Methode die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass lediglich eine Neutralisation bzw. eine Blockade der äußersten Poren vorliegt. Thermogravimetrische

Untersuchungen zeigen im Rahmen ihres Fehlerbereichs, dass die Zusammensetzung nach der Neutralisation auch nicht vollständig mit der Formel  $\text{UiO-66}-(\text{COONa})_2$  übereinstimmt (Abbildung 127, Tabelle 28, Tabelle 29). Solche Abweichungen sind auch im Falle des reinen MOFs festzustellen (siehe auch Kapitel 5.1.1), da im Falle von  $\text{UiO-66}-(\text{COOH})_2$  nur schwer die einzelnen Massenverluststufen auszumachen sind und dieser MOF im Besonderen auch nicht vollkommen rein vorliegt. Trotzdem sollte an dieser Stelle davon ausgegangen werden, dass der MOF nicht vollständig neutralisiert vorliegt, da im Falle von  $\text{UiO-66}-(\text{COONa})_2$  ein doch deutlich größerer Rückstand nach der Messung vorliegen sollte. In einer IR-spektroskopischen Untersuchung nach der Neutralisation ist eine Schwingung bei  $1380\text{ cm}^{-1}$  hinzu gekommen (Abbildung 128). Diese Schwingung ist die symmetrische Valenzschwingung der  $\text{COONa}$ -Gruppe.<sup>352</sup> Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass die Natriumionen an den angestrebten Positionen vorliegen.

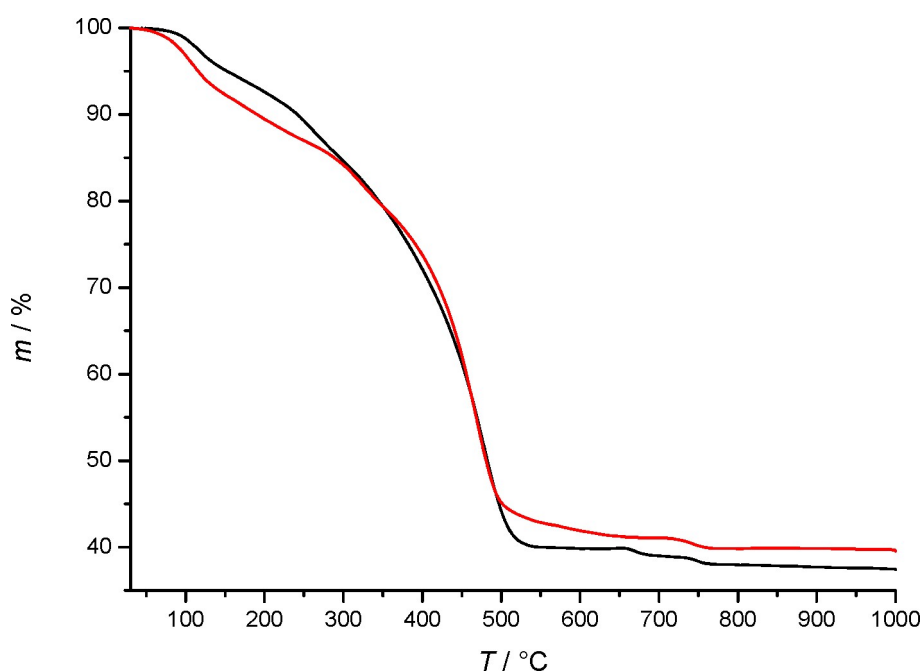


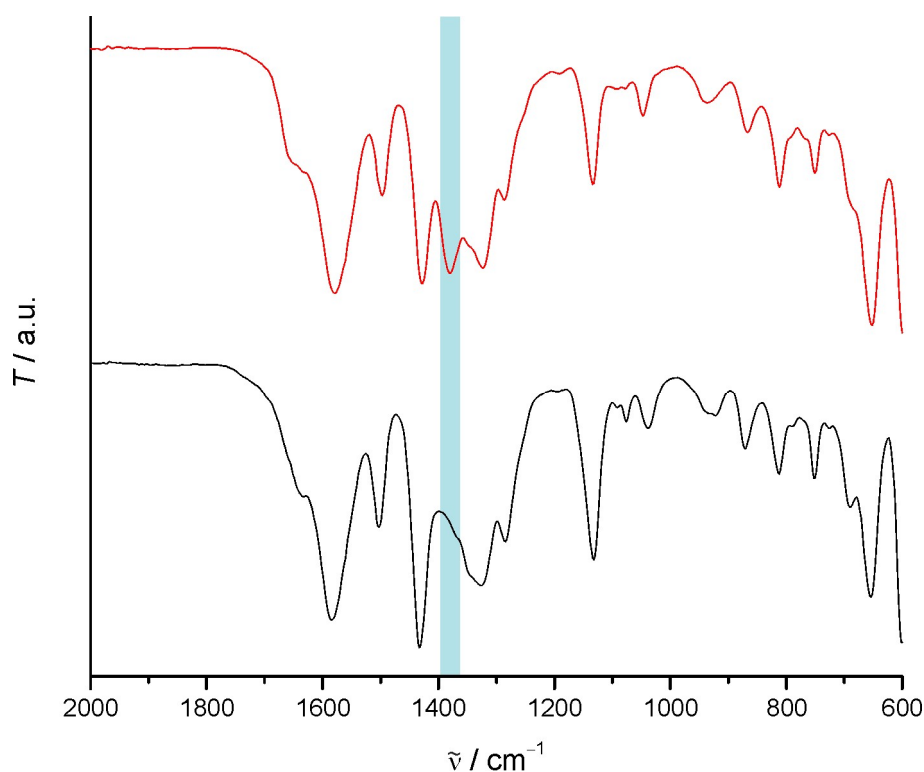
Abbildung 127: Massenverlustkurven von  $\text{UiO-66}-(\text{COOH})_2$  (schwarz) und  $\text{UiO-66}-(\text{COONa})_2$  (rot).

Tabelle 28: Analyse der thermogravimetrischen Untersuchungen von  $\text{UiO-66}-(\text{COOH})_2$  und  $\text{UiO-66}-(\text{COONa})_2$ .

	Gastanteil		Linkeranteil		Anorganischer Rest	
	Experiment	Korrigiert	Experiment	Korrigiert	Experiment	Korrigiert
$\text{UiO-66}-(\text{COOH})_2$	- 4.8%	-	- 57.8%	- 60.7%	37.4%	39.3%
$\text{UiO-66}-(\text{COONa})_2$	- 7.7%	-	- 52.8%	- 57.2%	39.5%	42.8%

Tabelle 29: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den thermogravimetrischen Untersuchungen von UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> und UiO-66-(COONa)<sub>2</sub> mit theoretischen Daten.

	Experimentelle Werte (Gast-korrigiert)		Theoretische Werte	
	Linkeranteil	Anorganischer Rest	Linkeranteil	Anorganischer Rest
UiO-66-(COOH) <sub>2</sub>	60.7%	39.3%	66.3%	33.7%
UiO-66-(COONa) <sub>2</sub>	57.2%	42.8%	54.9%	45.1%

Abbildung 128: IR-Spektren von UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> (schwarz) und UiO-66-(COONa)<sub>2</sub> (rot); in blau ist die wichtigste hinzugekommene Absorptionsbande hervorgehoben.

Wird zusätzlich eine Neutralisation in wässriger Dispersion mit einer der Carbonsäuregruppen äquimolaren Natriumhydroxidmenge durchgeführt, so kommt es zu einer relativ langsamen Abnahme des pH-Wertes der Dispersion (Abbildung 129). Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass eine Diffusion der Ionen in das poröse Gerüst abläuft und nicht nur eine Neutralisation der Carbonsäuregruppen an der Kristalloberfläche stattfindet.

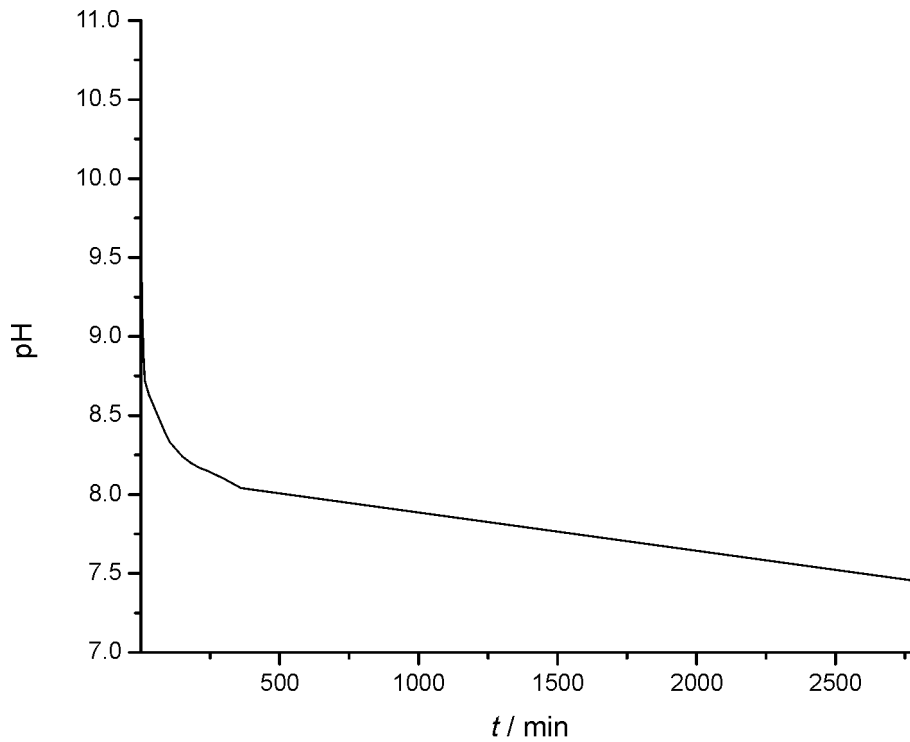


Abbildung 129: pH-Wert-Abnahme der wässrigen Dispersion während einer Neutralisation von UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> mit einer der freien Säuregruppen äquimolaren Menge an Natriumhydroxid.

Die Untersuchungen dieses Kapitels konnten zeigen, dass eine Neutralisation der freien Carbonsäuregruppen in UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> mit Natriumhydroxid ohne Zersetzung des Materials möglich ist. Der erste Schritt zu einem Einsatz eines solchen Materials in Natriumionenbatterien, idealerweise als Komposit mit Kohlenstoffnanoröhren, ist damit gegeben.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Das wesentliche Ziel dieser Arbeit, eine mehr oder weniger universell anwendbare Methodik zu entwickeln, die es erlaubt, normalerweise nicht bzw. kaum leitfähige Metall-organische Gerüstverbindungen mit einer elektrischen Leitfähigkeit auszustatten, wurde durch die Bildung von Kompositen mit Kohlenstoffnanoröhren vollumfänglich erreicht.<sup>28</sup> Auch wenn dieser Ansatz hier zunächst anhand Zr-basierter MOFs elaboriert wurde, so sollte er sich doch mindestens auf MOFs, deren Verknüpfung auf Carboxylatdonoren beruht, gut übertragen lassen.

Die systematischen Untersuchungen zur Synthese von UiO-66 und verschiedener seiner Derivate haben gezeigt, dass das Kristallisationsverhalten massiv durch die sich nur in ihren Substituenten unterscheidenden Linkermolekülen beeinflusst wird. So können einige Derivate komplett ohne den Einfluss eines Modulators kristallisiert werden, bei anderen Derivaten ist aber neben dem eigentlichen Modulator Ameisensäure auch noch eine weitere Wasserzugabe erforderlich. Dies ist insbesondere im Falle von UiO-66-NH<sub>2</sub> hervorzuheben. Der Grund dafür könnte darin liegen, dass jedes UiO-66-Derivat zur Kristallisation etwas Wasser benötigt. In vielen Fällen könnte aber der in den Edukten vorhandene Wasseranteil ausreichen. UiO-66-NH<sub>2</sub> zeigt aber den Effekt, dass ein größerer Teil der Aminogruppen im MOF protoniert vorliegt,<sup>351</sup> wodurch ein gewisser Wasseranteil der Syntheselösung „entzogen“ werden könnte und so die Kristallisation ohne eine weitere Zugabe gehemmt wird. Bei diesem als auch bei weiteren Derivaten konnte zusätzlich gezeigt werden, dass beispielsweise Partikelgrößen auch durch zum Teil sehr gering erscheinende Änderungen der Synthesezusammensetzungen massiv beeinflusst werden und dass Fremdphasen umgangen werden können. Zur Optimierung der Kristallisationsprozesse für die Präparation von Kompositen konnten Kristallisationszeiten deutlich reduziert werden und Unterschiede der Porositäten bei einer Reaktionsführung unter erhöhtem Druck im Gegensatz zu Reaktionen bei Normaldruck studiert werden. Die Synthesen wurden soweit vereinheitlicht, dass ein Repertoire an Vorschriften zur reproduzierbaren Kristallisation unterschiedlicher UiO-66-Derivate unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen angelegt werden konnte.

An einem UiO-66-Derivat, UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>, wurde die grundsätzliche Eignung zur Verwendung als Aktivmaterial in Natriumionenbatterien evaluiert. Die deutlich fortgeschrittene Technologie der Lithiumionenbatterien kann nicht oder nur in kleineren Bereichen auf mögliche Natriumionenbatterien übertragen werden, weshalb neue Elektrodenmaterialien entwickelt werden müssen.<sup>304,354</sup> Natriumionenbatterien sind aufgrund der besseren Verfügbarkeit des Natriums gegenüber Lithium insbesondere für stationäre Massenspeicheranlagen von hohem Interesse. In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten konnte gezeigt werden, dass UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> auch in größeren Syntheseansätzen produziert werden kann und eine Neutralisation der Carbonsäuregruppen mit Natriumhydroxid, und damit ein Austausch der Protonen gegen Natriumionen, ohne Verlust der Kristallinität und Partikelmorphologie der Gerüstverbindung möglich ist. Dadurch ist diese Verbindung weiterhin für eine solche Anwendung in Betracht zu ziehen und sollte in einem nächsten Schritt in

leitfähigen Kompositen verarbeitet werden. Neben dem vorgestellten MOF gibt es noch weitere Struktur motive mit Speicherkapazität für Natriumionen, die einfach auf das vorhandene UiO-66-System übertragen werden könnten. So könnte sich möglicherweise auch UiO-66-(OH)<sub>2</sub> eignen.<sup>355</sup> Zusätzlich könnten auch Natrium-speichernde Moleküle, wie z. B. Krokonsäure, in die Poren eines MOFs eingelagert werden.<sup>353</sup>

Die Synthese weiterer Zirconium-basierter MOFs hat gezeigt, dass vermutlich geringe Abweichungen in der Chemikalienqualität dazu führen können, dass in der Literatur und auch in derselben Arbeitsgruppe durchgeführte Kristallisationsversuche nicht immer vollständig zu einem späteren Zeitpunkt reproduziert werden können.<sup>6,24,25</sup> Dies unterstreicht deutlich die Komplexität der Vorgänge in einer MOF-Synthese, welche noch immer nicht vollumfänglich verstanden worden sind. Die Synthese von Zr-MOFs mit Bernsteinsäure als Linkermolekül hat noch nicht veröffentlichte Phasen hervorgebracht, deren Struktur noch nicht aufgeklärt werden konnte. Es konnte aber gezeigt werden, dass es sich offenbar um äußerst kleinporige MOFs handelt, deren Porensysteme für Stickstoff nicht, für Kohlenstoffdioxid aber teilweise zugänglich sind. Möglicherweise sind Membranen solcher Schichten in industriellen Prozessen zur Abtrennung kleiner Gasmoleküle von Interesse.<sup>356</sup> Die Flexibilität der aliphatischen Linkermoleküle eröffnet darüber hinaus die Möglichkeit, dass die Struktur auf äußere Einflüsse reagiert und dadurch Anwendungen ermöglicht werden, die auf Wechselwirkungen mit z. B. Druck, Temperatur oder elektromagnetischen Feldern basieren.<sup>27</sup> Zusätzlich konnte ein klarer Übergang der kristallisierenden Spezies durch den Einsatz steigender und vergleichsweise hoher Ameisensäureanteile gezeigt werden. Steigende Modulatoranteile führten in dem Zuge offenbar auch zu einem erhöhten Anteil an in der Struktur eingebauten Formiatanionen. Durch die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Syntheselösungen konnte ferner gezeigt werden, dass die Linkermoleküle im Laufe einer Reaktion in erheblichem Ausmaß mit dem Lösungsmittel DMF bzw. seiner im Gleichgewicht vorliegenden Zersetzungsprodukte (u.a. Dimethylamin)<sup>6</sup> reagieren und Amide bilden, wodurch davon ausgegangen werden kann, dass die Moleküle nicht mehr oder nur in sehr geringem Anteil für den Aufbau der Gerüststruktur zur Verfügung stehen. Die Zugabe einer Säure, z. B. in Form eines Modulators oder durch die Entstehung einer sauren Lösung durch die Zersetzung des Zirconiumpräkursors, ist aber ausreichend, um die Bildung der Amide deutlich zurückzudrängen. Trotzdem ist die Präzipitation von kristallinem Material nur unter Zusatz von Ameisensäure in den untersuchten Synthesebereichen möglich. Die Bildung der Amide kann aber auch als Chance zum langsamen und damit vermutlich auch kontrolliertem Kristallwachstum angesehen werden: Die Amide werden in DMF mit der Bernsteinsäure in einem Gleichgewicht stehen, welches ohne Zusatz eines Modulators stark zu Ungunsten der Bernsteinsäure ausgerichtet ist. Möglicherweise ist aber durch besonders lange Reaktionszeiten bei optimalen Bedingungen die Zucht von Einkristallen möglich. Dies könnte auch auf andere MOFs übertragen werden und hätte einen enormen Wert, da bei einigen Verbindungen die Einkristallzucht und damit zweifelsfreie Aufklärung der Kristallstruktur noch immer

ein Problem darstellt. Von UiO-66 konnte beispielsweise erst einige Jahre nach der Veröffentlichung des MOFs eine exakte Kristallstrukturbeschreibung mithilfe von Einkristallen durchgeführt werden.<sup>5,21</sup>

Im Gegensatz zu den DMF-basierten Synthesen wurden während der dieser Arbeit zugrundeliegenden Untersuchungen zwei aus wässrigen Lösungen kristallisierte Phasen von Zirconium-*succinat*-MOFs, MIP-203 und MIP-204, von einer anderen Gruppe veröffentlicht.<sup>26</sup> Die dort auf Basis von Computermodellen berechneten Kristallstrukturen konnten in dieser Arbeit bestätigt werden. Außerdem wurden die Synthesefelder deutlich intensiver untersucht. Dabei zeigte sich, dass MIP-204 sehr schnell bei Zugabe von Salzsäure zur Syntheselösung kristallisiert. MIP-203 ist aufgrund des Vorhandenseins von Formiatanionen in der Gerüststruktur nur aus mit Ameisensäure modulierten Synthesen zu erhalten. Es konnte in dem Zusammenhang gezeigt werden, dass die Phase MIP-203 nur bei Ameisensäureanteilen zwischen etwa 50 und 100 Stoffmengenäquivalenten phasenrein kristallisiert. Bei geringeren Anteilen ist das Präzipitat durch MIP-204 verunreinigt und höhere Konzentrationen des Modulators führen zu neuen, nicht weiter charakterisierten Phasen. Ebenso führt die Modulation mit Essigsäure zu Verunreinigungen des MIP-204 mit nicht weiter charakterisierten Phasen. Außerdem zeigen sich bei der essigsäuren Modulation vom Trend her deutliche Abweichungen in den Ausbeuten bei bestimmten Stoffmengenanteilen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich in diesen Konzentrationsbereichen in wässriger Lösung stabile Zirconium-acetato-Komplexe bilden.<sup>338</sup> Diese könnten in weiteren Untersuchungen stabilisiert werden und ähnlich wie die durch die Gruppe von Férey beschriebene Zirconium-Methacrylato-Komplexe als neue Präkursoren für die Synthese von Zr-MOFs dienen.<sup>62</sup>

Das Herzstück dieser Arbeit, die Präparation von elektrisch leitfähigen Kompositen, wurde zunächst am Beispiel des UiO-66 mit chemisch konvertiertem Graphen durchgeführt. Dadurch konnten elektrisch leitfähige und poröse Komposite erhalten werden, wie sie in verschiedenen Beispielen auch bereits von anderen Gruppen präsentiert wurden.<sup>357–360</sup> Die Herstellung von Kompositen mit Kohlenstoffnanoröhren stellen jedoch einen deutlichen Fortschritt dar. Diverse CNT-Komposite mit unterschiedlichen MOFs wurden und werden zwar mit zunehmender Häufigkeit veröffentlicht, wodurch auch die Aktualität der Thematik herausgestellt wird;<sup>207,214,217,219–223,228,231–237,240–242,247,361–363</sup> jedoch wurden bisher kaum Komposite mit der hier erhaltenen Homogenität und der speziellen Morphologie beschrieben. Lediglich eine Arbeitsgruppe hat ähnliche Ergebnisse in der Präparation von UiO-66–CNT-Kompositen nahezu zeitgleich zu den Ergebnissen dieser Arbeit veröffentlicht, wodurch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse noch einmal deutlich untermauert wird.<sup>28,363</sup> In den Arbeiten zu dieser Dissertation konnten hochkristalline Komposite aus UiO-66 und Kohlenstoffnanoröhren über einen breiten Zusammensetzungsbereich synthetisiert werden. Die Komposite zeigen hohe Porositäten und die elektrischen Leitfähigkeiten konnten über einen Bereich von mehreren Größenordnungen variiert werden. Dieser Effekt liegt in dem hohen Perkollationsvermögen der eindimensionalen CNTs begründet. Zusätzlich konnte durch elektronenmikroskopische Untersuchungen gezeigt werden, dass die mit Carbonsäurefunktionalitäten ausgestatteten CNTs für die MOFs als Kristallisationskeime dienen – die

MOFs kristallisieren folglich direkt um die Kohlenstoffnanoröhre herum. Auf Basis dessen sind neue Anwendungen dieser Materialien denkbar: Nanostrukturierte Sensoren oder Nanokondensatoren stellen dabei nur zwei Ergebnisse von möglichen Gedankenexperimenten dar. Ferner ist es denkbar, das Material mit einem Adsorptiv zu beladen und in einem weiteren Schritt durch das Anlegen einer elektrischen Spannung und der daraus resultierenden Erwärmung kleinste Gasmengen zielgerichtet freizusetzen.

Neben dem unfunktionalisierten UiO-66 wurden auch verschiedenen Derivate des MOFs in Kompositen von CNTs eingesetzt. Dabei ist auffällig, dass bei konstantem Kohlenstoffanteil Abweichungen der elektrischen Leitfähigkeiten über mehrere Größenordnungen auftreten. Dies kann zu einem gewissen Anteil vermutlich über elektronische Phänomene, z. B. durch induktive Effekte der Substituenten, erklärt werden. Ein besonders wichtiger Punkt stellte aber auch der durch Abweichungen der Partikelgrößen veränderte Anteil der eingeschlossenen CNTs dar. Es zeigte sich, dass größere Partikel tendenziell nur kleinere Bereiche der CNTs umschließen, wodurch mehr unumschlossenes Kohlenstoffmaterial vorhanden ist, woraus dann eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit resultiert. Im ersten Teil dieser Arbeit konnte aber auch gezeigt werden, dass die Partikelgröße eine Abhängigkeit von der Modulatorkonzentration zeigt. Somit kann formuliert werden, dass die Leitfähigkeit eines Komposits nicht lediglich vom Anteil der CNTs in der Reaktionsdispersion abhängt, sondern auch der Modulatoranteil einen nicht zu unterschätzenden Einfluss hat. Die in dieser Arbeit mittels Leitfähigkeits- und Stickstoff-Physisorptionsmessungen charakterisierten Proben sind in der folgenden Abbildung 130 zur Einordnung in den Kontext aktueller Literatur dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die synthetisierten Komposite mit den bereits beschriebenen intrinsisch leitfähigen MOFs vollumfänglich konkurrenzfähig sind und zusätzlich durch den variablen CNT-Anteil eine sehr gute Abstimbarkeit auf die jeweilige Anwendung bieten. Diese Form der Darstellung geht auf Bastian Hoppe aus unserem Arbeitskreis zurück.<sup>319</sup>

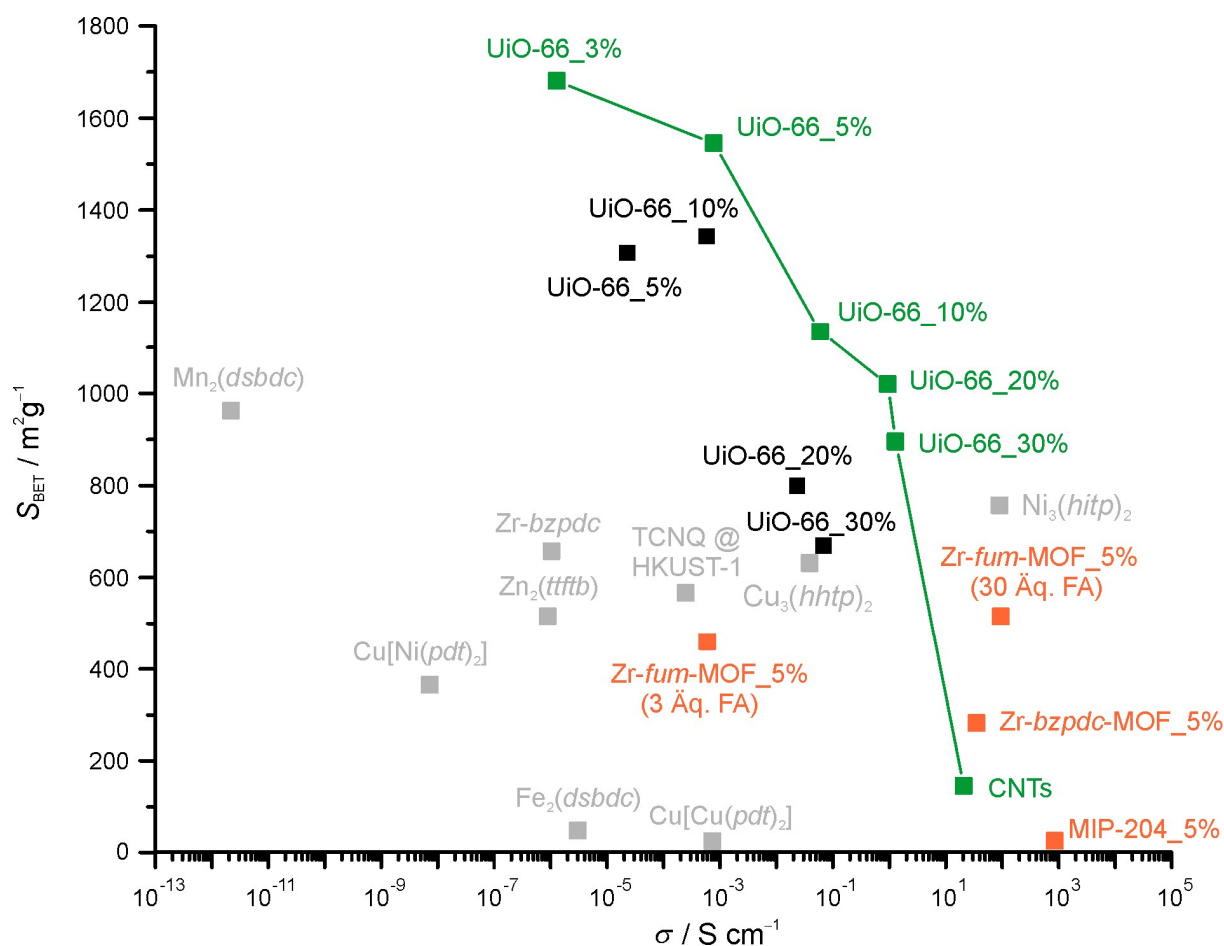


Abbildung 130: BET-Oberflächen aus Stickstoff-Physisorptionsmessungen (77 K) und spezifische Leitfähigkeiten einer Auswahl literaturbekannter elektrisch leitfähiger MOFs und in dieser Arbeit untersuchter Komposite mit prozentualer Angabe der Kohlenstoffanteile an der Gesamtmasse; Komposite aus UiO-66 mit unterschiedlichen Massenanteilen Kohlenstoffnanoröhren sind in grün und weitere Komposite aus MOFs und CNTs sind in orange dargestellt; Komposite mit chemisch konvertiertem Graphen sind in schwarz und weitere in dieser Arbeit angesprochene literaturbekannte Verbindungen sind in grau gekennzeichnet; zusätzlich ist im Falle der Komposite mit dem Zr-fum-MOF der Modulatoranteil in der Syntheselösung angegeben. Bearbeitet nach <sup>319,364</sup>.

Zusätzlich zu den pulverförmigen Proben wurden auch Schichten der Komposite von UiO-66 und einige seiner Derivate auf Glassubstraten angefertigt. Dabei konnten durch den Einsatz verschiedener Modulatoren unterschiedliche Strukturierungen der Schichten erhalten werden. Im Falle von UiO-66 führt der Einsatz von Ameisensäure zu eher offenen Strukturen, wohingegen die Verwendung von *N,N*-Dimethyl-beta-alanin-Hydrochlorid die Bildung von eher kompakten Schichten fördert. Eine elektrische Leitfähigkeit konnte an beiden Strukturformen nachgewiesen werden. Homogene, rissfreie Schichten sind auch für die Präparation von Membranen von hohem Interesse. Es ist vorstellbar, dass die Verwendung eines MOF-CNT-Komposits die gastrennenden Eigenschaften einer MOF-Schicht nur unwesentlich beeinflusst, aber zu einer erhöhten mechanischen Belastbarkeit des Materials führt. So könnten neue Werkstoffe erhalten werden, welche den Belastungen in realen industriellen Prozessen besser widerstehen könnten. Die Durchführung von mehreren Zyklen aus Auftragung von CNTs und einer MOF-Kristallisation könnte zu besonders resistenten und rissarmen Schichten führen, da anzunehmen ist, dass eine weitere Schicht CNTs etwaige Risse „überbrückt“ und MOF-Material aus

dem nächsten Kristallisationsschritt den Riss überdeckt. Gezeigt wurde dies in ähnlicher Weise bereits am Beispiel von ZIF-8-Membranen.<sup>365</sup>

Des Weiteren wurden Experimente zur chemiresistiven Sensorik, also der Widerstandsänderung bei Kontakt mit einem Analyten, durchgeführt. Hierzu wurden die Schichten elektrisch kontaktiert. Auf diesem Weg konnte gezeigt werden, dass auch die Anwesenheit von Analyten die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst, was dafür spricht, dass elektronische Wechselwirkungen zwischen den Komponenten des Komposits vorliegen. Demonstriert wurde dies z.B. dadurch, dass im verwendeten Aufbau reine CNTs nicht auf die Gegenwart von Ethanol reagieren, ein Komposit aus UiO-66 und CNTs jedoch einen Widerstandsanstieg zeigt. Mithilfe von Berechnungen von Wechselwirkungen zwischen den MOFs und speziellen Analyten könnten besonders selektive Sensoren erhalten werden.<sup>366,367</sup>

Verschiedene weitere Zirconium-MOFs wurden auch zu Kompositen verarbeitet. Bei diesen teilweise etwas störanfälligeren Synthesen hat sich gezeigt, dass die sauer funktionalisierten CNTs einen deutlichen Einfluss auf die Kristallisation des MOFs ausüben. So lassen sich der *Zr-fum*-MOF und auch der *Zr-cal*-MOF in Anwesenheit von CNTs tendenziell besser kristallisieren, während die Kristallisation des *Zr-bzpd*-MOFs unter bestimmten Bedingungen negativ beeinflusst wird. Insgesamt kann aber die Wirkung der CNTs als Kristallkeime auch auf andere Systeme übertragen werden. So könnte es möglich sein, die Kristallisation von schwer oder normalerweise überhaupt nicht zu kristallisierenden MOFs durch die Anwesenheit geringer Mengen an CNTs zu katalysieren bzw. überhaupt erst zu initiieren. Eine Beschleunigung der Kristallisation von MOFs konnte z. B. schon durch den Einsatz von nanopartikulären Zeolith-Kristallen erreicht werden.<sup>368</sup>

Insgesamt konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Eigenschaften der MOFs mit der elektrischen Leitfähigkeit der Kohlenstoffnanoröhren kombinierbar sind und auf diesem Wege poröse, funktionelle und leitfähige Hybridmaterialien erhalten werden können. Durch die große Bandbreite der Kombinationsmöglichkeiten und gut einstellbaren elektrischen Leitfähigkeiten und Porositäten können diese Materialien für viele potentielle Anwendungen ausgestattet werden. So erlauben höhere Leitfähigkeiten einen möglichen Einsatz als Elektrodenmaterialien, in Superkondensatoren oder als Elektrokatalysatoren und geringere Leitfähigkeiten sind für den Einsatz als Sensormaterial prädestiniert oder können im Bereich der Thermoelektrik ausgenutzt werden.<sup>43,48,271,363</sup> Die Porosität kann dann wiederum maßgeblich über die Auswahl des MOFs gesteuert werden, wodurch die Materialien für die Anwendungen maßgeschneidert werden können. Beispielsweise würde die Kombination aus hoher elektrischer Leitfähigkeit und hoher Porosität für ein Medikamentenfreisetzungssystem aus neuronalen Elektroden geeignet sein, währenddessen eine geringere elektrische Leitfähigkeit und eine mäßige Porosität, aber dafür mit spezifischer Funktionalisierung des Materials, für die Sensorik äußerst vielversprechend ist.

## 7 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> S. Yuan, Y.-P. Chen, J.-S. Qin, W. Lu, L. Zou, Q. Zhang, X. Wang, X. Sun, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8912–8919.
- <sup>2</sup> N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969.
- <sup>3</sup> H.-C.J. Zhou, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5415–5418.
- <sup>4</sup> A.J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T.C. Wang, J.T. Hupp, O.K. Farha, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 15018.
- <sup>5</sup> J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851.
- <sup>6</sup> G. Wißmann, A. Schaate, S. Lिलienthal, I. Bremer, A.M. Schneider, P. Behrens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *152*, 64–70.
- <sup>7</sup> M.J. Katz, Z.J. Brown, Y.J. Colón, P.W. Siu, K.A. Scheidt, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, O.K. Farha, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9449–9451.
- <sup>8</sup> S.J. Garibay, S.M. Cohen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7700–7702.
- <sup>9</sup> M. Kandiah, M.H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E.A. Quadrelli, F. Bonino, K.P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6632–6640.
- <sup>10</sup> A.D. Wiersum, E. Soubeyrand-Lenoir, Q. Yang, B. Moulin, V. Guillermin, M.B. Yahia, S. Bourrelly, A. Vimont, S. Miller, C. Vagner, M. Daturi, G. Clet, C. Serre, G. Maurin, P.L. Llewellyn, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 3270–3280.
- <sup>11</sup> Y.-A. Li, C.-W. Zhao, N.-X. Zhu, Q.-K. Liu, G.-J. Chen, J.-B. Liu, X.-D. Zhao, J.-P. Ma, S. Zhang, Y.-B. Dong, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 17672–17675.
- <sup>12</sup> I. Stassen, B. Bueken, H. Reinsch, J.F.M. Oudenhoven, D. Wouters, J. Hajek, V. van Speybroeck, N. Stock, P.M. Vereecken, R. van Schaijk, D. de Vos, R. Ameloot, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5827–5832.
- <sup>13</sup> L. Sun, M.G. Campbell, M. Dincă, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3566–3579.
- <sup>14</sup> M.D. Allendorf, M.E. Foster, F. Léonard, V. Stavila, P.L. Feng, F.P. Doty, K. Leong, E.Y. Ma, S.R. Johnston, A.A. Talin, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1182–1195.
- <sup>15</sup> A.A. Talin, A. Centrone, A.C. Ford, M.E. Foster, V. Stavila, P. Haney, R.A. Kinney, V. Szalai, F. El Gabaly, H.P. Yoon, F. Léonard, M.D. Allendorf, *Science* **2014**, *343*, 66–69.
- <sup>16</sup> M.D. Allendorf, A. Schwartzberg, V. Stavila, A.A. Talin, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11372–11388.
- <sup>17</sup> I. Stassen, N. Burtch, A. Talin, P. Falcaro, M. Allendorf, R. Ameloot, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3185–3241.
- <sup>18</sup> E.T. Thostenson, C. Li, T.-W. Chou, *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65*, 491–516.
- <sup>19</sup> Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5468–5512.
- <sup>20</sup> X.-W. Liu, T.-J. Sun, J.-L. Hu, S.-D. Wang, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 3584–3616.
- <sup>21</sup> A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6643–6651.

- <sup>22</sup> A. Umemura, S. Diring, S. Furukawa, H. Uehara, T. Tsuruoka, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15506–15513.
- <sup>23</sup> S. Diring, S. Furukawa, Y. Takashima, T. Tsuruoka, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4531–4538.
- <sup>24</sup> A. Mohmeyer, A. Schaate, B. Brechtken, J.C. Rode, D.P. Warwas, G. Zahn, R.J. Haug, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12848–12855.
- <sup>25</sup> M. Schulz, A. Gehl, J. Schlenkrich, H.A. Schulze, S. Zimmermann, A. Schaate, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12961–12965.
- <sup>26</sup> M. Wahiduzzaman, S. Wang, B.J. Sikora, C. Serre, G. Maurin, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10812–10815.
- <sup>27</sup> S. Wang, N. Xhaferaj, M. Wahiduzzaman, K. Oyekan, X. Li, K. Wei, B. Zheng, A. Tissot, J. Marrot, W. Shepard, C. Martineau-Corcous, Y. Filinchuk, K. Tan, G. Maurin, C. Serre, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17207–17216.
- <sup>28</sup> H.A. Schulze, B. Hoppe, M. Schäfer, D.P. Warwas, P. Behrens, *ChemNanoMat* **2019**, *5*, 1159–1169.
- <sup>29</sup> F. Ragon, B. Campo, Q. Yang, C. Martineau, A.D. Wiersum, A. Lago, V. Guillerm, C. Hemsley, J.F. Eubank, M. Vishnuvarthan, F. Taulelle, P. Horcajada, A. Vimont, P.L. Llewellyn, M. Daturi, S. Devautour-Vinot, G. Maurin, C. Serre, T. Devic, G. Clet, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 3294–3309.
- <sup>30</sup> S.R. Batten, N.R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M.P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3001–3004.
- <sup>31</sup> S.R. Batten, N.R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724.
- <sup>32</sup> P.T.K. Nguyen, H.T.D. Nguyen, H.Q. Pham, J. Kim, K.E. Cordova, H. Furukawa, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10065–10072.
- <sup>33</sup> X.-S. Wang, M. Chrzanowski, C. Kim, W.-Y. Gao, L. Wojtas, Y.-S. Chen, X. Peter Zhang, S. Ma, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7173–7175.
- <sup>34</sup> S. Madhu, R.G. Gonnade, G.J. Sanjayan, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 13712–13715.
- <sup>35</sup> H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 974.
- <sup>36</sup> C. Pettinari, F. Marchetti, N. Mosca, G. Tosi, A. Drozdov, *Polym. Int.* **2017**, *66*, 731–744.
- <sup>37</sup> C.H. Hendon, A.J. Rieth, M.D. Korzyński, M. Dincă, *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 554–563.
- <sup>38</sup> O.K. Farha, I. Eryazici, N.C. Jeong, B.G. Hauser, C.E. Wilmer, A.A. Sarjeant, R.Q. Snurr, S.T. Nguyen, A.Ö. Yazaydin, J.T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016–15021.
- <sup>39</sup> J.-R. Li, R.J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477–1504.
- <sup>40</sup> B. Li, H.-M. Wen, W. Zhou, B. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3468–3479.
- <sup>41</sup> J. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K.A. Scheidt, S.T. Nguyen, J.T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450–1459.
- <sup>42</sup> A. Dhakshinamoorthy, Z. Li, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8134–8172.
- <sup>43</sup> C.A. Downes, S.C. Marinescu, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4374–4392.



- <sup>44</sup> C. He, D. Liu, W. Lin, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11079–11108.
- <sup>45</sup> S. Wuttke, A. Zimpel, T. Bein, S. Braig, K. Stoiber, A. Vollmar, D. Müller, K. Haastert-Talini, J. Schaeske, M. Stiesch, G. Zahn, A. Mohmeyer, P. Behrens, O. Eickelberg, D.A. Bölükbas, S. Meiners, *Adv. Healthcare Mater.* **2017**, *6*, 1600818.
- <sup>46</sup> W. Chen, C. Wu, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 2114–2133.
- <sup>47</sup> V. Stavila, A.A. Talin, M.D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5994–6010.
- <sup>48</sup> M. Dincă, F. Léonard, *MRS Bull.* **2016**, *41*, 854–857.
- <sup>49</sup> E.A. Dolgoplova, N.B. Shustova, *MRS Bull.* **2016**, *41*, 890–896.
- <sup>50</sup> O.M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- <sup>51</sup> H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- <sup>52</sup> Chui, Lo Charmant, Orpen, Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- <sup>53</sup> H. Kim, H. Chun, G.-H. Kim, H.-S. Lee, K. Kim, *Chem. Commun.* **2006**, 2759–2761.
- <sup>54</sup> S. Xiang, W. Zhou, J.M. Gallegos, Y. Liu, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12415–12419.
- <sup>55</sup> L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M.H. Nilsen, S. Jakobsen, K.P. Lillerud, C. Lamberti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1700–1718.
- <sup>56</sup> B. Supronowicz, A. Mavrandonakis, T. Heine, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14570–14578.
- <sup>57</sup> M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- <sup>58</sup> H. Furukawa, Y.B. Go, N. Ko, Y.K. Park, F.J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9147–9152.
- <sup>59</sup> K.K. Gangu, S. Maddila, S.B. Mukkamala, S.B. Jonnalagadda, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *446*, 61–74.
- <sup>60</sup> H. Reinsch, B. Bueken, F. Vermoortele, I. Stassen, A. Lieb, K.-P. Lillerud, D. de Vos, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 4070–4074.
- <sup>61</sup> G. Zahn, H.A. Schulze, J. Lippke, S. König, U. Sazama, M. Fröba, P. Behrens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *203*, 186–194.
- <sup>62</sup> V. Guillerm, S. Gross, C. Serre, T. Devic, M. Bauer, G. Férey, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 767–769.
- <sup>63</sup> M.R. DeStefano, T. Islamoglu, S.J. Garibay, J.T. Hupp, O.K. Farha, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1357–1361.
- <sup>64</sup> Z. Karimi, A. Morsali, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3047–3054.
- <sup>65</sup> N. Campagnol, T.R.C. van Assche, M. Li, L. Stappers, M. Dincă, J.F.M. Denayer, K. Binnemans, D.E. de Vos, J. Fransaer, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 3914–3925.
- <sup>66</sup> I. Stassen, M. Styles, T. van Assche, N. Campagnol, J. Fransaer, J. Denayer, J.-C. Tan, P. Falcaro, D. de Vos, R. Ameloot, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1801–1807.
- <sup>67</sup> L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu, X. Jiang, *Chem. Commun.* **2008**, 3642–3644.

- <sup>68</sup> F. Israr, D.K. Kim, Y. Kim, S.J. Oh, K.C. Ng, W. Chun, *Ultrason. Sonochem.* **2016**, *29*, 186–193.
- <sup>69</sup> J. Klinowski, F.A.A. Paz, P. Silva, J. Rocha, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 321–330.
- <sup>70</sup> P. Amo-Ochoa, G. Givaja, P.J.S. Miguel, O. Castillo, F. Zamora, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 921–924.
- <sup>71</sup> X. Wu, Z. Bao, B. Yuan, J. Wang, Y. Sun, H. Luo, S. Deng, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *180*, 114–122.
- <sup>72</sup> J.-L. Do, T. Frišćić, *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 13–19.
- <sup>73</sup> K. Užarević, T.C. Wang, S.-Y. Moon, A.M. Fidelli, J.T. Hupp, O.K. Farha, T. Frišćić, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2133–2136.
- <sup>74</sup> I. Stassen, M. Styles, G. Greci, H. van Gorp, W. Vanderlinden, S.D. Feyter, P. Falcaro, D. de Vos, P. Vereecken, R. Ameloot, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 304–310.
- <sup>75</sup> T. Tsuruoka, S. Furukawa, Y. Takashima, K. Yoshida, S. Isoda, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4739–4743.
- <sup>76</sup> C. Atzori, G.C. Shearer, L. Maschio, B. Civalleri, F. Bonino, C. Lamberti, S. Svelle, K.P. Lillerud, S. Bordiga, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 9312–9324.
- <sup>77</sup> O.V. Gutov, S. Molina, E.C. Escudero-Adán, A. Shafir, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13582–13587.
- <sup>78</sup> R.J. Marshall, C.L. Hobday, C.F. Murphie, S.L. Griffin, C.A. Morrison, S.A. Moggach, R.S. Forgan, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 6955–6963.
- <sup>79</sup> Z. Hu, I. Castano, S. Wang, Y. Wang, Y. Peng, Y. Qian, C. Chi, X. Wang, D. Zhao, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 2295–2301.
- <sup>80</sup> J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2130–2141.
- <sup>81</sup> W. Liang, R. Babarao, M.J. Murphy, D.M. D'Alessandro, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 1516–1519.
- <sup>82</sup> R. Ameloot, F. Vermoortele, J. Hofkens, F.C. de Schryver, D.E. de Vos, M.B.J. Roefsaers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 401–405.
- <sup>83</sup> G.C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K.P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3749–3761.
- <sup>84</sup> G.C. Shearer, S. Chavan, J. Ethiraj, J.G. Vitillo, S. Svelle, U. Olsbye, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4068–4071.
- <sup>85</sup> H. Wu, Y.S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10525–10532.
- <sup>86</sup> M.J. Cliffe, W. Wan, X. Zou, P.A. Chater, A.K. Kleppe, M.G. Tucker, H. Wilhelm, N.P. Funnell, F.-X. Coudert, A.L. Goodwin, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4176.
- <sup>87</sup> V. Bon, I. Senkovska, M.S. Weiss, S. Kaskel, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9572–9577.
- <sup>88</sup> G.C. Shearer, J.G. Vitillo, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K.P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7190–7193.
- <sup>89</sup> J. Canivet, M. Vandichel, D. Farrusseng, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 4090–4099.
- <sup>90</sup> P. Valvekens, F. Vermoortele, D. de Vos, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1435–1445.

- <sup>91</sup> F. Vermoortele, B. Bueken, G. Le Bars, B. van de Voorde, M. Vandichel, K. Houthoofd, A. Vimont, M. Daturi, M. Waroquier, V. van Speybroeck, C. Kirschhock, D.E. de Vos, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11465–11468.
- <sup>92</sup> A.W. Thornton, R. Babarao, A. Jain, F. Trouselet, F.-X. Coudert, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 4352–4359.
- <sup>93</sup> S.M. Cohen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970–1000.
- <sup>94</sup> R.K. Deshpande, J.L. Minnaar, S.G. Telfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4598–4602.
- <sup>95</sup> P. Deria, W. Bury, I. Hod, C.-W. Kung, O. Karagiari, J.T. Hupp, O.K. Farha, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2185–2192.
- <sup>96</sup> Z. Chen, S. Xiang, D. Zhao, B. Chen, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 5293–5296.
- <sup>97</sup> O. Karagiari, W. Bury, A.A. Sarjeant, C.L. Stern, O.K. Farha, J.T. Hupp, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3256–3260.
- <sup>98</sup> M.B. Lalonde, J.E. Mondloch, P. Deria, A.A. Sarjeant, S.S. Al-Juaid, O.I. Osman, O.K. Farha, J.T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7142–7144.
- <sup>99</sup> T. Li, M.T. Kozłowski, E.A. Doud, M.N. Blakely, N.L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11688–11691.
- <sup>100</sup> M. Lalonde, W. Bury, O. Karagiari, Z. Brown, J.T. Hupp, O.K. Farha, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5453–5468.
- <sup>101</sup> D.N. Bunck, W.R. Dichtel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 818–827.
- <sup>102</sup> W. Kleist, M. Maciejewski, A. Baiker, *Thermochim. Acta* **2010**, *499*, 71–78.
- <sup>103</sup> L. Liu, T.-Y. Zhou, S.G. Telfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13936–13943.
- <sup>104</sup> R.C. Huxford, K.E. Dekrafft, W.S. Boyle, D. Liu, W. Lin, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 198–204.
- <sup>105</sup> H. Wu, T. Yildirim, W. Zhou, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 925–930.
- <sup>106</sup> Q. Yang, V. Guillermin, F. Ragon, A.D. Wiersum, P.L. Llewellyn, C. Zhong, T. Devic, C. Serre, G. Maurin, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9831–9833.
- <sup>107</sup> B. Bozbiyik, T. Duerinck, J. Lannoeye, D.E. de Vos, G.V. Baron, J.F.M. Denayer, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *183*, 143–149.
- <sup>108</sup> N. Chang, X.-P. Yan, *J. Chromatogr., A* **2012**, *1257*, 116–124.
- <sup>109</sup> Y. Dong, H. Zhang, F. Lei, M. Liang, X. Qian, P. Shen, H. Xu, Z. Chen, J. Gao, J. Yao, *J. Solid State Chem.* **2017**, *245*, 160–163.
- <sup>110</sup> S. Biswas, P. van der Voort, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2154–2160.
- <sup>111</sup> Z.H. Rada, H.R. Abid, H. Sun, S. Wang, *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 2152–2161.
- <sup>112</sup> M. Taddei, P.V. Dau, S.M. Cohen, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven, F. Costantino, S. Sabatini, R. Vivani, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14019–14026.
- <sup>113</sup> J.B. Decoste, G.W. Peterson, H. Jasuja, T.G. Glover, Y.-g. Huang, K.S. Walton, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5642–5650.
- <sup>114</sup> S. Øien, D. Wragg, H. Reinsch, S. Svelle, S. Bordiga, C. Lamberti, K.P. Lillerud, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5370–5372.

- <sup>115</sup> S. Øien-Ødegaard, B. Bouchevreau, K. Hylland, L. Wu, R. Blom, C. Grande, U. Olsbye, M. Tilset, K.P. Lillerud, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1986–1991.
- <sup>116</sup> N. Ko, J. Hong, S. Sung, K.E. Cordova, H.J. Park, J.K. Yang, J. Kim, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2047–2051.
- <sup>117</sup> J.E. Mondloch, M.J. Katz, N. Planas, D. Semrouni, L. Gagliardi, J.T. Hupp, O.K. Farha, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8944–8946.
- <sup>118</sup> A. Schaate, P. Roy, T. Preusse, S.J. Lohmeier, A. Godt, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9320–9325.
- <sup>119</sup> J. Lippke, B. Brosent, T. von Zons, E. Virmani, S. Lilienthal, T. Preuße, M. Hülsmann, A.M. Schneider, S. Wuttke, P. Behrens, A. Godt, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 748–761.
- <sup>120</sup> M. Kandiah, S. Usseglio, S. Svelle, U. Olsbye, K.P. Lillerud, M. Tilset, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9848–9851.
- <sup>121</sup> M. Kim, S.M. Cohen, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4096–4104.
- <sup>122</sup> G.W. Peterson, J.B. Decoste, F. Fatollahi-Fard, D.K. Britt, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 701–707.
- <sup>123</sup> G.W. Peterson, J.J. Mahle, J.B. Decoste, W.O. Gordon, J.A. Rossin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6235–6238.
- <sup>124</sup> Y. Huang, W. Qin, Z. Li, Y. Li, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9283–9285.
- <sup>125</sup> H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W.L. Queen, M.R. Hudson, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.
- <sup>126</sup> H. Kim, S. Yang, S.R. Rao, S. Narayanan, E.A. Kapustin, H. Furukawa, A.S. Umans, O.M. Yaghi, E.N. Wang, *Science* **2017**, *356*, 430–434.
- <sup>127</sup> V. Bon, I. Senkovska, I.A. Baburin, S. Kaskel, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1231–1237.
- <sup>128</sup> D. Feng, Z.-Y. Gu, J.-R. Li, H.-L. Jiang, Z. Wei, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10307–10310.
- <sup>129</sup> S. Waitschat, H. Reinsch, M. Arpacioğlu, N. Stock, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 5108–5111.
- <sup>130</sup> S. Waitschat, H. Reinsch, N. Stock, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12698–12701.
- <sup>131</sup> V. Guillerm, F. Ragon, M. Dan-Hardi, T. Devic, M. Vishnuvarthan, B. Campo, A. Vimont, G. Clet, Q. Yang, G. Maurin, G. Férey, A. Vittadini, S. Gross, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9267–9271.
- <sup>132</sup> M. Schulz, N. Marquardt, M. Schäfer, D.P. Warwas, S. Zailskas, A. Schaate, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13598–13608.
- <sup>133</sup> L. Cooper, N. Guillou, C. Martineau, E. Elkaim, F. Taulelle, C. Serre, T. Devic, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 6281–6289.
- <sup>134</sup> D. Feng, H.-L. Jiang, Y.-P. Chen, Z.-Y. Gu, Z. Wei, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12661–12667.
- <sup>135</sup> M. Taddei, F. Costantino, F. Marmottini, A. Comotti, P. Sozzani, R. Vivani, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14831–14834.
- <sup>136</sup> S. Takaishi, M. Hosoda, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, A. Kobayashi, H. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9048–9050.

- <sup>137</sup> Y. Kobayashi, B. Jacobs, M.D. Allendorf, J.R. Long, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4120–4122.
- <sup>138</sup> C. Schneider, D. Ukaj, R. Koerver, A.A. Talin, G. Kieslich, S.P. Pujari, H. Zuilhof, J. Janek, M.D. Allendorf, R.A. Fischer, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7405–7412.
- <sup>139</sup> H. Shiozawa, B.C. Bayer, H. Peterlik, J.C. Meyer, W. Lang, T. Pichler, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 2439.
- <sup>140</sup> I. Strauss, A. Mundstock, M. Treger, K. Lange, S. Hwang, C. Chmelik, P. Rusch, N.C. Bigall, T. Pichler, H. Shiozawa, J. Caro, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 14175–14181.
- <sup>141</sup> N.L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504–1518.
- <sup>142</sup> L. Sun, T. Miyakai, S. Seki, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8185–8188.
- <sup>143</sup> L. Sun, C.H. Hendon, M.A. Minier, A. Walsh, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6164–6167.
- <sup>144</sup> L. Sun, C.H. Hendon, S.S. Park, Y. Tulchinsky, R. Wan, F. Wang, A. Walsh, M. Dincă, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4450–4457.
- <sup>145</sup> L. Sun, C.H. Hendon, M. Dincă, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 11739–11743.
- <sup>146</sup> F. Gándara, F.J. Uribe-Romo, D.K. Britt, H. Furukawa, L. Lei, R. Cheng, X. Duan, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10595–10601.
- <sup>147</sup> T.C. Narayan, T. Miyakai, S. Seki, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12932–12935.
- <sup>148</sup> S.S. Park, E.R. Hontz, L. Sun, C.H. Hendon, A. Walsh, T. van Voorhis, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1774–1777.
- <sup>149</sup> T. Panda, R. Banerjee, *Proc. Natl. Acad. Sci., India, Sect. A Phys. Sci.* **2014**, *84*, 331–336.
- <sup>150</sup> M. Hmadeh, Z. Lu, Z. Liu, F. Gándara, H. Furukawa, S. Wan, V. Augustyn, R. Chang, L. Liao, F. Zhou, E. Perre, V. Ozolins, K. Suenaga, X. Duan, B. Dunn, Y. Yamamoto, O. Terasaki, O.M. Yaghi, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3511–3513.
- <sup>151</sup> D. Sheberla, L. Sun, M.A. Blood-Forsythe, S. Er, C.R. Wade, C.K. Brozek, A. Aspuru-Guzik, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8859–8862.
- <sup>152</sup> M.G. Campbell, D. Sheberla, S.F. Liu, T.M. Swager, M. Dincă, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4349–4352.
- <sup>153</sup> X. Huang, P. Sheng, Z. Tu, F. Zhang, J. Wang, H. Geng, Y. Zou, C.-A. Di, Y. Yi, Y. Sun, W. Xu, D. Zhu, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7408.
- <sup>154</sup> N. Lahiri, N. Lotfizadeh, R. Tsuchikawa, V.V. Deshpande, J. Louie, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 19–22.
- <sup>155</sup> E.M. Miner, T. Fukushima, D. Sheberla, L. Sun, Y. Surendranath, M. Dincă, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10942.
- <sup>156</sup> C.S. Grange, A.J.H.M. Meijer, M.D. Ward, *Dalton Trans.* **2010**, 200–211.
- <sup>157</sup> A. Mohmeyer, A. Schaate, B. Hoppe, H.A. Schulze, T. Heinemeyer, P. Behrens, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 3367–3370.
- <sup>158</sup> A.G. Nasibulin, P.V. Pikhitsa, H. Jiang, D.P. Brown, A.V. Krasheninnikov, A.S. Anisimov, P. Queipo, A. Moisala, D. Gonzalez, G. Lientschnig, A. Hassaniien, S.D. Shandakov, G. Lolli, D.E. Resasco, M. Choi, D. Tománek, E.I. Kauppinen, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 156–161.

- <sup>159</sup> K. Kaiser, L.M. Scriven, F. Schulz, P. Gawel, L. Gross, H.L. Anderson, *Science* **2019**, *365*, 1299–1301.
- <sup>160</sup> H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- <sup>161</sup> A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes*, Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- <sup>162</sup> E.B. Zeynalov, N.S. Allen, N.I. Salmanova, *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 1183–1189.
- <sup>163</sup> N. Gharbi, M. Pressac, M. Hadchouel, H. Szwarc, S.R. Wilson, F. Moussa, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2578–2585.
- <sup>164</sup> W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 403–408.
- <sup>165</sup> C. Gómez-Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3499–3503.
- <sup>166</sup> S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon* **2007**, *45*, 1558–1565.
- <sup>167</sup> S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *309*, 165–170.
- <sup>168</sup> C. Cioffi, S. Campidelli, C. Sooambar, M. Marcaccio, G. Marcolongo, M. Meneghetti, D. Paolucci, F. Paolucci, C. Ehli, G.M.A. Rahman, V. Sgobba, D.M. Guldi, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3938–3945.
- <sup>169</sup> B.I. Kharisov, O.V. Kharissova, *Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications*, Springer Nature Switzerland AG, Basel **2019**.
- <sup>170</sup> S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- <sup>171</sup> E.T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou, *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61*, 1899–1912.
- <sup>172</sup> J.M. Schnorr, T.M. Swager, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 646–657.
- <sup>173</sup> G. Sun, J. Kürti, M. Kertesz, R.H. Baughman, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6924–6931.
- <sup>174</sup> Y. Matsuda, J. Tahir-Kheli, W.A. Goddard, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2946–2950.
- <sup>175</sup> J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 631–634.
- <sup>176</sup> J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, *Nature* **1998**, *391*, 59–62.
- <sup>177</sup> M.P. Anantram, F. Léonard, *Rep. Prog. Phys.* **2006**, *69*, 507–561.
- <sup>178</sup> J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, R. Kizek, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15872–15884.
- <sup>179</sup> H.S. Kim, J.-u. Jang, J. Yu, S.Y. Kim, *Composites Part B* **2015**, *79*, 505–512.
- <sup>180</sup> J. Li, C. Papadopoulos, J.M. Xu, M. Moskovits, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 367–369.
- <sup>181</sup> L.X. Zheng, M.J. O'Connell, S.K. Doorn, X.Z. Liao, Y.H. Zhao, E.A. Akhadov, M.A. Hoffbauer, B.J. Roop, Q.X. Jia, R.C. Dye, D.E. Peterson, S.M. Huang, J. Liu, Y.T. Zhu, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 673–676.
- <sup>182</sup> Zhiwei Xu, Lei Chen, Liangsen Liu, Xiaoqing Wu, Li Chen, *Carbon* **2011**, *49*, 339–351.
- <sup>183</sup> A.H.R. Palser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4459–4464.

- <sup>184</sup> V. Georgakilas, J.A. Perman, J. Tucek, R. Zboril, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4744–4822.
- <sup>185</sup> F. Yang, X. Wang, D. Zhang, J. Yang, D. Luo, Z. Xu, J. Wei, J.-Q. Wang, Z. Xu, F. Peng, X. Li, R. Li, Y. Li, M. Li, X. Bai, F. Ding, Y. Li, *Nature* **2014**, *510*, 522–524.
- <sup>186</sup> C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, Lamy de la Chapelle, M., S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, *Nature* **1997**, *388*, 756–758.
- <sup>187</sup> T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, *Nature* **1992**, *358*, 220–222.
- <sup>188</sup> Y. Zhang, J. Zhang, D.S. Su, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1240–1250.
- <sup>189</sup> R.M. Tromp, A. Afzali, M. Freitag, D.B. Mitzi, Z. Chen, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 469–472.
- <sup>190</sup> G.S. Tulevski, A.D. Franklin, A. Afzali, *ACS nano* **2013**, *7*, 2971–2976.
- <sup>191</sup> M.F.L. de Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart, *Science* **2013**, *339*, 535–539.
- <sup>192</sup> W. Bauhofer, J.Z. Kovacs, *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 1486–1498.
- <sup>193</sup> A. Beigbeder, P. Degee, S.L. Conlan, R.J. Mutton, A.S. Clare, M.E. Pettitt, M.E. Callow, J.A. Callow, P. Dubois, *Biofouling* **2008**, *24*, 291–302.
- <sup>194</sup> K. Evanoff, J. Khan, A.A. Balandin, A. Magasinski, W.J. Ready, T.F. Fuller, G. Yushin, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 533–537.
- <sup>195</sup> H. Wang, J.K. Keum, A. Hiltner, E. Baer, B. Freeman, A. Rozanski, A. Galeski, *Science* **2009**, *323*, 757–760.
- <sup>196</sup> K. Patkowski, V. Spirko, K. Szalewicz, *Science* **2009**, *326*, 1382–1384.
- <sup>197</sup> Y.-S. Kim, K. Kumar, F.T. Fisher, E.-H. Yang, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 15301.
- <sup>198</sup> G. Gao, C.D. Vecitis, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 9726–9734.
- <sup>199</sup> E. Llobet, *Sens. Actuators, B* **2013**, *179*, 32–45.
- <sup>200</sup> M. Mittal, A. Kumar, *Sens. Actuators, B* **2014**, *203*, 349–362.
- <sup>201</sup> M.L.Y. Sin, G.C.T. Chow, G.M.K. Wong, W.J. Li, P.H.W. Leong, K.W. Wong, *IEEE Trans. Nanotechnology* **2007**, *6*, 571–577.
- <sup>202</sup> S. Li, F. Huo, *Nanoscale* **2015**, *7*, 7482–7501.
- <sup>203</sup> C. Petit, T.J. Bandoz, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4753–4757.
- <sup>204</sup> T.J. Bandoz, C. Petit, *Adsorption* **2011**, *17*, 5–16.
- <sup>205</sup> Y. Zhao, M. Seredych, J. Jagiello, Q. Zhong, T.J. Bandoz, *Chem. Eng. J.* **2014**, *239*, 399–407.
- <sup>206</sup> M.J. Fernández-Merino, L. Guardia, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6426–6432.
- <sup>207</sup> L. Dumée, L. He, M. Hill, B. Zhu, M. Duke, J. Schütz, F. She, H. Wang, S. Gray, P. Hodgson, L. Kong, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 9208–9214.
- <sup>208</sup> Yanfeng Yue, Bingkun Guo, Zhen-An Qiao, Pasquale F. Fulvio, Jihua Chen, Andrew J. Binder, Chengcheng Tian, Sheng Dai, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *198*, 139–143.
- <sup>209</sup> A. Huang, Q. Liu, N. Wang, Y. Zhu, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14686–14689.
- <sup>210</sup> K.M. Choi, H.M. Jeong, J.H. Park, Y.-B. Zhang, J.K. Kang, O.M. Yaghi, *ACS nano* **2014**, *8*, 7451–7457.

- <sup>211</sup> Gabriela Blanita, Maria Mihet, Gheorghe Borodi, Ioan Misan, Ioan Coldea, Dan Lupu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *203*, 195–201.
- <sup>212</sup> P. Goli, H. Ning, X. Li, C.Y. Lu, K.S. Novoselov, A.A. Balandin, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1497–1503.
- <sup>213</sup> Y. Shen, Z. Li, L. Wang, Y. Ye, Q. Liu, X. Ma, Q. Chen, Z. Zhang, S. Xiang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 593–599.
- <sup>214</sup> S.J. Yang, J.H. Cho, K.S. Nahm, C.R. Park, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 13062–13067.
- <sup>215</sup> Y. Zhao, H. Ding, Q. Zhong, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *284*, 138–144.
- <sup>216</sup> D.-D. Zu, L. Lu, X.-Q. Liu, D.-Y. Zhang, L.-B. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 19910–19917.
- <sup>217</sup> V. Jabbari, J.M. Veleta, M. Zarei-Chaleshtori, J. Gardea-Torresdey, D. Villagrán, *Chem. Eng. J.* **2016**, *304*, 774–783.
- <sup>218</sup> K.P. Prasanth, P. Rallapalli, M.C. Raj, H.C. Bajaj, R.V. Jasra, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 7594–7601.
- <sup>219</sup> S.J. Yang, J.Y. Choi, H.K. Chae, J.H. Cho, K.S. Nahm, C.R. Park, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1893–1897.
- <sup>220</sup> H. Jiang, Y. Feng, M. Chen, Y. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 10950–10955.
- <sup>221</sup> M. Anbia, V. Hoseini, *Chem. Eng. J.* **2012**, *191*, 326–330.
- <sup>222</sup> R. Ben-Mansour, N.A.A. Qasem, M.A. Habib, *Int. J. Energy Environ. Eng.* **2018**, *9*, 169–185.
- <sup>223</sup> F. Eshraghi, M. Anbia, S. Salehi, *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 4516–4523.
- <sup>224</sup> Y. Yang, L. Ge, V. Rudolph, Z. Zhu, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7028–7036.
- <sup>225</sup> Z. Xiang, Z. Hu, D. Cao, W. Yang, J. Lu, B. Han, W. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 491–494.
- <sup>226</sup> R. Lin, L. Ge, S. Liu, V. Rudolph, Z. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 14750–14757.
- <sup>227</sup> Q. Wang, Q. Wang, B. Xu, F. Gao, F. Gao, C. Zhao, *Electrochim. Acta* **2018**, *281*, 69–77.
- <sup>228</sup> L. Gou, P.-G. Liu, D. Liu, C.-Y. Wang, H.-Y. Lei, Z.-Y. Li, X.-Y. Fan, D.-L. Li, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6473–6482.
- <sup>229</sup> Y. Mao, G. Li, Y. Guo, Z. Li, C. Liang, X. Peng, Z. Lin, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14628.
- <sup>230</sup> Y. Pu, W. Wu, J. Liu, T. Liu, F. Ding, J. Zhang, Z. Tang, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 18604–18612.
- <sup>231</sup> H. Zhang, W. Zhao, M. Zou, Y. Wang, Y. Chen, L. Xu, H. Wu, A. Cao, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1800013.
- <sup>232</sup> H. Zhang, W. Zhao, Y. Wu, Y. Wang, M. Zou, A. Cao, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 9195–9201.
- <sup>233</sup> S.N. Ansari, M. Saraf, A.K. Gupta, S.M. Mobin, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 3566–3571.
- <sup>234</sup> P. Wen, P. Gong, J. Sun, J. Wang, S. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 13874–13883.
- <sup>235</sup> J. Yang, P. Li, L. Wang, X. Guo, J. Guo, S. Liu, *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *848*, 113301.
- <sup>236</sup> X. Zhang, Y. Xu, B. Ye, *J. Alloys Compd.* **2018**, *767*, 651–656.



- <sup>237</sup> K.N. Chappanda, O. Shekhah, O. Yassine, S.P. Patole, M. Eddaoudi, K.N. Salama, *Sens. Actuators, B* **2018**, *257*, 609–619.
- <sup>238</sup> E. Zhou, Y. Zhang, Y. Li, X. He, *Electroanalysis* **2014**, *26*, 2526–2533.
- <sup>239</sup> M. Hadi, M. Bayat, H. Mostanzadeh, A. Ehsani, A. Yeganeh-Faal, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2018**, *98*, 197–214.
- <sup>240</sup> D. Duan, X. Si, Y. Ding, L. Li, G. Ma, L. Zhang, B. Jian, *Bioelectrochemistry* **2019**, *129*, 211–217.
- <sup>241</sup> T. Han, Y. Xiao, M. Tong, H. Huang, D. Liu, L. Wang, C. Zhong, *Chem. Eng. J.* **2015**, *275*, 134–141.
- <sup>242</sup> X. Zhang, P. Dong, J.-I. Lee, J.T. Gray, Y.-H. Cha, S. Ha, M.-K. Song, *Energy Storage Mater.* **2019**, *17*, 167–177.
- <sup>243</sup> Y. Fang, X. Li, F. Li, X. Lin, M. Tian, X. Long, X. An, Y. Fu, J. Jin, J. Ma, *J. Power Sources* **2016**, *326*, 50–59.
- <sup>244</sup> S. Zeng, F. Lyu, L. Sun, Y. Zhan, F.-X. Ma, J. Lu, Y.Y. Li, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 1646–1654.
- <sup>245</sup> L. Ge, R. Lin, Z. Zhu, H. Wang, *J. Mater. Res.* **2018**, *33*, 538–545.
- <sup>246</sup> X. Sun, Y. Chen, Y. Xie, L. Wang, Y. Wang, X. Hu, *Analyst* **2020**, DOI: 10.1039/c9an02299f.
- <sup>247</sup> J. Wang, X. Huang, H. Gao, A. Li, C. Wang, *Chem. Eng. J.* **2018**, *350*, 164–172.
- <sup>248</sup> T.C. Wang, I. Hod, C.O. Audu, N.A. Vermeulen, S.T. Nguyen, O.K. Farha, J.T. Hupp, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 12584–12591.
- <sup>249</sup> B. Le Ouay, M. Boudot, T. Kitao, T. Yanagida, S. Kitagawa, T. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10088–10091.
- <sup>250</sup> R. Haldar, B. Sen, S. Hurrle, T. Kitao, R. Sankhla, B. Köhl, A. Welle, S. Heissler, G. Brenner-Weiß, P. Thissen, T. Uemura, H. Gliemann, Barner-Kowollik, Christopher, Wöll, Christof, *Eur. Polym. J.* **2018**, *109*, 162–168.
- <sup>251</sup> R. Srinivasan, E. Elaiyappillai, E.J. Nixon, I.S. Lydia, P.M. Johnson, *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *502*, 119393.
- <sup>252</sup> C. Lu, T. Ben, S. Xu, S. Qiu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6454–6458.
- <sup>253</sup> L. Wang, X. Feng, L. Ren, Q. Piao, J. Zhong, Y. Wang, H. Li, Y. Chen, B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4920–4923.
- <sup>254</sup> T. Wang, M. Farajollahi, S. Henke, T. Zhu, S.R. Bajpe, S. Sun, J.S. Barnard, J.S. Lee, J.D.W. Madden, A.K. Cheetham, S.K. Smoukov, *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 64–71.
- <sup>255</sup> C. Le Calvez, M. Zouboulaki, C. Petit, L. Peeva, N. Shirshova, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 17314–17317.
- <sup>256</sup> G. Chen, W.J. Koros, C.W. Jones, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 9700–9709.
- <sup>257</sup> M. Giménez-Marqués, E. Bellido, T. Berthelot, T. Simón-Yarza, T. Hidalgo, R. Simón-Vázquez, Á. González-Fernández, J. Avila, M.C. Asensio, R. Gref, P. Couvreur, C. Serre, P. Horcajada, *Small* **2018**, *14*, e1801900.
- <sup>258</sup> M. Giménez-Marqués, T. Hidalgo, C. Serre, P. Horcajada, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 342–360.

- <sup>259</sup> F. Cacho-Bailo, G. Caro, M. Etxeberria-Benavides, O. Karvan, C. Téllez, J. Coronas, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 5881–5889.
- <sup>260</sup> Z. Zhang, H.T.H. Nguyen, S.A. Miller, S.M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6152–6157.
- <sup>261</sup> Z. Zhang, H.T.H. Nguyen, S.A. Miller, A.M. Ploskonka, J.B. Decoste, S.M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 920–925.
- <sup>262</sup> H. Liu, H. Zhu, S. Zhu, *Macromol. Mater. Eng.* **2015**, *300*, 191–197.
- <sup>263</sup> T. Uemura, K. Kitagawa, S. Horike, T. Kawamura, S. Kitagawa, M. Mizuno, K. Endo, *Chem. Commun.* **2005**, 5968–5970.
- <sup>264</sup> J. Yu, C. Mu, B. Yan, X. Qin, C. Shen, H. Xue, H. Pang, *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 557–569.
- <sup>265</sup> A. Amini, S. Kazemi, V. Safarifard, *Polyhedron* **2020**, *177*, 114260.
- <sup>266</sup> T. Wu, X. Liu, Y. Liu, M. Cheng, Z. Liu, G. Zeng, B. Shao, Q. Liang, W. Zhang, Q. He, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *403*, 213097.
- <sup>267</sup> Ü. Anik, S. Timur, Z. Dursun, *Microchim. Acta* **2019**, *186*, 196.
- <sup>268</sup> M. Kalaj, K.C. Bentz, S. Ayala, J.M. Palomba, K.S. Barcus, Y. Katayama, S.M. Cohen, *Chem. Rev.* **2020**,
- <sup>269</sup> F.P. Kinik, A. Uzun, S. Keskin, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 2842–2863.
- <sup>270</sup> X. Lian, Y. Fang, E. Joseph, Q. Wang, J. Li, S. Banerjee, C. Lollar, X. Wang, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3386–3401.
- <sup>271</sup> A.A. Talin, R.E. Jones, P.E. Hopkins, *MRS Bull.* **2016**, *41*, 877–882.
- <sup>272</sup> F.-Y. Yi, D. Chen, M.-K. Wu, L. Han, H.-L. Jiang, *ChemPlusChem* **2016**, *81*, 675–690.
- <sup>273</sup> M.G. Campbell, M. Dincă, *Sensors* **2017**, *17*, 1108.
- <sup>274</sup> L.E. Kreno, K. Leong, O.K. Farha, M. Allendorf, R.P. van Duyne, J.T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125.
- <sup>275</sup> M.R. Tchalala, P.M. Bhatt, K.N. Chappanda, S.R. Tavares, K. Adil, Y. Belmabkhout, A. Shkurenko, A. Cadiau, N. Heymans, G. de Weireld, G. Maurin, K.N. Salama, M. Eddaoudi, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1328.
- <sup>276</sup> R. Ameloot, L. Stappers, J. Fransaer, L. Alaerts, B.F. Sels, D.E. de Vos, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2580–2582.
- <sup>277</sup> D.W. Greve, J. Agannath Devkota, Paul Ohodnicki, *2018 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS)* **2018**, 1–4.
- <sup>278</sup> J. Devkota, K.-J. Kim, P.R. Ohodnicki, J.T. Culp, D.W. Greve, J.W. Lekse, *Nanoscale* **2018**, *10*, 8075–8087.
- <sup>279</sup> M.D. Allendorf, R.J.T. Houk, L. Andruszkiewicz, A.A. Talin, J. Pikarsky, A. Choudhury, K.A. Gall, P.J. Hesketh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14404–14405.
- <sup>280</sup> P. Hesketh, V. Stavila, J.-H. Lee, M. Allendorf, I. Ellern, A. Venkatasubramanian, A. Robinson, *Micro Nano Lett.* **2013**, *8*, 766–769.
- <sup>281</sup> J. Liu, E. Redel, S. Walheim, Z. Wang, V. Oberst, J. Liu, S. Heissler, A. Welle, M. Moosmann, T. Scherer, M. Bruns, H. Gliemann, C. Wöll, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1991–1996.

- <sup>282</sup> Z.-Z. Lu, R. Zhang, Y.-Z. Li, Z.-J. Guo, H.-G. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4172–4174.
- <sup>283</sup> L. Chen, J.-W. Ye, H.-P. Wang, M. Pan, S.-Y. Yin, Z.-W. Wei, L.-Y. Zhang, K. Wu, Y.-N. Fan, C.-Y. Su, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15985.
- <sup>284</sup> D. Ma, B. Li, X. Zhou, Q. Zhou, K. Liu, G. Zeng, G. Li, Z. Shi, S. Feng, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8964–8966.
- <sup>285</sup> S. Sanda, S. Parshamoni, S. Biswas, S. Konar, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6576–6579.
- <sup>286</sup> X.-J. Zhang, F.-Z. Su, D.-M. Chen, Y. Peng, W.-Y. Guo, C.-S. Liu, M. Du, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1843–1849.
- <sup>287</sup> G. Nickerl, I. Senkowska, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2280–2282.
- <sup>288</sup> J. Aguilera-Sigalat, D. Bradshaw, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4711–4713.
- <sup>289</sup> G. Lu, J.T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832–7833.
- <sup>290</sup> S. Achmann, G. Hagen, J. Kita, I.M. Malkowsky, C. Kiener, R. Moos, *Sensors* **2009**, *9*, 1574–1589.
- <sup>291</sup> Z. Sun, S. Yu, L. Zhao, J. Wang, Z. Li, G. Li, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 10829–10839.
- <sup>292</sup> Y. Zhang, Y. Chen, Y. Zhang, H. Cong, B. Fu, S. Wen, S. Ruan, *J. Nanopart. Res.* **2013**, *15*, 2014.
- <sup>293</sup> E.-X. Chen, H.-R. Fu, R. Lin, Y.-X. Tan, J. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 22871–22875.
- <sup>294</sup> M.-S. Yao, X.-J. Lv, Z.-H. Fu, W.-H. Li, W.-H. Deng, G.-D. Wu, G. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16510–16514.
- <sup>295</sup> M.G. Campbell, S.F. Liu, T.M. Swager, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13780–13783.
- <sup>296</sup> B. Hoppe, K.D.J. Hindricks, D.P. Warwas, H.A. Schulze, A. Mohmeyer, T.J. Pinkvos, S. Zailskas, M.R. Krey, C. Belke, S. König, M. Fröba, R.J. Haug, P. Behrens, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 6458–6471.
- <sup>297</sup> E.-X. Chen, H. Yang, J. Zhang, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5411–5413.
- <sup>298</sup> P. Freund, I. Senkowska, S. Kaskel, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 43782–43789.
- <sup>299</sup> E. Zhou, Y. Zhang, Y. Li, X. He, *Electroanalysis* **2014**, *26*, 2526–2533.
- <sup>300</sup> M.S. Hosseini, S. Zeinali, M.H. Sheikhi, *Sens. Actuators, B* **2016**, *230*, 9–16.
- <sup>301</sup> V. Caramia, B. Bozzini, *Mater. Renew. Sustain. Energy* **2014**, *3*, 28.
- <sup>302</sup> I. Shterenberg, M. Salama, Y. Gofer, E. Levi, D. Aurbach, *MRS Bull.* **2014**, *39*, 453–460.
- <sup>303</sup> A.M. Skundin, T.L. Kulova, A.B. Yaroslavtsev, *Russ. J. Electrochem.* **2018**, *54*, 113–152.
- <sup>304</sup> P. Adelhelm, *Nachr. Chem.* **2014**, *62*, 1163–1168.
- <sup>305</sup> A. Manthiram, X. Yu, S. Wang, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 16103.
- <sup>306</sup> Z. Zhang, K. Awaga, *MRS Bull.* **2016**, *41*, 883–889.
- <sup>307</sup> Z. Zhao, S. Wang, R. Liang, Z. Li, Z. Shi, G. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13509–13512.

- <sup>308</sup> G. de Combarieu, M. Morcrette, F. Millange, N. Guillou, J. Cabana, C.P. Grey, I. Margiolaki, G. Férey, J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1602–1611.
- <sup>309</sup> C. Combelles, M.B. Yahia, L. Pedesseau, M.-L. Doublet, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9518–9527.
- <sup>310</sup> G. Férey, F. Millange, M. Morcrette, C. Serre, M.-L. Doublet, J.-M. Grenèche, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3259–3263.
- <sup>311</sup> A. Fateeva, P. Horcajada, T. Devic, C. Serre, J. Marrot, J.-M. Grenèche, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, G. Maurin, G. Férey, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3789–3794.
- <sup>312</sup> J. Shin, M. Kim, J. Cirera, S. Chen, G.J. Halder, T.A. Yersak, F. Paesani, S.M. Cohen, Y.S. Meng, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 4738–4744.
- <sup>313</sup> Y. Zhang, Y. Niu, M.-Q. Wang, J. Yang, S. Lu, J. Han, S.-J. Bao, M. Xu, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9969–9971.
- <sup>314</sup> Z. Zhang, H. Yoshikawa, K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16112–16115.
- <sup>315</sup> K. Saravanan, M. Nagarathinam, P. Balaya, J.J. Vittal, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8329–8335.
- <sup>316</sup> X. Li, F. Cheng, S. Zhang, J. Chen, *J. Power Sources* **2006**, *160*, 542–547.
- <sup>317</sup> L. Wang, Y. Han, X. Feng, J. Zhou, P. Qi, B. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 361–381.
- <sup>318</sup> A.A. Ramadan, R.D. Gould, A. Ashour, *Thin Solid Films* **1994**, *239*, 272–275.
- <sup>319</sup> B. Hoppe, Kontrollierte Synthese und Formgebung elektrisch leitfähiger Koordinationspolymere im Hinblick auf Sensoranwendungen, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2018**.
- <sup>320</sup> W.S. Hummers Jr., R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- <sup>321</sup> N.I. Kovtyukhova, P.J. Ollivier, B.R. Martin, T.E. Mallouk, S.A. Chizhik, E.V. Buzaneva, A.D. Gorchinskiy, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 771–778.
- <sup>322</sup> J. Pawlak, Synthese und Charakterisierung von Kompositen aus Zr-basierten MOFs und nanoskaligen Kohlenstoffmodifikationen, Bachelorarbeit, Leibniz Universität Hannover, **2017**.
- <sup>323</sup> N. Burbliès, J. Schulze, H.-C. Schwarz, K. Kranz, D. Motz, C. Vogt, T. Lenarz, A. Warnecke, P. Behrens, *PloS one* **2016**, *11*, e0158571.
- <sup>324</sup> Q. Chen, Q. He, M. Lv, Y. Xu, H. Yang, X. Liu, F. Wei, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *327*, 77–85.
- <sup>325</sup> Z. Hu, Y. Peng, Z. Kang, Y. Qian, D. Zhao, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4862–4868.
- <sup>326</sup> H. Jasuja, G.W. Peterson, J.B. Decoste, M.A. Browe, K.S. Walton, *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *124*, 118–124.
- <sup>327</sup> Z.H. Rada, H.R. Abid, J. Shang, H. Sun, Y. He, P. Webley, S. Liu, S. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 7924–7932.
- <sup>328</sup> D. Sun, Y. Fu, W. Liu, L. Ye, D. Wang, L. Yang, X. Fu, Z. Li, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14279–14285.
- <sup>329</sup> Q. Zhao, W. Yuan, J. Liang, J. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 13104–13109.
- <sup>330</sup> M. Schulz, Synthese und Charakterisierung von Zirconium-basierten Metall-organischen Gerüstverbindungen mit Carbonsäure-funktionalisierten Linkern, Bachelorarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2014**.

- <sup>331</sup> Z. Hu, S. Faucher, Y. Zhuo, Y. Sun, S. Wang, D. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17246–17255.
- <sup>332</sup> Z. Hu, M. Khurana, Y.H. Seah, M. Zhang, Z. Guo, D. Zhao, *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *124*, 61–69.
- <sup>333</sup> J. Ethiraj, E. Albanese, B. Civalieri, J.G. Vitillo, F. Bonino, S. Chavan, G.C. Shearer, K.P. Lillerud, S. Bordiga, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 3382–3388.
- <sup>334</sup> B.R. Eggins, J.Q. Chambers, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 232–233.
- <sup>335</sup> M. Vandichel, J. Hajek, F. Vermoortele, M. Waroquier, D.E. de Vos, V. van Speybroeck, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 395–406.
- <sup>336</sup> P. Iacomi, F. Formalik, J. Marreiros, J. Shang, J. Rogacka, A. Mohmeyer, P. Behrens, R. Ameloot, B. Kuchta, P.L. Llewellyn, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 8413–8423.
- <sup>337</sup> T. Heemeier, Modulierte Synthese von Zirkonium-basierten metall-organischen Gerüsten, Masterarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2012**.
- <sup>338</sup> C. Hennig, S. Weiss, W. Kraus, J. Kretschmar, A.C. Scheinost, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2473–2480.
- <sup>339</sup> F.L. Kempf, Synthesestrategien für die Darstellung linearer Koordinationspolymere und kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Syntheselösungen von Zr-MOFs, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2020**.
- <sup>340</sup> J. Muzart, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8313–8323.
- <sup>341</sup> K. Bunge, Modellierungsstudie zu MOFs mit Bernsteinsäure als Linker-Moleküle, Bachelorarbeit, Leibniz Universität Hannover, **2019**.
- <sup>342</sup> Z. Lin, Y. Yao, Z. Li, Y. Liu, Z. Li, C.-P. Wong, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14819–14825.
- <sup>343</sup> H.-K. Jeong, Y.P. Lee, M.H. Jin, E.S. Kim, J.J. Bae, Y.H. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *470*, 255–258.
- <sup>344</sup> I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, *Carbon* **2005**, *43*, 3124–3131.
- <sup>345</sup> K. Balasubramanian, M. Burghard, *Small* **2005**, *1*, 180–192.
- <sup>346</sup> T. Preiß, A. Zimpel, S. Wuttke, J.O. Rädler, *Materials* **2017**, *10*, 216.
- <sup>347</sup> Y. Zhu, J. Ciston, B. Zheng, X. Miao, C. Czarnik, Y. Pan, R. Sougrat, Z. Lai, C.-E. Hsiung, K. Yao, I. Pinnau, M. Pan, Y. Han, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 532–536.
- <sup>348</sup> I. Bremer, Polycrystalline Films of Microporous Materials on Different Substrates, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, **2013**.
- <sup>349</sup> T. Someya, J. Small, P. Kim, C. Nuckolls, J.T. Yardley, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 877–881.
- <sup>350</sup> I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina, Y.N. Parkhomenko, L.V. Kozhitov, *Mod. Electron. Mater.* **2016**, *2*, 95–105.
- <sup>351</sup> W. Morris, C.J. Doonan, O.M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6853–6855.
- <sup>352</sup> Y. Park, D.-S. Shin, S.H. Woo, N.S. Choi, K.H. Shin, S.M. Oh, K.T. Lee, S.Y. Hong, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3562–3567.
- <sup>353</sup> C. Luo, Y. Zhu, Y. Xu, Y. Liu, T. Gao, J. Wang, C. Wang, *J. Power Sources* **2014**, *250*, 372–378.
- <sup>354</sup> M.D. Slater, D. Kim, E. Lee, C.S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 947–958.

- <sup>355</sup> X. Wu, S. Jin, Z. Zhang, L. Jiang, L. Mu, Y.-S. Hu, H. Li, X. Chen, M. Armand, L. Chen, X. Huang, *Sci. Adv.* **2015**, *1*, e1500330.
- <sup>356</sup> P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 4638–4663.
- <sup>357</sup> P. Hou, G. Xing, D. Han, H. Wang, C. Yu, Y. Li, *J. Solid State Chem.* **2018**, *265*, 184–192.
- <sup>358</sup> N.A. Travlou, K. Singh, E. Rodríguez-Castellón, T.J. Bandoz, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 11417–11429.
- <sup>359</sup> J. Xu, S. He, H. Zhang, J. Huang, H. Lin, X. Wang, J. Long, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 24261–24271.
- <sup>360</sup> Y. Zheng, S. Zheng, H. Xue, H. Pang, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1804950.
- <sup>361</sup> R. Lin, L. Ge, S. Liu, V. Rudolph, Z. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 14750–14757.
- <sup>362</sup> S. Wang, B. Ye, C. An, J. Wang, Q. Li, *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 4928–4941.
- <sup>363</sup> Y.-S. Wang, Y.-C. Chen, J.-H. Li, C.-W. Kung, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 3036–3044.
- <sup>364</sup> K.D.J. Hindricks, B. Hoppe, P. Behrens, in preparation.
- <sup>365</sup> E. Shamsaei, X. Lin, L. Wan, Y. Tong, H. Wang, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13764–13767.
- <sup>366</sup> F.-X. Coudert, A.H. Fuchs, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 211–236.
- <sup>367</sup> T. Pham, K.A. Forrest, J. Eckert, P.A. Georgiev, A. Mullen, R. Luebke, A.J. Cairns, Y. Belmabkhout, J.F. Eubank, K. McLaughlin, W. Lohstroh, M. Eddaoudi, B. Space, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 439–456.
- <sup>368</sup> S. Liu, Y. Zhang, Y. Meng, F. Gao, S. Jiao, Y. Ke, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 2697–2702.

## 8 Anhang

### 8.1 Chemikalienliste

Tabelle 30: Chemikalienliste

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
1,4- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -Bernsteinsäure	Cambridge Isotope Laboratories	99 %
2,5-Dihydroxyterephthalsäure	Aldrich	98 %
2,5-Dimethylterephthalsäure	abcr	97 %
2-Aminoterephthalsäure	Sigma-Aldrich	99 %
2-Nitroterephthalsäure	Aldrich	≥ 99 %
<i>N,N</i> -dimethyl-β-alanin-Hydrochlorid	TCI	≥ 98 %
4-(Dimethylamino)-4-oxobutansäure	Sigma-Aldrich	-
Ameisensäure	Sigma-Aldrich	≥ 98 %
Ascorbinsäure	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Benzoessäure	Sigma-Aldrich	≥ 99.5 %
Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure	abcr	95 %
Bernsteinsäure	Sigma-Aldrich	≥ 99.5 %
Essigsäure	Honeywell	≥ 99.7 %
Ethanol	Fisher-Scientific	≥ 99.8 %
Flusssäure (30 %ig)	Sigma-Aldrich	-
Fumarsäure	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Graphit	Sigma-Aldrich	99 %
Kaliumpermanganat	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Kohlenstoffnanoröhren	Bayer	-
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Sigma-Aldrich	≥ 99.8 %
<i>N,N</i> -Dimethylformamid-d <sub>7</sub>	Eurisotop	99.5 %
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylsuccinamid	Aldrich	-
Natriumhydroxid	Honeywell	≥ 98 %
Phosphorsäure (85 %-ig)	Sigma-Aldrich	99.99 %
Pyromellitsäure	Aldrich	96 %
Salpetersäure (70 %-ig)	Sigma-Aldrich	-
Salzsäure (37 %-ig)	Sigma-Aldrich	-
Schwefelsäure (95-98 %-ig)	Honeywell	-
Terephthalsäure	Sigma-Aldrich	98 %
Wasserstoffperoxid (35 %-ig)	Sigma-Aldrich	-
Zirconium(IV)-chlorid	Sigma-Aldrich	≥ 99.5 %
Zirconiumoxychlorid-Octahydrat	Sigma-Aldrich	≥ 99.5 %

## 8.2 Ergänzende Analysen und Daten

### Weiterführende Analysen:

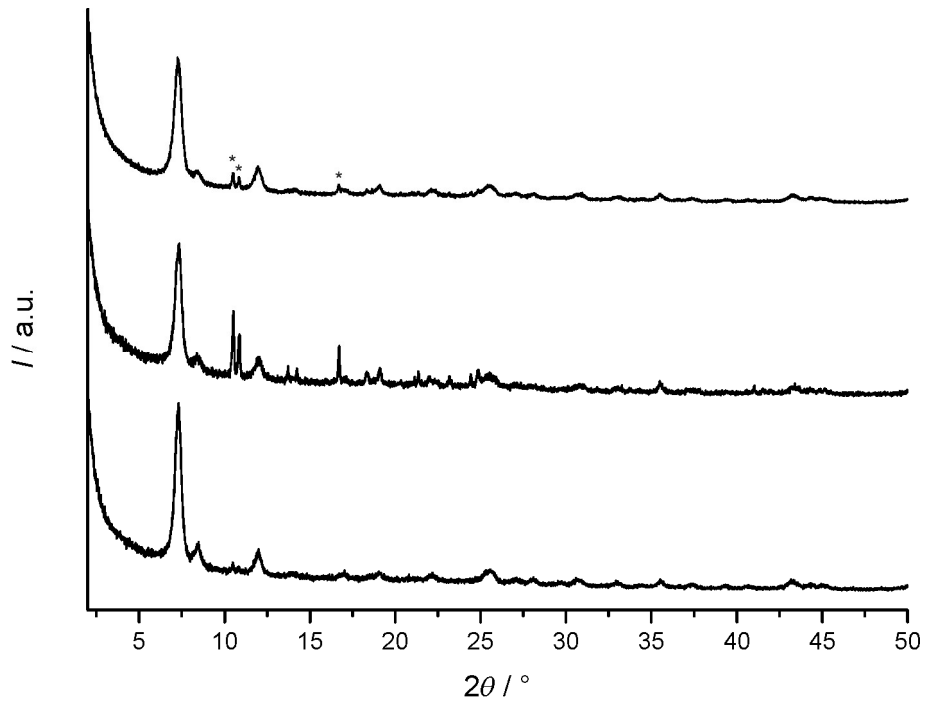


Abbildung 131: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus drei vergleichbaren Syntheseansätzen zur Synthese von UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> unter dem Einsatz von 200 Äquivalenten Ameisensäure und vier Äquivalenten Wasser (24 h, 120 °C); die drei intensivsten Reflexe der Fremdphase sind mit „\*“ gekennzeichnet.



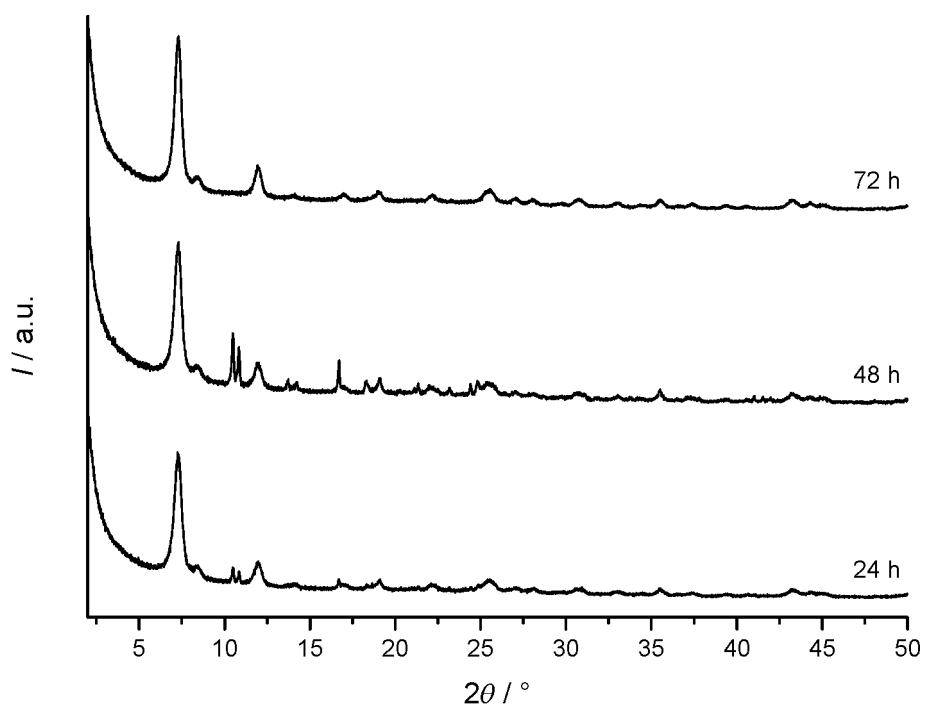


Abbildung 132: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen von UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> unter dem Einsatz von 200 Äquivalenten Ameisensäure und vier Äquivalenten Wasser nach drei verschiedenen Reaktionszeiten (120 °C).

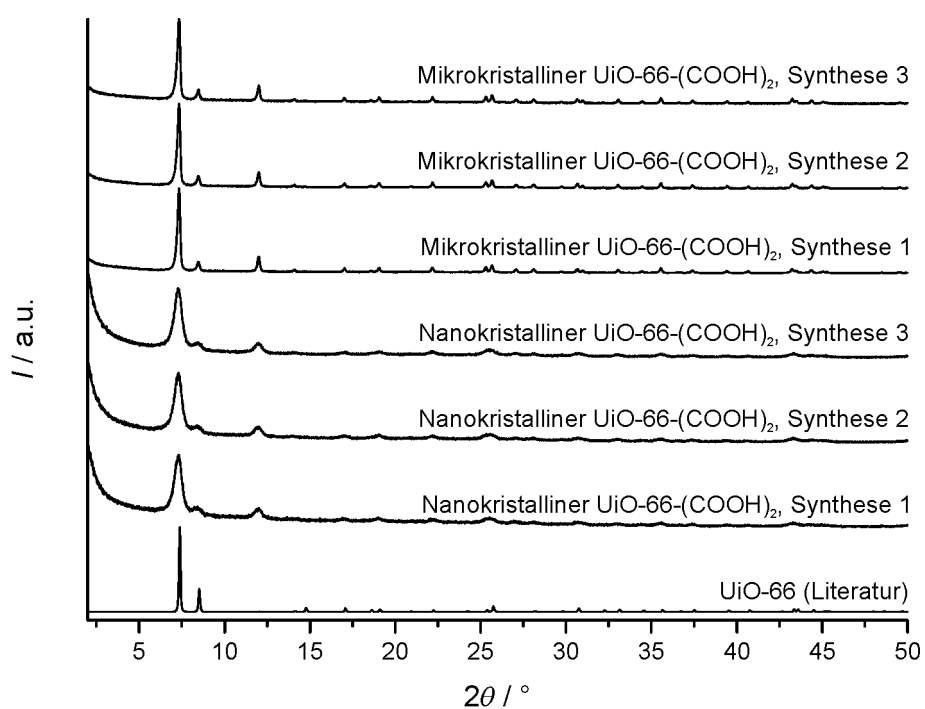


Abbildung 133: Röntgenpulverdiffraktogramme von nano- als auch mikrokristallinem UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> aus unterschiedlichen Syntheseansätzen im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm von UiO-66.<sup>55</sup>

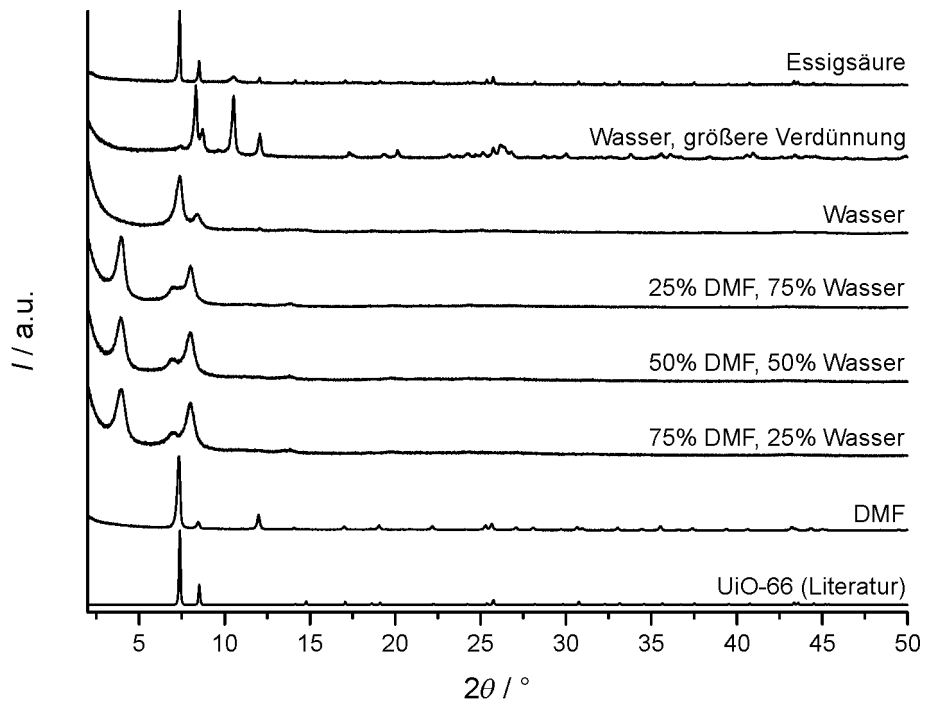


Abbildung 134: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen zur Darstellung von UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> unter der Zugabe von 500 Äquivalenten Ameisensäure in DMF, verschiedenen Stoffmengenanteilen an DMF und Wasser, reinem Wasser in unterschiedlichen Verdünnungen als auch in reiner Essigsäure ohne einer Zugabe von Ameisensäure im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm von UiO-66.<sup>55</sup>

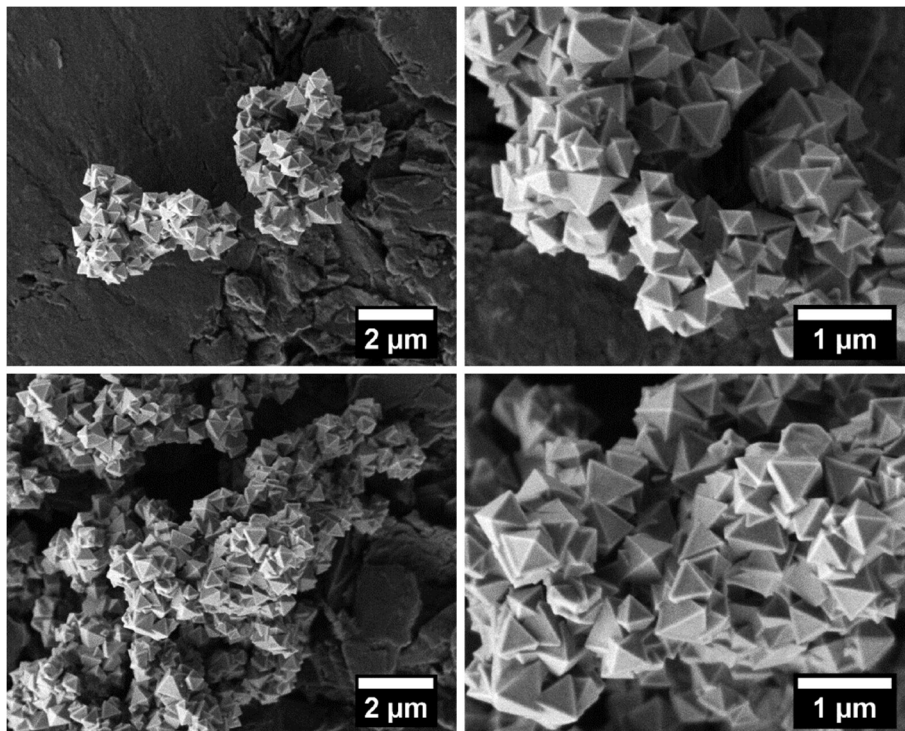


Abbildung 135: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von *mikro*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> vor (oben) und nach (unten) dem Stabilitätstest an Wasserdampf mit maximaler Zyklenzahl (10.000-fache bzw. 25.000-fache Vergrößerung).

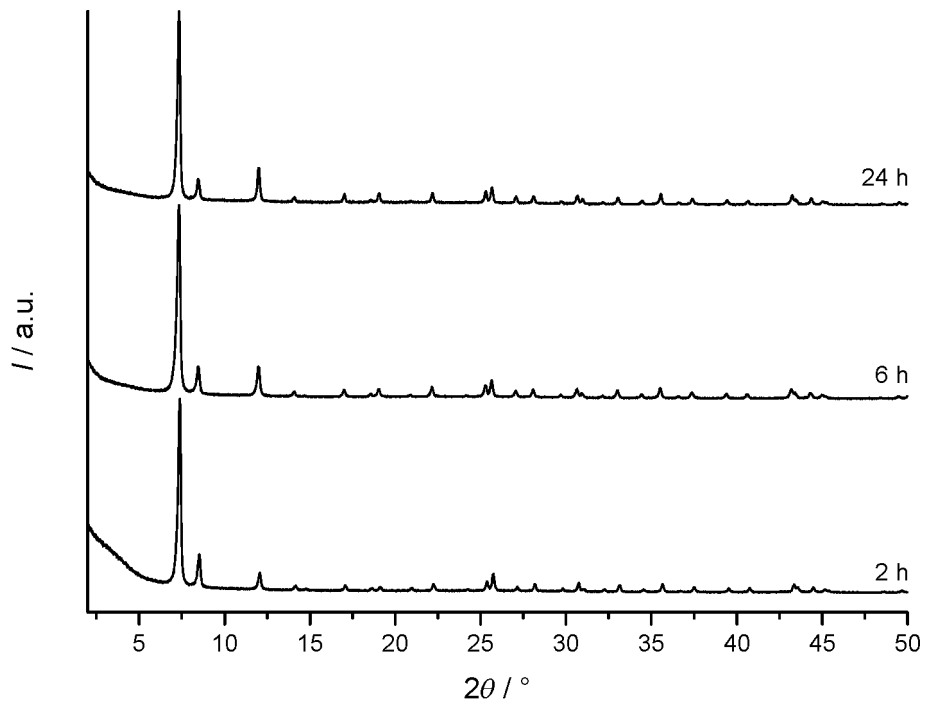


Abbildung 136: Röntgenpulverdiffraktogramme von solvothermal und unter Rühren hergestelltem *mikro*-UiO-66-(COOH)<sub>2</sub> nach unterschiedlichen Reaktionszeiten.

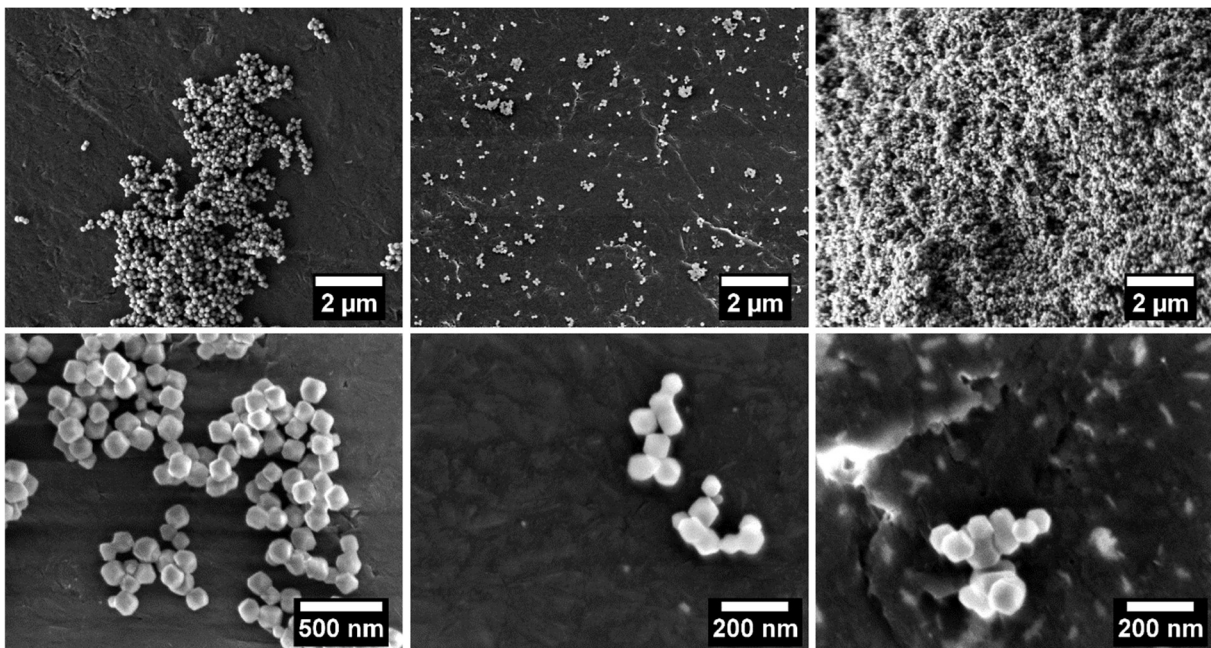


Abbildung 137: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von UiO-66-(OH)<sub>2</sub> aus Synthesen mit unterschiedlichen Stoffmengenäquivalenten an Ameisensäure (links: 300 Äq., 10.000-fache und 50.000-fache Vergrößerung; Mitte: 600 Äq., 10.000-fache und 100.000-fache Vergrößerung; rechts: 750 Äq., 10.000-fache und 100.000-fache Vergrößerung).

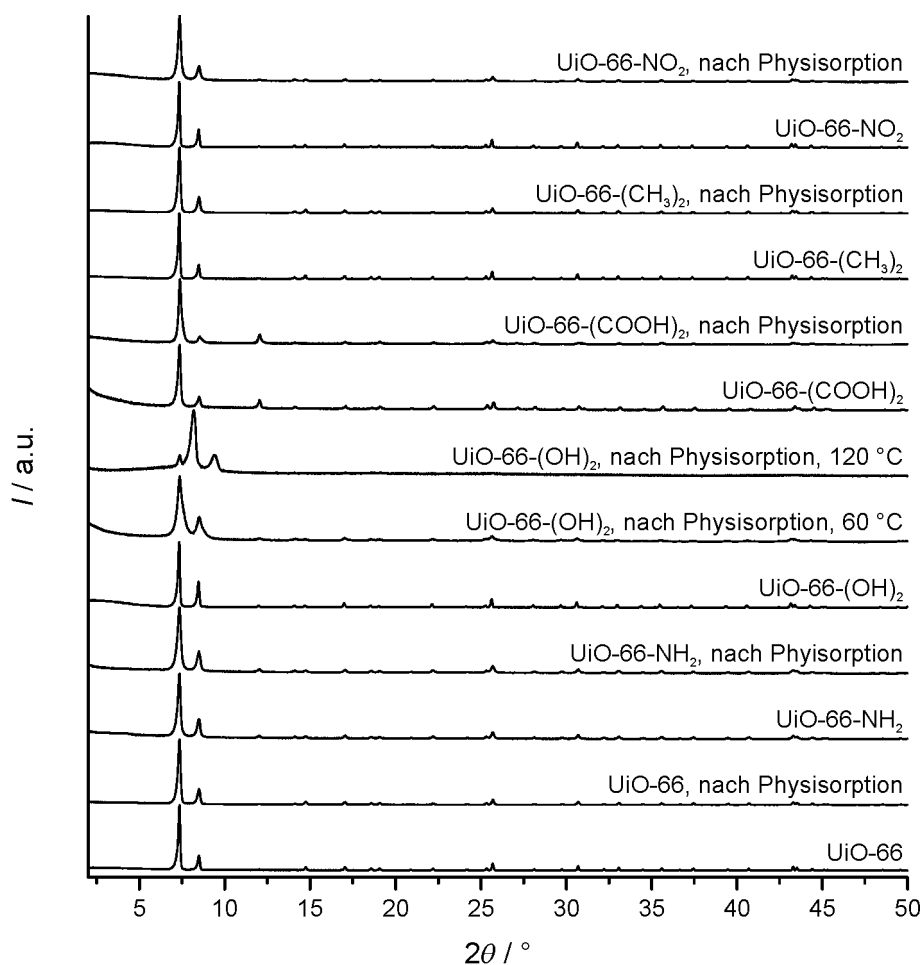


Abbildung 138: Röntgenpulverdiffraktogramme der ausgewählten UiO-66-Derivate vor und nach einer Stickstoff-Physisorptionsmessung (Ausheiztemperatur: 120 °C); im Falle von UiO-66-(OH)<sub>2</sub> wurde zudem eine weitere Ausheiztemperatur von 60 °C berücksichtigt.

Tabelle 31: Formeln und Molmassen von UiO-66-Derivaten.

Material	Formel	Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>
UiO-66	Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> ( <i>bdc</i> ) <sub>6</sub>	1664
UiO-66-NH <sub>2</sub>	Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> ( <i>bdc</i> -NH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	1754
UiO-66-(OH) <sub>2</sub>	Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> ( <i>bdc</i> -(OH) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	1856
UiO-66-(COOH) <sub>2</sub>	Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> ( <i>bdc</i> -(COOH) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	2192
UiO-66-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> ( <i>bdc</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	1832
UiO-66-NO <sub>2</sub>	Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> ( <i>bdc</i> -NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	1934

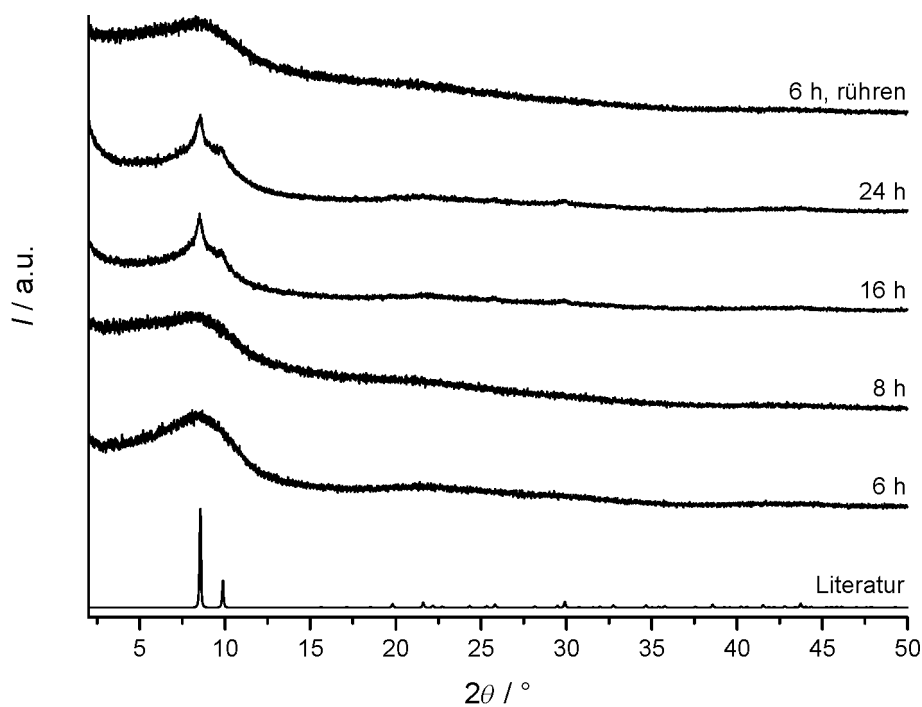


Abbildung 139: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen zur Darstellung des *Zr-fum*-MOFs unter der Zuhilfenahme von 3 Äquivalenten Ameisensäure nach unterschiedlichen Reaktionszeiten sowie von einem Produkt aus einer für 6 Stunden gerührten Synthese (Reaktionstemperaturen: 120 °C) im Vergleich zu einem anhand von Strukturdaten aus der Literatur simuliertem Diffraktogramm des *Zr-fum*-MOFs.<sup>6</sup>

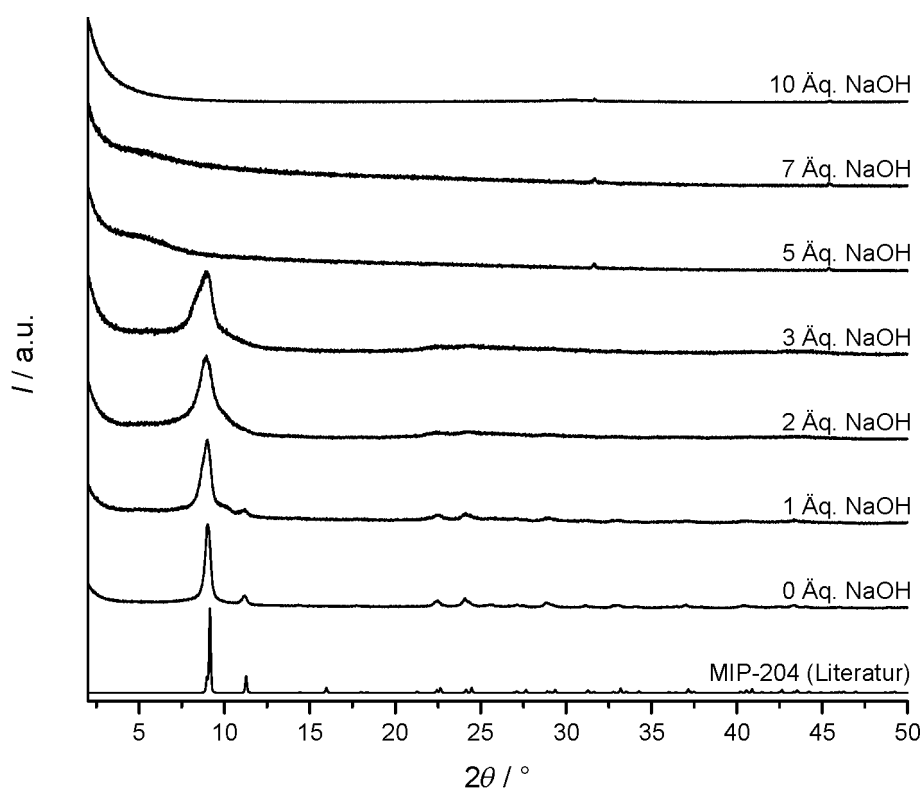


Abbildung 140: Röntgenpulverdiffraktogramme aus Synthesen zur Darstellung von MIP-204 unter Einfluss von unterschiedlichen Stoffmengenäquivalenten Natriumhydroxid (24 h, 120 °C) im Vergleich zu einem anhand von Literaturdaten simulierten Diffraktogramm von MIP-204.<sup>26</sup>

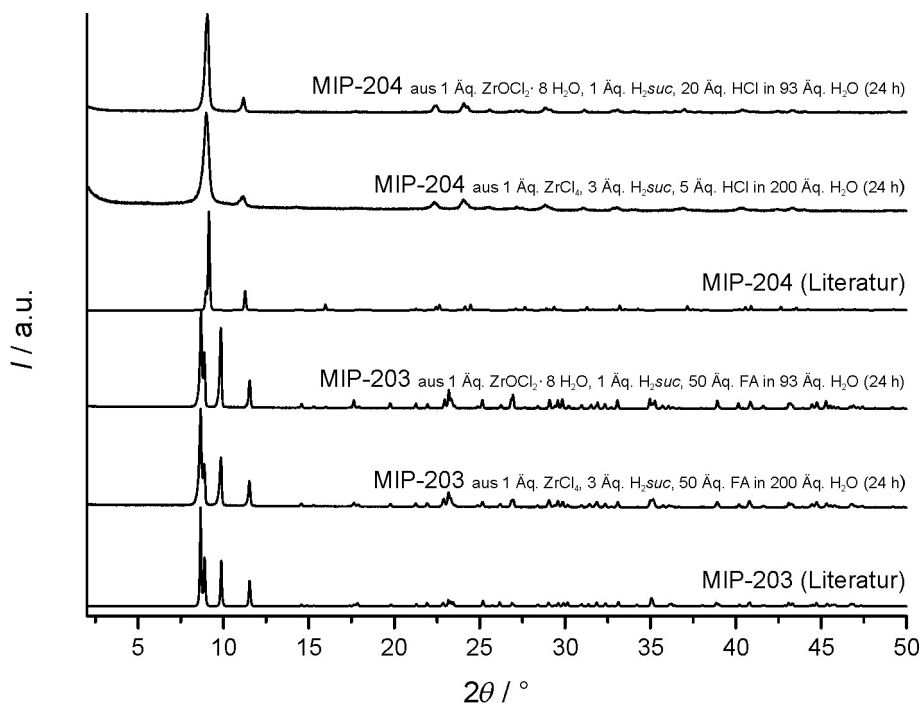


Abbildung 141: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus unterschiedlichen Syntheserouten zur Kristallisation von MIP-203 und MIP-204 im Vergleich zu anhand von Literaturdaten simulierten Diffraktogrammen.<sup>26</sup>

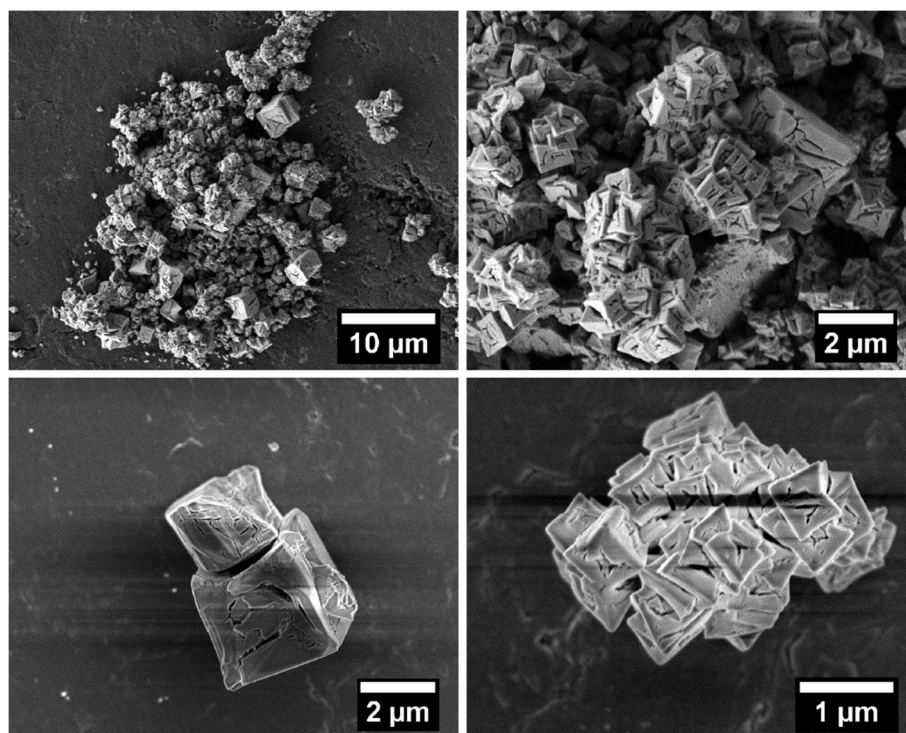


Abbildung 142: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MIP-204 aus einer 24-stündigen Synthese (120 °C) aus 1 Äq.  $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ , 1 Äq.  $H_2suc$ , 20 Äq. HCl in 93 Äq.  $H_2O$  (2.500-, 10.000- und 25.000-fache Vergrößerungen).

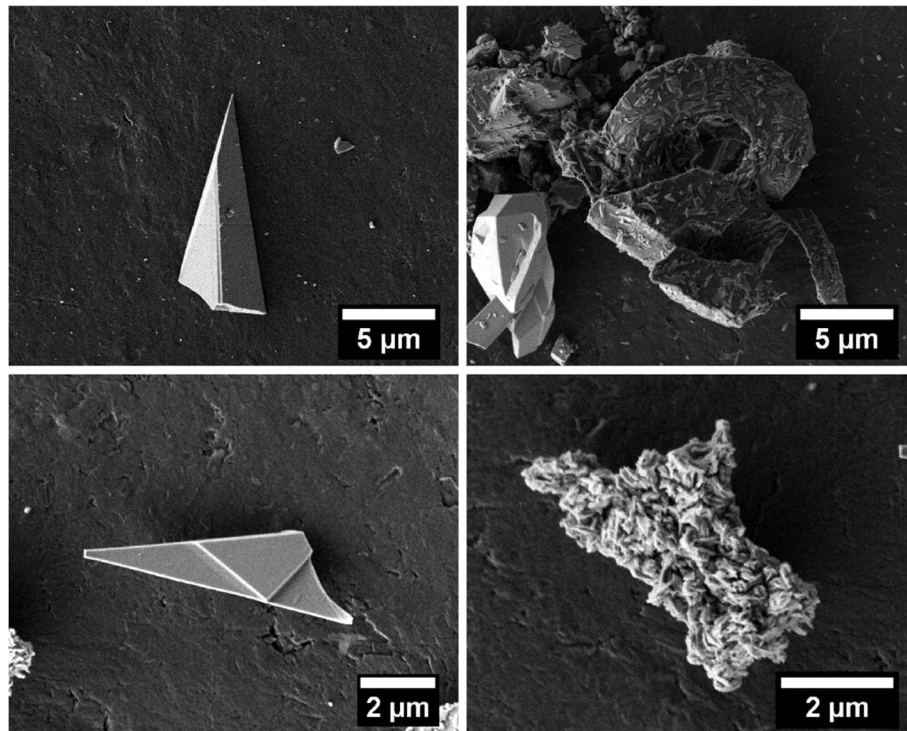


Abbildung 143: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MIP-203 aus einer 24-stündigen Synthese (120 °C) aus 1 Äq.  $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ , 1 Äq.  $H_2suc$ , 50 Äq. FA in 93 Äq.  $H_2O$  (5.000-, 10.000- und 15.000-fache Vergrößerungen).

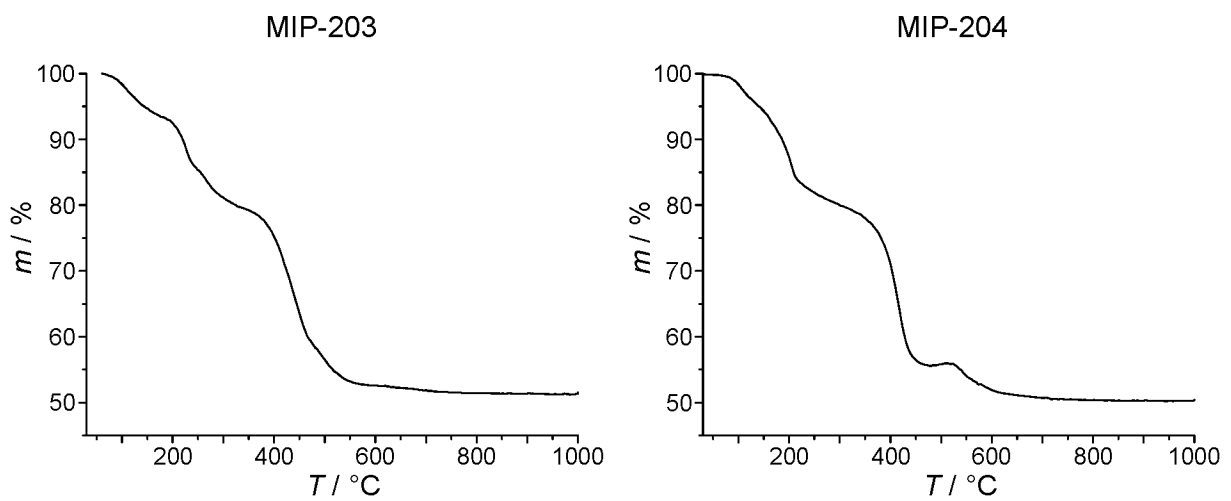


Abbildung 144: Thermogramme von MIP-203 (links) und MIP-204 (rechts).

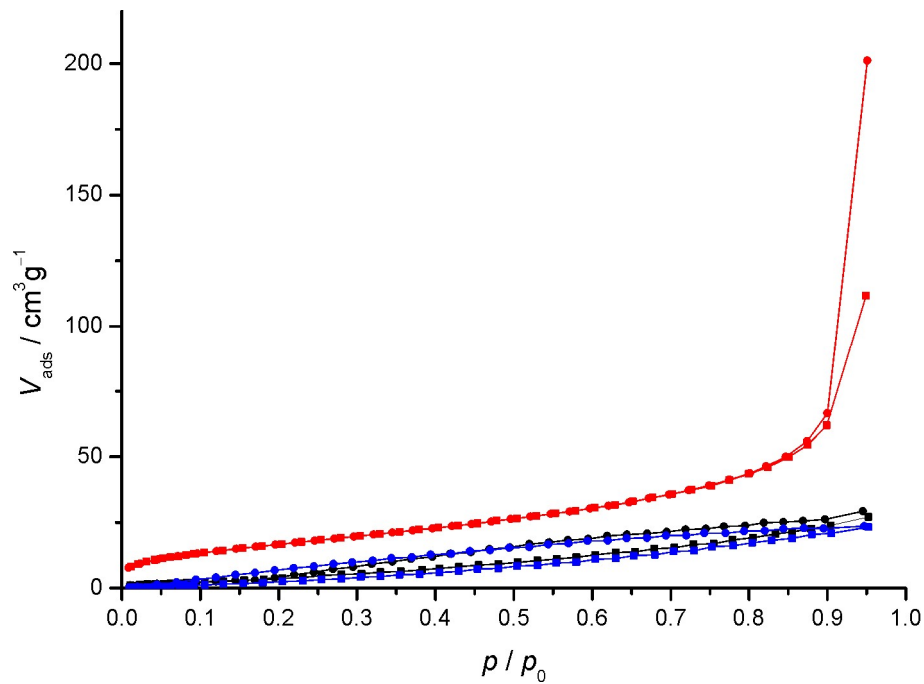


Abbildung 145: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) von MIP-203 (schwarz), MIP-204 (rot) und der aus einer mit Essigsäure modulierten Synthese unbekanntem Verbindung (blau); Adsorptionspunkte: Quadrate, Desorptionspunkte: Kreise.

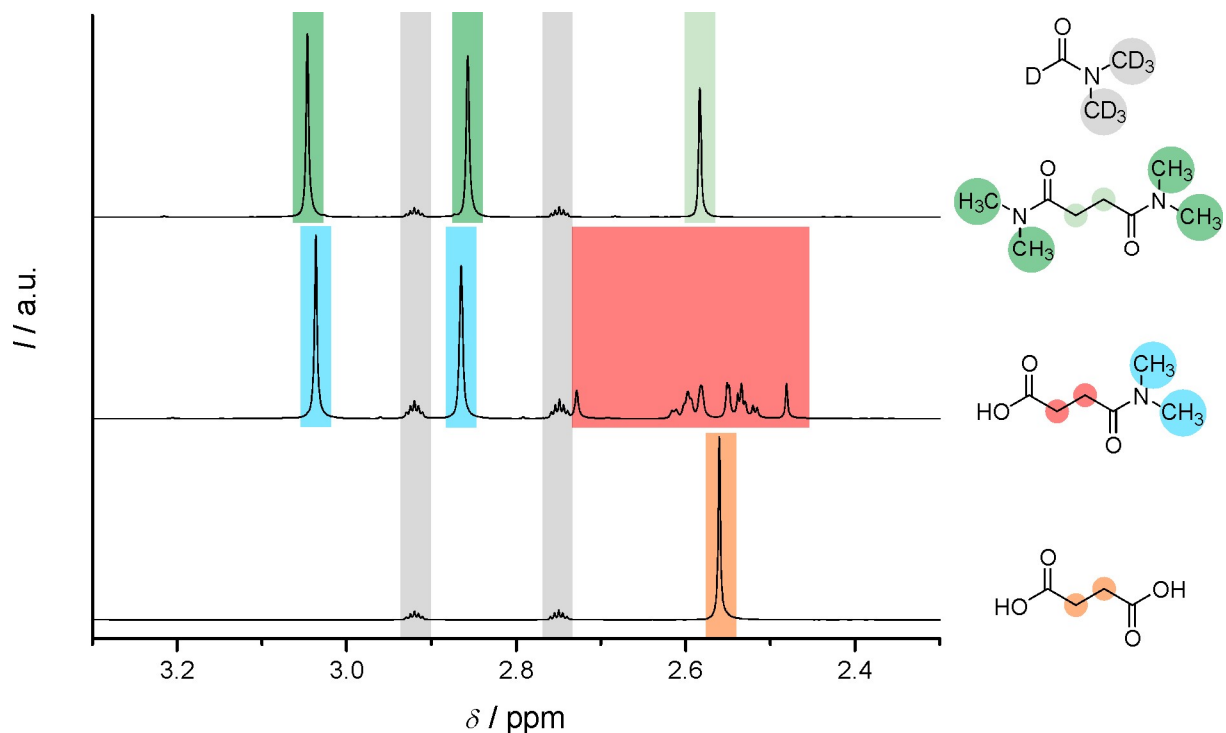
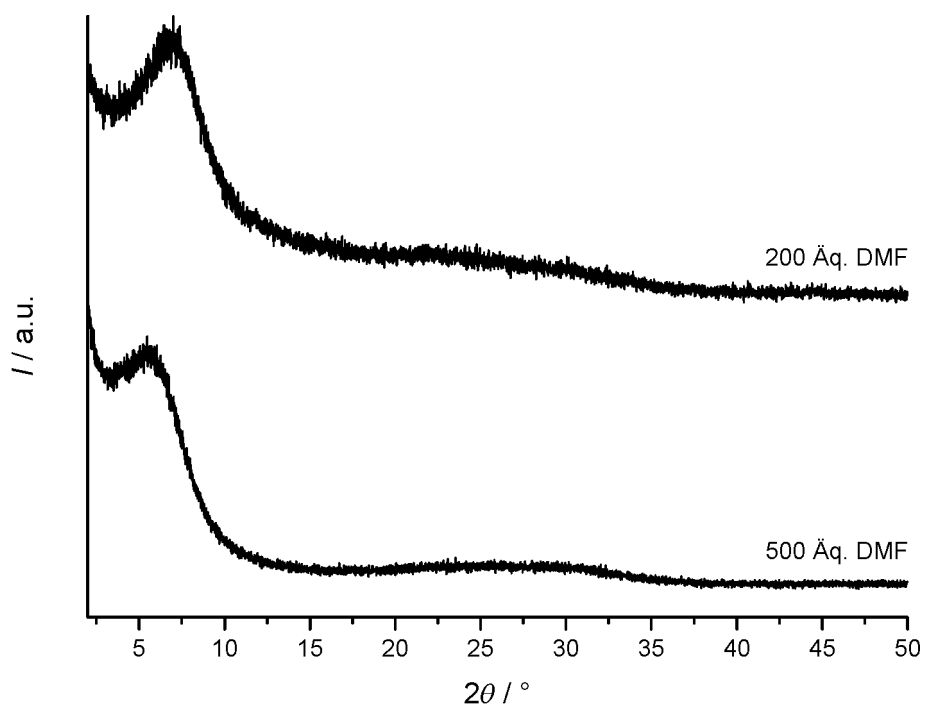
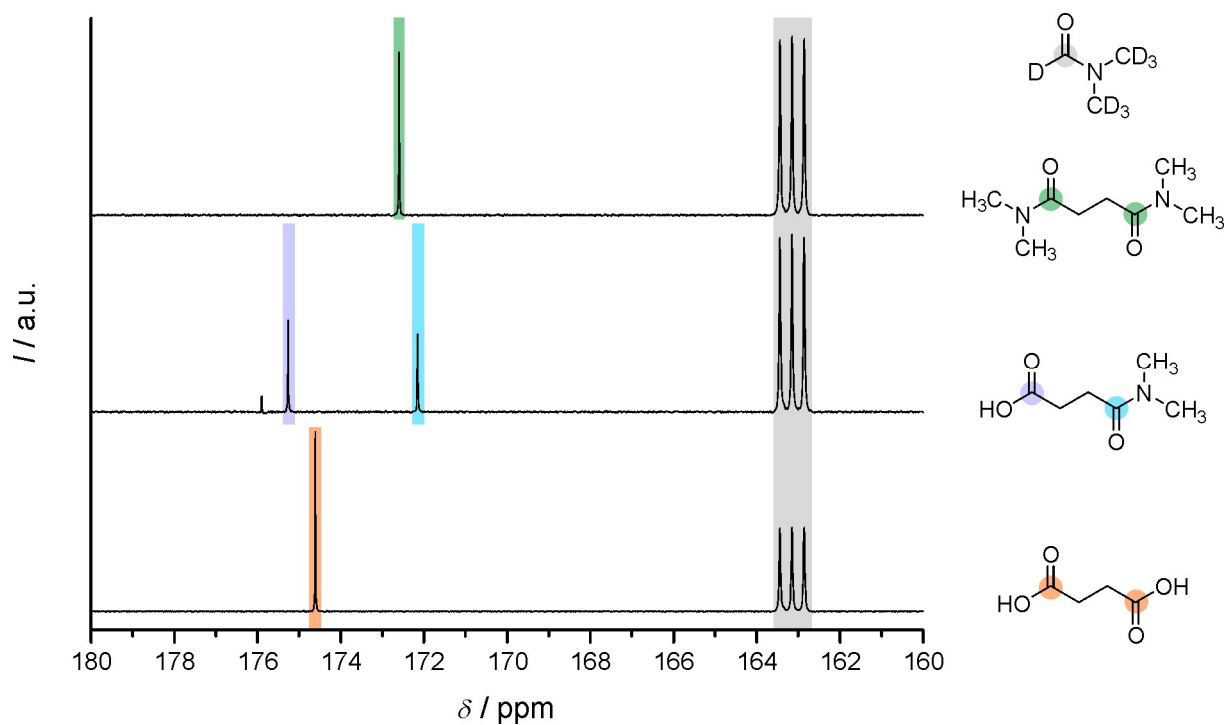


Abbildung 146:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Bernsteinsäure und von dem Mono- und Diamid der Bernsteinsäure in  $\text{DMF-d}_7$  (400 MHz,  $\text{DMF-d}_7$ , ref. solv. 2.920 ppm) mit farblicher Zuordnung von Peakpositionen und Protonen.





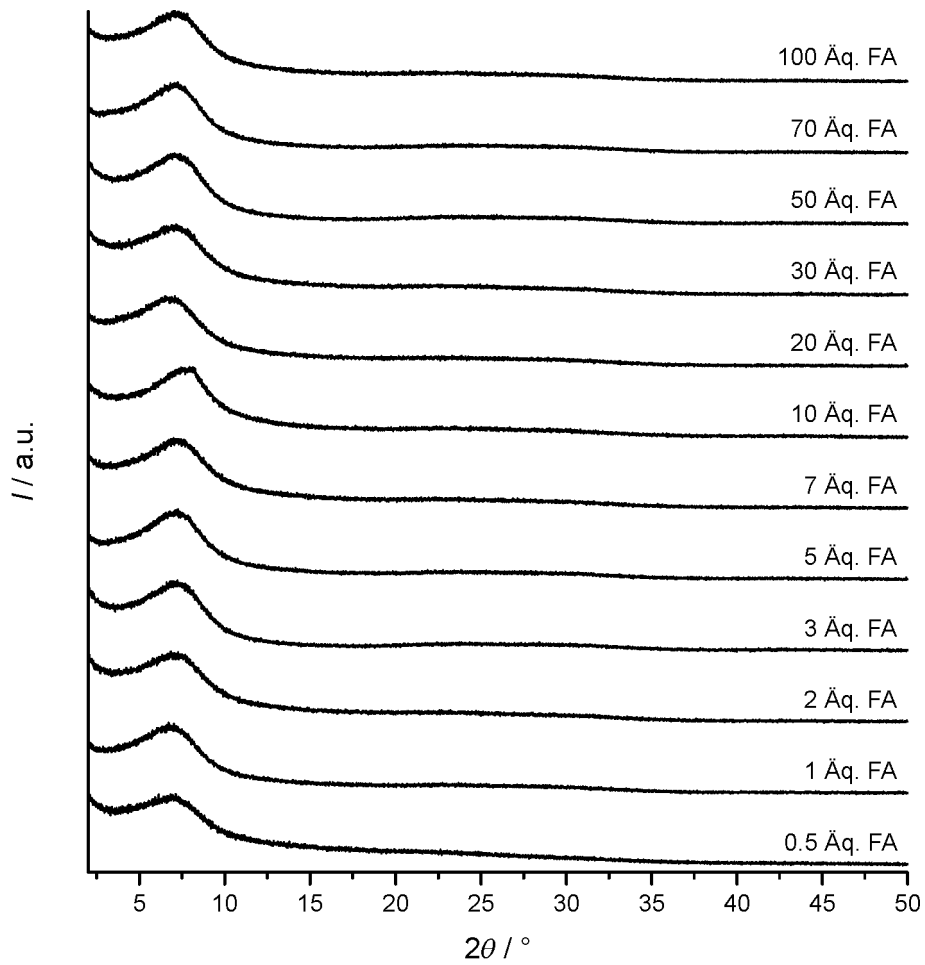


Abbildung 149: Röntgenpulverdiffraktogramme von Präzipitaten aus Synthesen zur Darstellung von Zr-*suc*-Verbindungen unter Einsatz von variierenden Ameisensäure-Anteilen im Reaktionsgemisch (1 Äq. ZrCl<sub>4</sub>, 3 Äq. H<sub>2</sub>suc, 200 Äq. DMF 7 d, 120 °C).

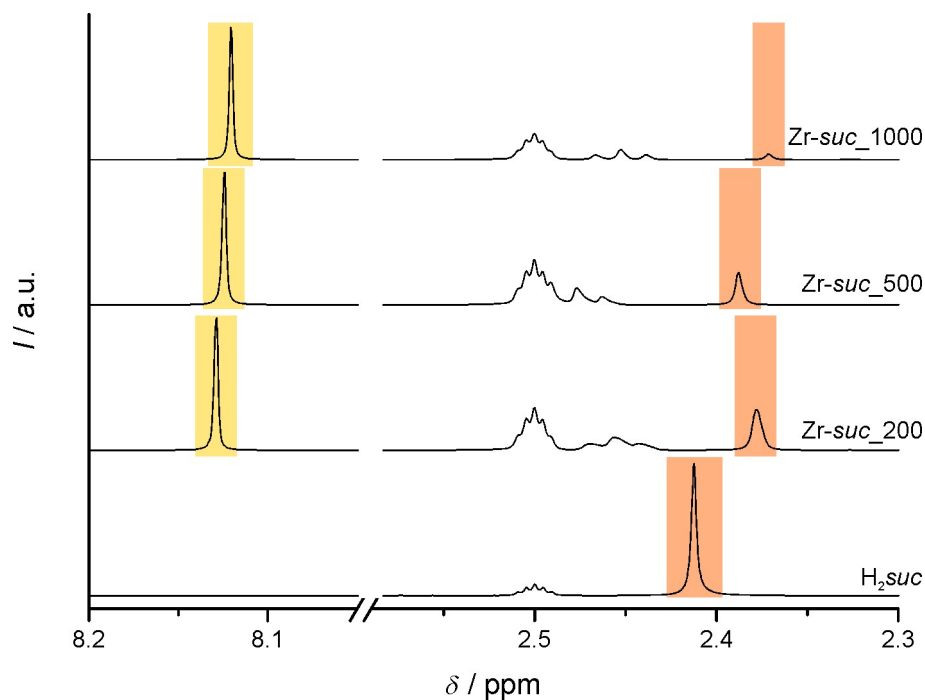


Abbildung 150:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{H}_2\text{suc}$  in  $\text{DMSO-d}_6$  als auch von in einer Mischung aus Flusssäure (40%-ig) und  $\text{DMSO-d}_6$  aufgelöstes  $\text{Zr-suc}_{200}$ ,  $\text{Zr-suc}_{500}$  und  $\text{Zr-suc}_{1000}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , ref. solv. 2.500 ppm); Gelb hinterlegt sind die Signale der Ameisensäure und orange hinterlegt die Methylengruppen der Bernsteinsäure ( $\text{Zr-suc}_{200}$ :  $\delta = 8.13$  ppm (1 H),  $\delta = 2.38$  ppm (0.66 H);  $\text{Zr-suc}_{500}$ :  $\delta = 8.12$  ppm (1 H),  $\delta = 2.39$  ppm (0.39 H);  $\text{Zr-suc}_{1000}$ :  $\delta = 8.12$  ppm (1 H),  $\delta = 2.37$  ppm (0.07 H).

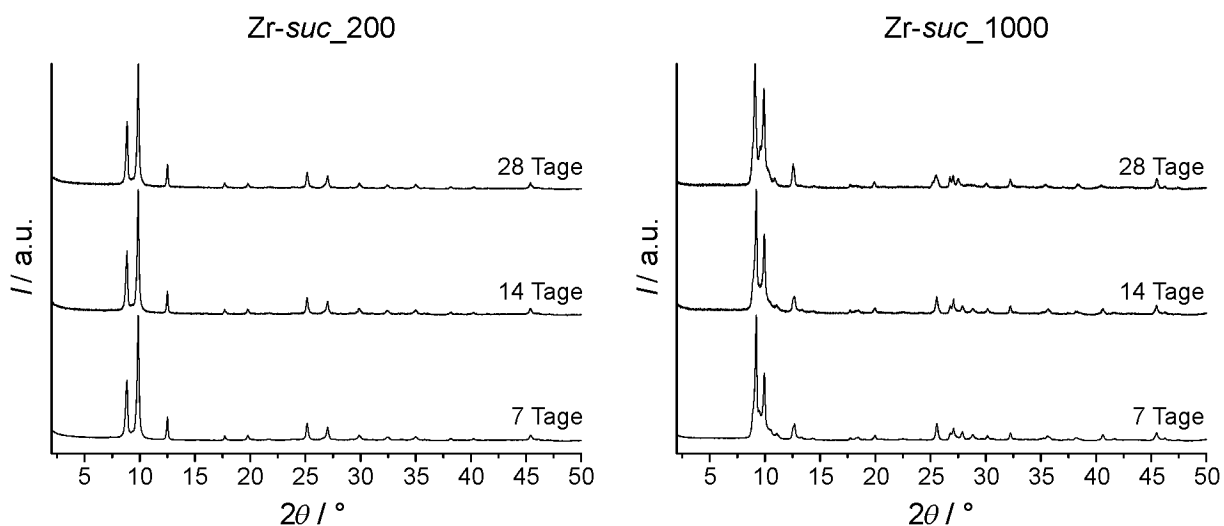


Abbildung 151: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen für  $\text{Zr-suc}_{200}$  (links) und  $\text{Zr-suc}_{1000}$  (rechts) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten.

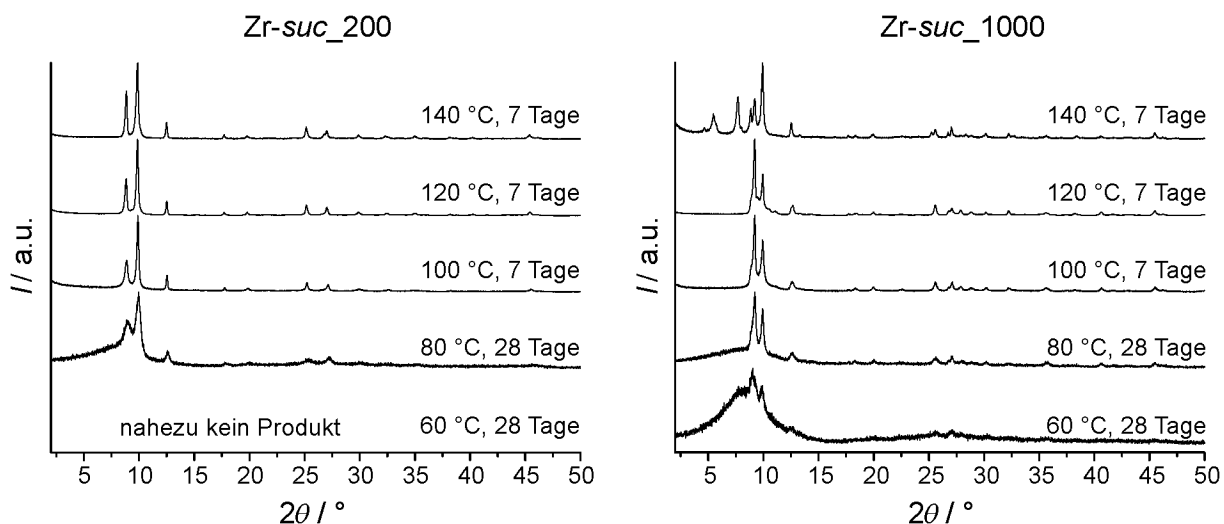


Abbildung 152: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen für *Zr-suc\_200* (links) und *Zr\_suc\_1000* (rechts), synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und -zeiten.

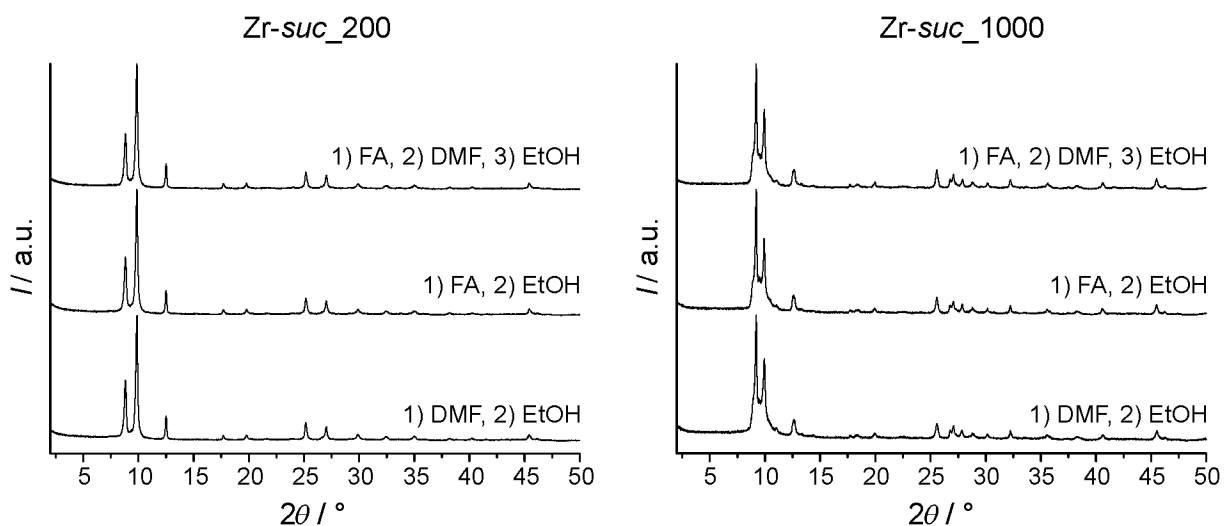


Abbildung 153: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen für *Zr-suc\_200* (links) und *Zr\_suc\_1000* (rechts), gewaschen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln (DMF: *N,N*-Dimethylformamid; FA: Ameisensäure; EtOH: Ethanol) in den angegebenen Reihenfolgen.

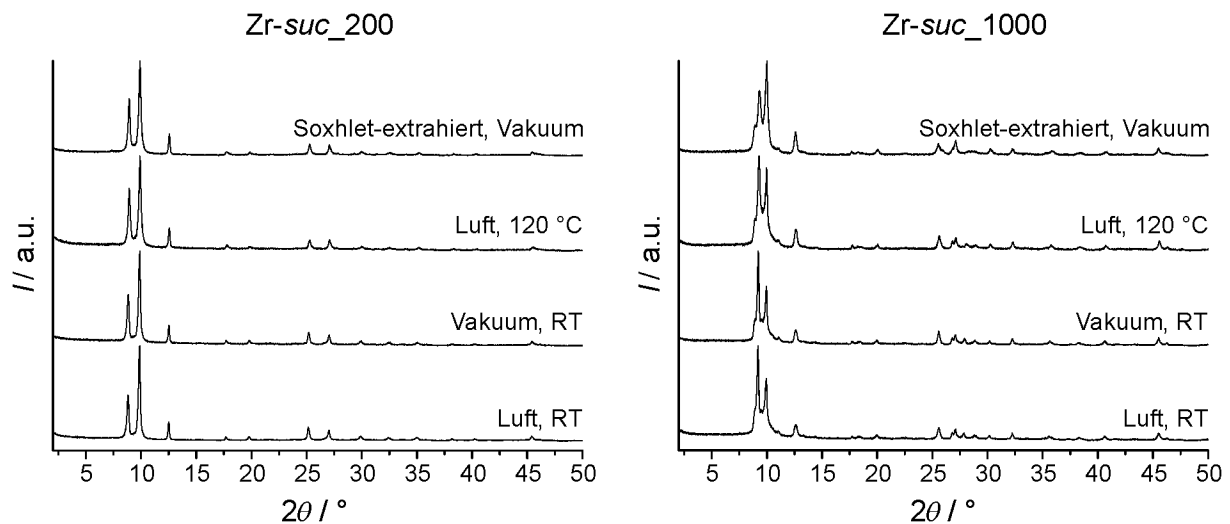


Abbildung 154: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen für *Zr-suc\_200* (links) und *Zr-suc\_1000* (rechts), getrocknet nach unterschiedlichen Methoden sowie Soxhlet-extrahiert und anschließend im Vakuum getrocknet.

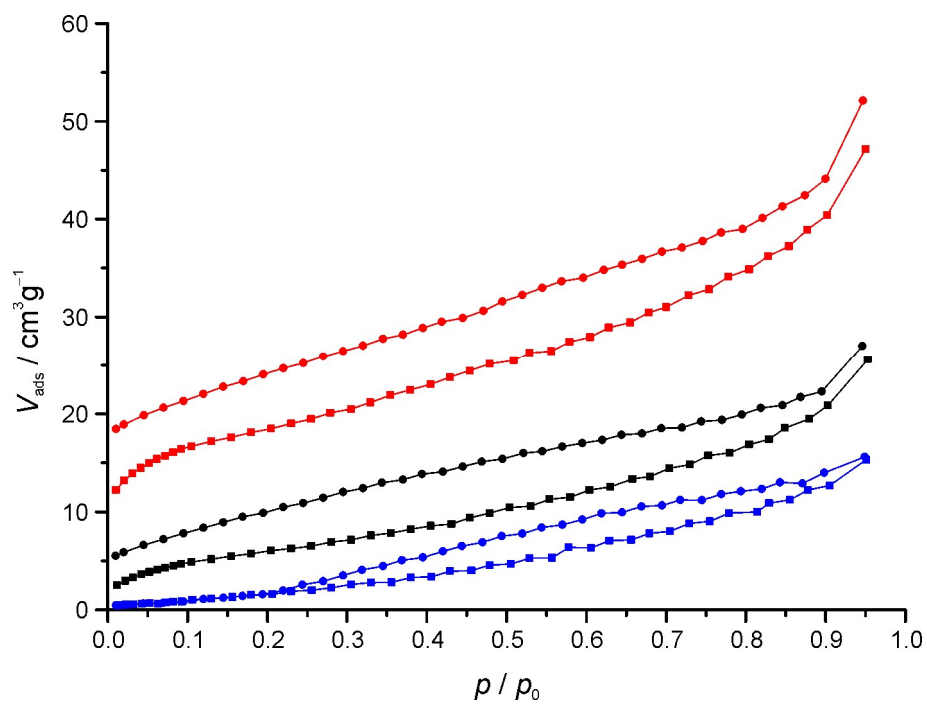


Abbildung 155: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (Adsorptionsäste: Quadrate; Desorptionsäste: Kreise) von *Zr-suc\_200* (schwarz), *Zr-suc\_500* (rot) und *Zr-suc\_1000* (blau).

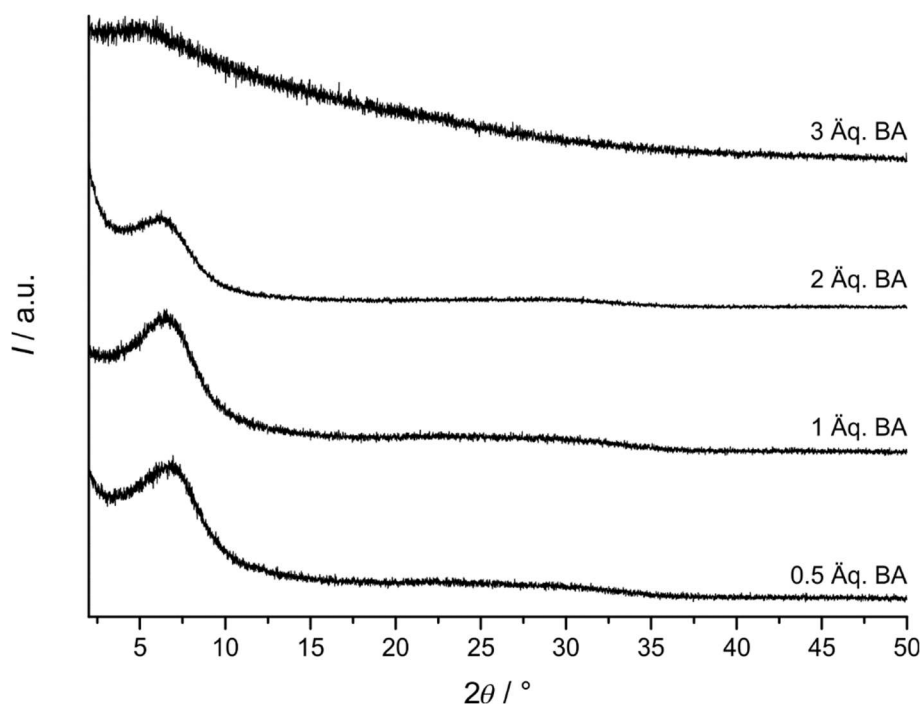


Abbildung 156: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen für *Zr-suc* mit variierenden Benzoesäureanteilen (7 d, 120 °C Umluftofen).

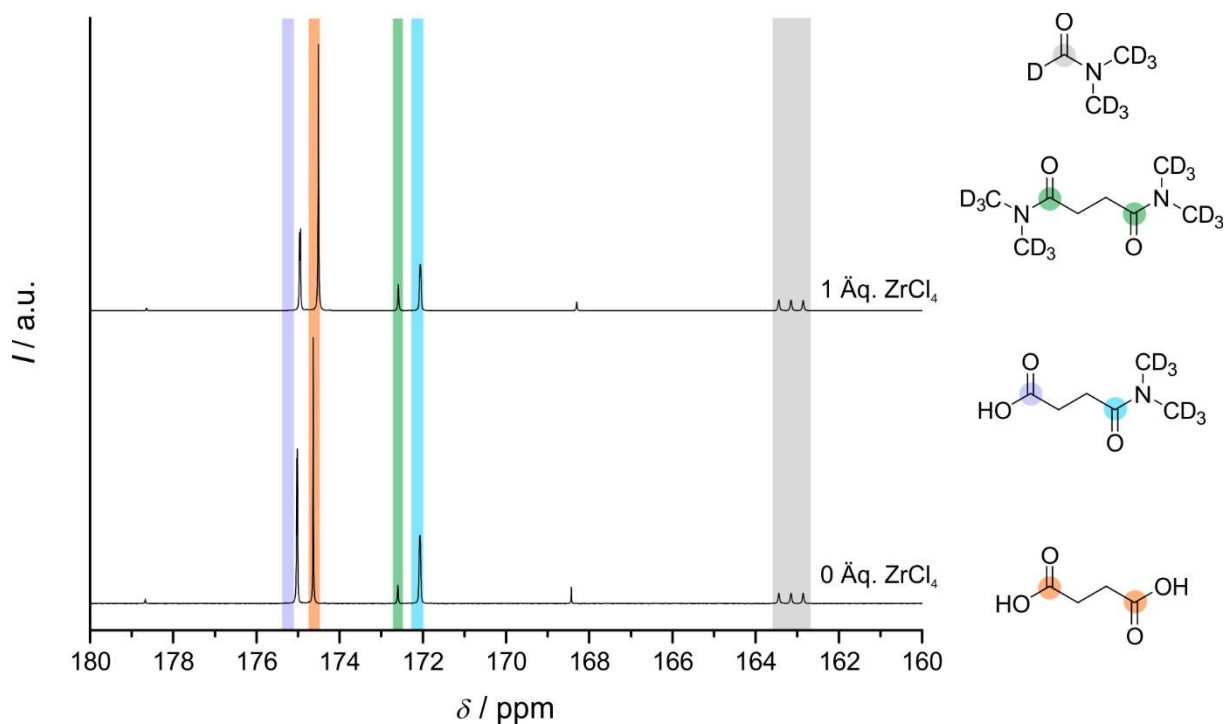


Abbildung 157:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von einer Reaktionslösung aus 3 Äq. 1,4- $^{13}\text{C}_2$ -Bernsteinsäure und 12 Äq. Benzoesäure in 200 Äq. DMF- $d_7$  ohne (unten) und mit (oben) dem Zusatz von 1 Äq.  $\text{ZrCl}_4$  nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen bei 120 °C (400 MHz, DMF- $d_7$ , ref. solv. 163.150 ppm) mit farblicher Zuordnung von Peakpositionen und Kohlenstoffatomen in (von oben nach unten) DMF, dem Diamid und dem Monoamid der Bernsteinsäure, und der Bernsteinsäure selbst.

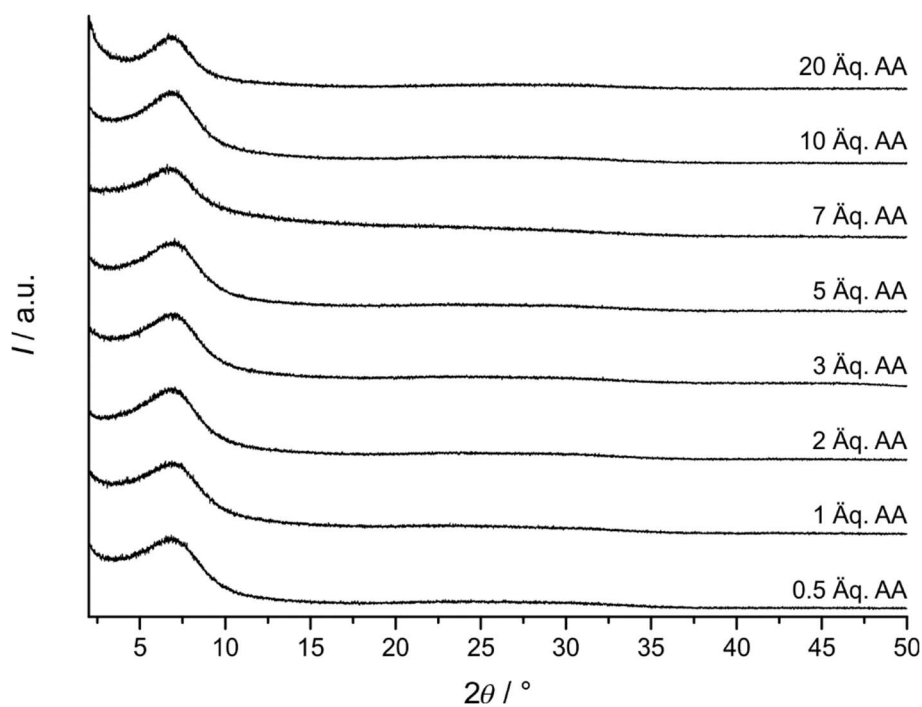


Abbildung 158: Röntgenpulverdiffraktogramme von Produkten aus Synthesen für Zr-suc mit variierenden Essigsäureanteilen (7 d, 120 °C Umluftofen).

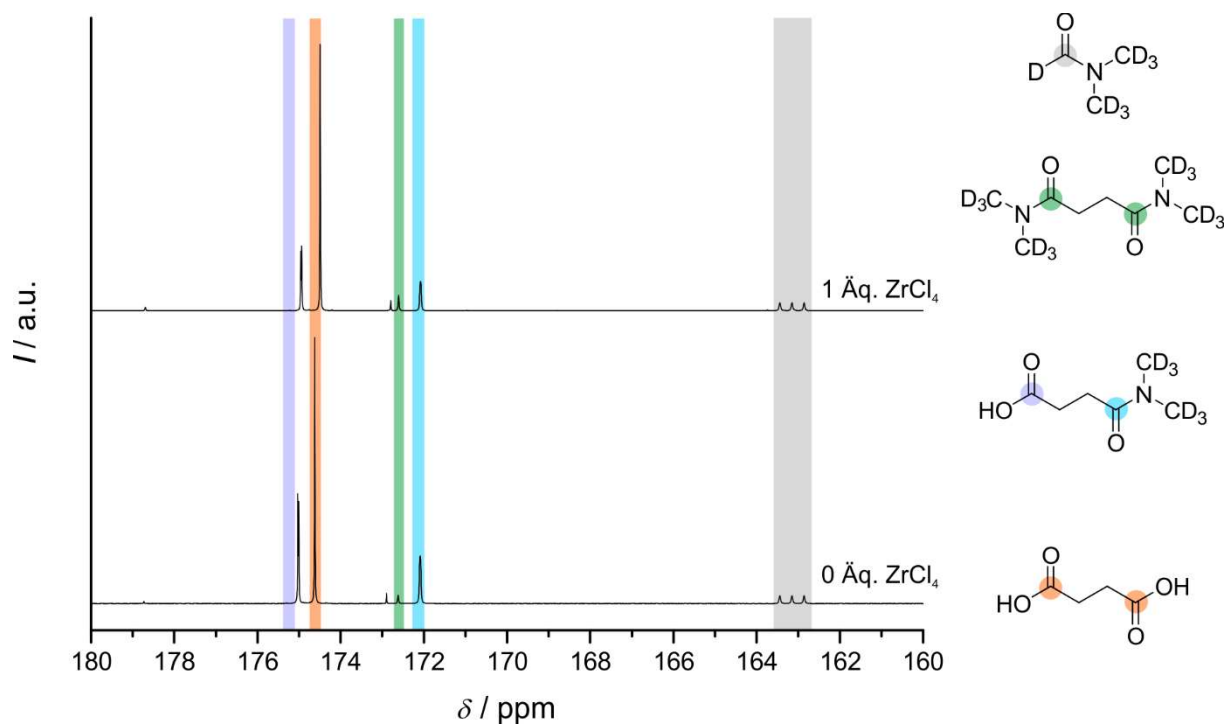


Abbildung 159:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von einer Reaktionslösung aus 3 Äq. 1,4- $^{13}\text{C}_2$ -Bernsteinsäure und 12 Äq. Essigsäure in 200 Äq.  $\text{DMF-d}_7$  ohne (unten) und mit (oben) dem Zusatz von 1 Äq.  $\text{ZrCl}_4$  nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen bei 120 °C (400 MHz,  $\text{DMF-d}_7$ , ref. solv. 163.150 ppm) mit farblicher Zuordnung von Peakpositionen und Kohlenstoffatomen in (von oben nach unten) DMF, dem Diamid und dem Monoamid der Bernsteinsäure, und der Bernsteinsäure selbst.

Tabelle 32: Spezifische mittels der van der Pauw-Methode ermittelte elektrische Leitfähigkeiten von UiO-66 und seinen Kompositen mit Graphen in unterschiedlichen Massenanteilen.

Massenanteil Graphen / %	$\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
0	nicht messbar
5	$1.3 \cdot 10^{-5}$
10	$4.9 \cdot 10^{-4}$
20	$1.4 \cdot 10^{-2}$
30	$6.7 \cdot 10^{-2}$

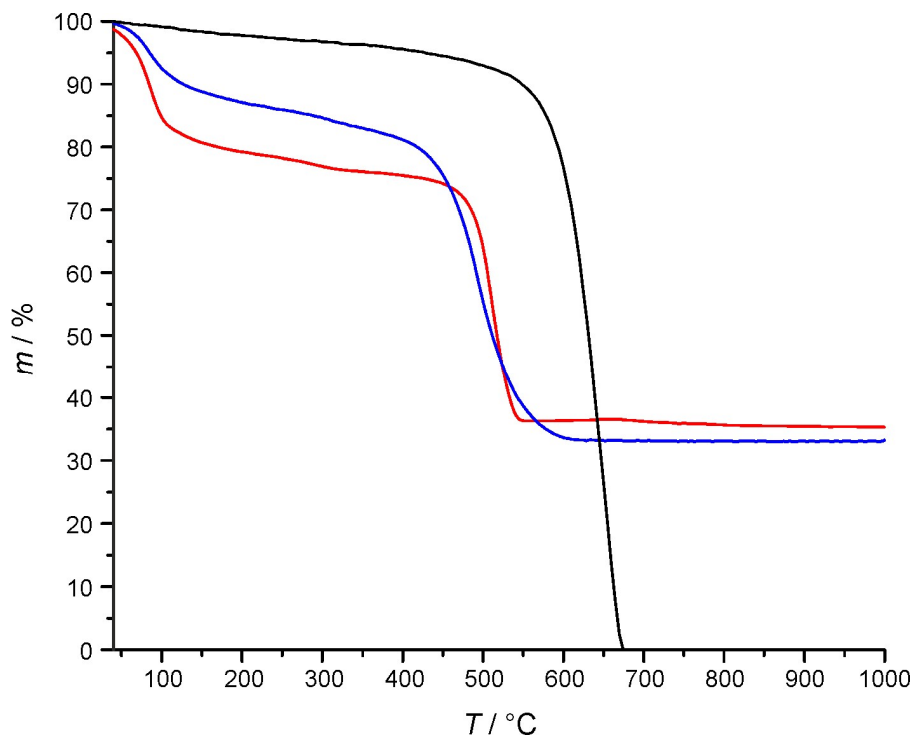


Abbildung 160: Massenverlustkurven von CNTs (schwarz), UiO-66 (rot) und UiO-66\_20% (blau).<sup>28</sup>

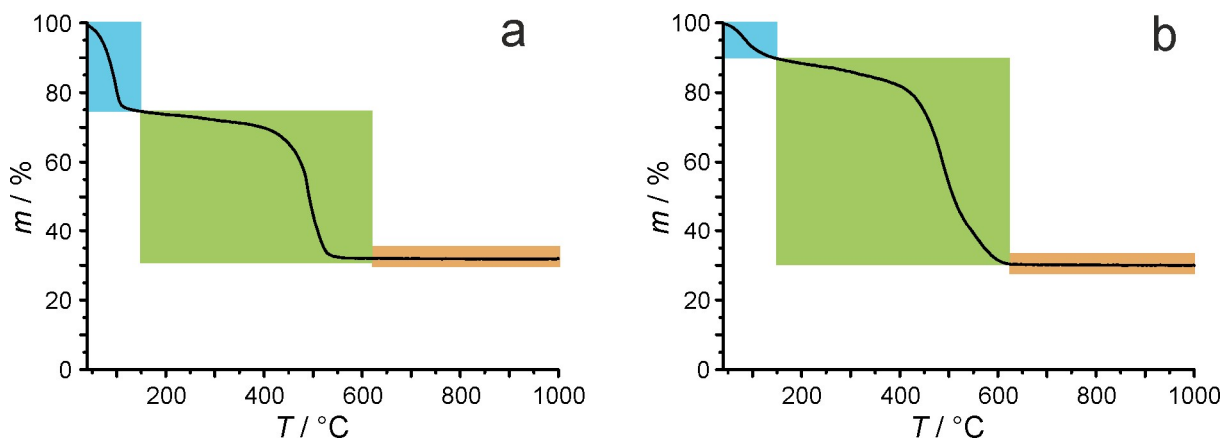


Abbildung 161: Thermogramm und Analyse von a: UiO-66\_10% und b: UiO-66\_30% (blau: Desorption von Gastmolekülen; grün: Gemeinsame Zersetzung von Linker und CNTs; orange: Anorganischer Rückstand ( $\text{ZrO}_2$ )).<sup>28</sup>



Tabelle 33: Massenverluste in der thermogravimetrischen Analyse von UiO-66\_10% und UiO-66\_30%; die korrigierten Daten entsprechen den experimentellen Daten nach Gastabzug; die theoretischen Daten sind auf Basis einer vollständigen Kristallisation des MOFs berechnet.

UiO-66_10%	Experimentell	Korrigiert	Theoretisch
Desorption der Gäste	- 25.4 %	-	-
Linker und CNT Zersetzung	- 42.6 %	- 57.1 %	- 60.0 %
Anorganischer Rückstand (ZrO <sub>2</sub> )	32.0 %	42.9 %	40.0 %

UiO-66_30%	Experimentell	Korrigiert	Theoretisch
Desorption der Gäste	- 10.3 %	-	-
Linker und CNT Zersetzung	- 59.8 %	- 66.6 %	- 68.9 %
Anorganischer Rückstand (ZrO <sub>2</sub> )	29.9 %	33.4 %	31.1 %

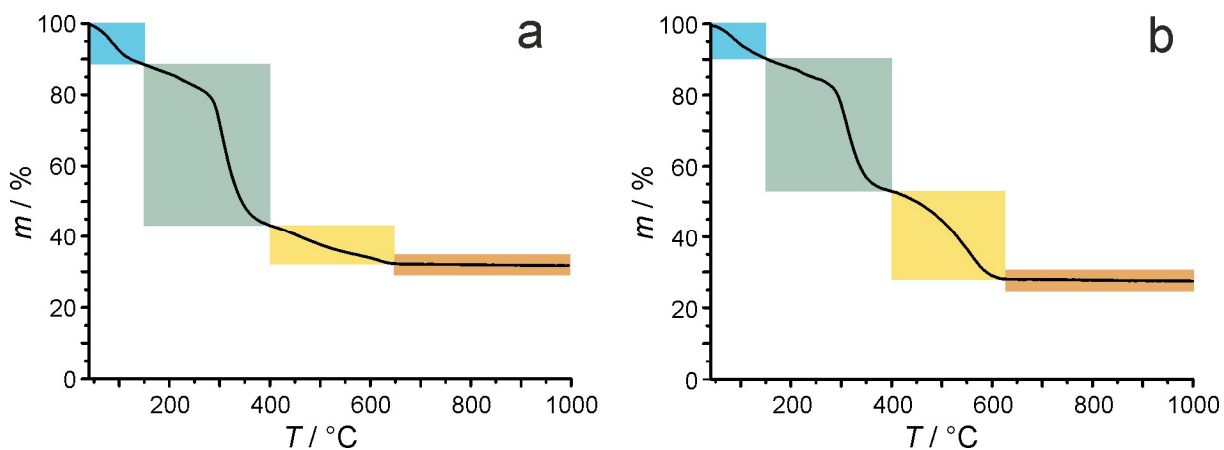


Abbildung 162: Thermogramm und Analyse von a: UiO-66-(OH)<sub>2</sub>\_10% und b: UiO-66-(OH)<sub>2</sub>\_30% (blau: Desorption von Gastmolekülen; cyan: Zersetzung des Linkers; gelb: Zersetzung der CNTs; orange: Anorganischer Rückstand (ZrO<sub>2</sub>)).<sup>28</sup>

Tabelle 34: Massenverluste in der thermogravimetrischen Analyse von UiO-66-(OH)<sub>2</sub>\_10% und UiO-66-(OH)<sub>2</sub>\_30%; die korrigierten Daten entsprechen den experimentellen Daten nach Gastabzug; die theoretischen Daten sind auf Basis einer vollständigen Kristallisation des MOFs berechnet.

UiO-66-(OH) <sub>2</sub> _10%	Experimentell	Korrigiert	Theoretisch
Desorption der Gäste	- 11.5 %	-	-
Linker-Zersetzung	- 45.3 %	- 51.2 %	- 54.1 %
CNT-Zersetzung	- 11.4 %	- 12.9 %	- 10.0 %
Anorganischer Rückstand (ZrO <sub>2</sub> )	31.8 %	35.9 %	35.9 %

UiO-66-(OH) <sub>2</sub> _30%	Experimentell	Korrigiert	Theoretisch
Desorption der Gäste	-9.7 %	-	-
Linker-Zersetzung	- 37.3 %	- 41.3 %	- 42.1 %
CNT-Zersetzung	- 25.5 %	- 28.3 %	- 30.0 %
Anorganischer Rückstand (ZrO <sub>2</sub> )	27.5 %	30.4 %	27.9 %

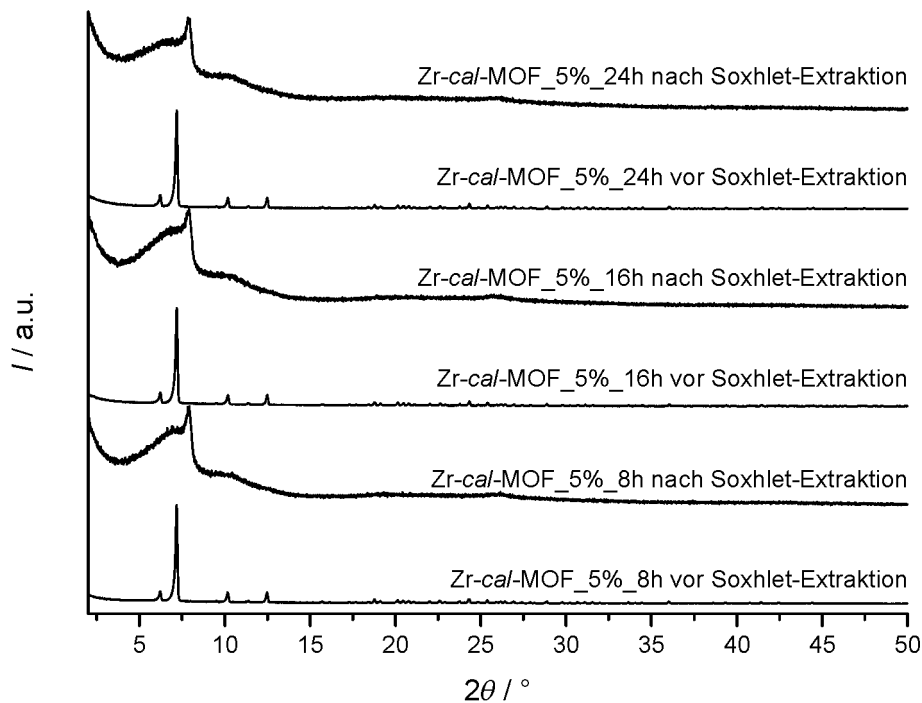


Abbildung 163: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zr-cal-MOF-Kompositen mit CNTs nach unterschiedlichen Reaktionszeiten vor und nach der Soxhlet-Extraktion.

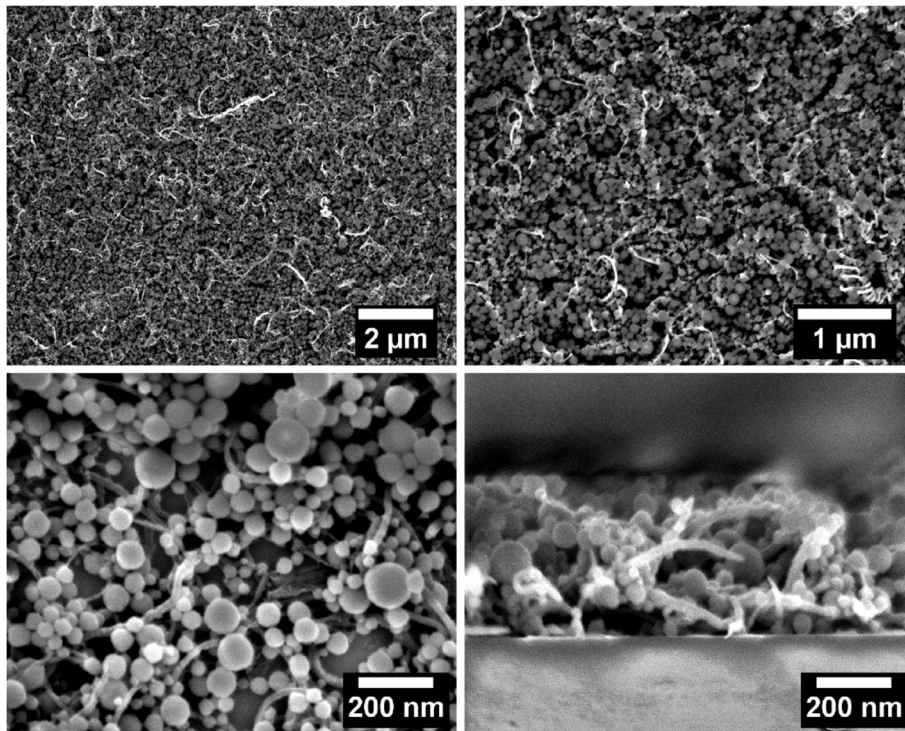


Abbildung 164: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von auf Glasträger gesprühten CNTs mit darauf kristallisiertem  $\text{UiO-66-(COOH)}_2$  aus einer mit Ameisensäure modulierten Synthese sowohl in Aufsicht als auch als Querschnittsaufnahme (10.000-, 25.000- und 100.000-fache Vergrößerungen).<sup>28</sup>

Indizierung von Zr-suc 200:

File title : has-522\_lang

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 43

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : 0.0000 ( fixed )

Symmetry : Tetragonal I

Initial cell parameters :

Cell\_A : 10.0724

Cell\_C : 20.7213

Refined cell parameters :

Cell\_A : 10.0691(5)

Cell\_C : 20.7195(15)

Cell\_Volume: 2100.67(16)

Number of single indexed lines : 42

Number of unindexed lines : 0

Final 2Theta window : 0.0200

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	8.519	0	0	2	8.528	-0.0095	55.8	10.3713	10.3598
2	9.748	1	0	1	9.759	-0.0104	100.0	9.0659	9.0563
3	12.411	1	1	0	12.422	-0.0104	13.7	7.1259	7.1199
4	15.077	1	1	2	15.087	-0.0098	3.5	5.8715	5.8677
5	17.095	0	0	4	17.104	-0.0089	1.9	5.1826	5.1799
6	17.594	2	0	0	17.602	-0.0080	4.5	5.0368	5.0345
7	19.579	2	0	2	19.589	-0.0099	5.3	4.5304	4.5281
8	20.155	2	1	1	20.164	-0.0089	1.7	4.4022	4.4003
9	21.187	1	1	4	21.194	-0.0072	5.0	4.1901	4.1887
10	23.559	2	1	3	23.567	-0.0072	4.5	3.7732	3.7721
11	24.629	2	0	4	24.639	-0.0097	10.5	3.6116	3.6102
12	24.984	2	2	0	24.993	-0.0093	14.3	3.5613	3.5600
13	25.774	0	0	6	25.778	-0.0039	6.5	3.4538	3.4533
14	26.881	3	0	1	26.888	-0.0073	11.1	3.3140	3.3132
15	27.990	3	1	0	28.000	-0.0093	1.1	3.1852	3.1841
16	29.260	2	1	5	29.265	-0.0051	4.1	3.0498	3.0492
17	29.559	3	0	3	29.567	-0.0079	9.8	3.0196	3.0188
18	30.439	2	2	4	30.443	-0.0045	3.3	2.9343	2.9339
19	31.387	2	0	6	31.387	-0.0007	3.1	2.8478	2.8477
20	31.475	1	0	7	31.478	-0.0032	2.8	2.8401	2.8398
21	32.316	3	2	1	32.320	-0.0043	4.8	2.7680	2.7676
22	32.990	3	1	4	32.995	-0.0051	3.6	2.7130	2.7126
23	34.350	3	0	5	34.356	-0.0057	11.1	2.6086	2.6082
24	34.604	0	0	8	34.605	-0.0015	2.9	2.5901	2.5899
		3	2	3	34.618	-0.0144		2.5890	
25	35.632	4	0	0	35.637	-0.0054	1.0	2.5176	2.5173
26	37.879	3	3	0	37.879	-0.0001	2.8	2.3733	2.3733
27	38.421	3	1	6	38.424	-0.0027	2.9	2.3410	2.3409
28	38.899	3	3	2	38.899	0.0001	1.8	2.3134	2.3134

29	39.782	4	0	4	39.781	0.0005	3.8	2.2640	2.2641
30	40.154	1	0	9	40.148	0.0062	0.9	2.2439	2.2443
31	40.603	3	0	7	40.606	-0.0035	3.7	2.2202	2.2200
32	41.841	3	3	4	41.834	0.0073	1.0	2.1573	2.1576
33	42.957	4	1	5	42.953	0.0032	2.3	2.1038	2.1039
34	43.172	2	2	8	43.160	0.0116	2.8	2.0938	2.0943
35	43.656	0	0	10	43.650	0.0057	1.3	2.0717	2.0720
36	44.153	2	1	9	44.146	0.0071	1.1	2.0495	2.0498
37	44.564	3	2	7	44.571	-0.0070	5.3	2.0316	2.0313
38	45.210	5	0	1	45.202	0.0079	5.0	2.0040	2.0044
39	45.930	5	1	0	45.919	0.0111	1.5	1.9743	1.9747
40	46.403	3	3	6	46.386	0.0174	2.3	1.9552	1.9559
41	46.810	5	1	2	46.795	0.0149	1.2	1.9392	1.9398
42	46.965	5	0	3	46.961	0.0045	1.3	1.9331	1.9333
43	47.408	2	0	10	47.410	-0.0025	0.9	1.9161	1.9160

Average  $\Delta(2\Theta) = 0.007$

Maximum  $\Delta(2\Theta) = 0.017$  ( peak 40 ) = 2.6 \* average

Figure of Merit  $F(30) = 107.1$  ( 0.006, 46 )

Durbin-Watson serial correlation = 0.705

$\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \Delta(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 5.9029\text{e-}005$

### 8.3 Lebenslauf

**Vor- und Zuname:** Hendrik Albert Schulze  
**Geburtsdatum:** 6. November 1991  
**Geburtsort:** Hannover  
**Staatsangehörigkeit:** deutsch

#### Schulausbildung:

- 1998 – 2001: Grundschule Lohnde
- 2001 – 2003: Orientierungsstufe Seelze
- 2003 – 2010: Georg-Büchner Gymnasium Seelze (Abitur 06/2010)

#### Studienverlauf:

- 10/2010 – 09/2013: Studium mit Abschluss B. Sc. Chemie an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
- 10/2013–09/2015: Studium mit Abschluss M. Sc. Material- und Nanochemie an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
- seit 10/2015: Promotionsstudium (Dr. rer. nat.) an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover am Institut für Anorganische Chemie, AK Prof. Dr. P. Behrens

#### Berufserfahrung:

- 05/2012–03/2015: Studentische Hilfskraft im Arbeitskreis Prof. Dr. P. Behrens (Institut für Anorganische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover; Unterbrechung 06/2013 – 09/2013 zur Anfertigung der Bachelorarbeit)
- seit 10/2015: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie (Institut für Anorganische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Arbeitskreis Prof. Dr. P. Behrens)

Auszeichnungen / Stipendien:

- Februar 2013: „Preis des Präsidiums“ im Wintersemester 2012/13  
(vorgeschlagen von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover)
- 02/2013–09/2015: Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes (vorgeschlagen vom Akademischen Prüfungsamt der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover)
- 06/2016–05/2019: Promotionsstipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes

Konferenzteilnahmen mit eigenen Beiträgen:

- 28. Deutsche Zeolith-Tagung (DZT), 2. - 4. März 2016, Gießen;  
Posterbeitrag mit dem Titel: „Metal-organic frameworks as electrode materials for sodium ion batteries“.
- Nanoday des Laboratoriums für Nano- und Quantum Engineering (LNQE),  
29. September 2016, Hannover;  
Posterbeitrag mit dem Titel: „Zr-based metal-organic frameworks as electrode materials for sodium ion batteries“.
- 1. Jahrestagung der Fachgruppe Chemie und Energie (GDCh), 6. - 7. Oktober 2016, Jena;  
Posterbeitrag mit dem Titel: „Zr-based metal-organic frameworks as electrode materials for sodium ion batteries“.
- 29. Deutsche Zeolith-Tagung (DZT), 1. - 3. März 2017, Frankfurt am Main;  
Posterbeitrag mit dem Titel: „Zr-based metal-organic frameworks as electrode materials for sodium ion batteries“.
- Workshop „Poröse Materialien für sorptive Wärmespeicher und Kältemaschinen“,  
20. - 22. September 2017, Halle (Saale);  
Kurzvortrag zu aktuellen Aspekten des Dissertationsthemas.

- Nanoday des Laboratoriums für Nano- und Quantum Engineering (LNQE), 28. September 2017, Hannover;  
Vortrag mit dem Titel: „Carbon-MOF composites: A way to electronic applications of metal-organic frameworks“.
- 2<sup>nd</sup> EuroMOF 2017, 29. Oktober - 1. November 2017, Delft (Niederlande);  
Posterbeitrag mit dem Titel: „Composites of metal-organic frameworks and carbon nanotubes for electronic applications“.
- 30. Deutsche Zeolith-Tagung (DZT), 28. Februar - 2. März 2018, Kiel;  
Poster und Postervortrag mit dem Titel: „Composites of metal-organic frameworks and carbon nanotubes – A way to electronic applications of MOFs?“.
- Nanoday des Laboratoriums für Nano- und Quantum Engineering (LNQE), 27. September 2018, Hannover;  
Posterbeitrag mit dem Titel: „Composites of metal-organic frameworks and carbon nanotubes – A way to generate electrical conductivity in Zr-based MOFs“.
- AiMES 2018: ECS and SMEQ Joint International Meeting, 30. September - 4. Oktober 2018, Cancun (Mexiko);  
Vortrag mit dem Titel: „Metal-Organic Frameworks and Carbon Nanotubes – Imparting Electrical Conductivity to MOF Composites“.
- 31. Deutsche Zeolith-Tagung (DZT), 6. - 8. März 2019, Dresden;  
Poster mit dem Titel: „Electrically conducting nanocomposites of metal-organic frameworks and carbon nanotubes with close interactions“.
- Nanoday des Laboratoriums für Nano- und Quantum Engineering (LNQE), 10. Oktober 2019, Hannover;  
Posterbeitrag mit dem Titel: „Electrically conducting nanocomposites of metal-organic frameworks and carbon nanotubes with close interactions“.
- 3<sup>rd</sup> EuroMOF 2019, 27. - 30. Oktober 2019, Paris (Frankreich);  
Posterbeitrag mit dem Titel „Electrically conductive composites of metal-organic frameworks and carbon nanotubes“.



Publikationen (chronologisch):

- **A water-born Zr-based porous coordination polymer: Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF**  
G. Zahn, H.A. Schulze, J. Lippke, S. König, U. Sazama, M. Fröba, P. Behrens, *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *203*, 186-194.
- **A Calixarene-based Metal-Organic Framework for Highly Selective NO<sub>2</sub> Detection**  
M. Schulz, A. Gehl, J. Schlenkrich, H.A. Schulze, S. Zimmermann, A. Schaate, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 12961-12965.
- **Graphene-like metal-organic frameworks: morphology control, optimization of thin film electrical conductivity and fast sensing applications**  
B. Hoppe, K.D.J. Hindricks, D.P. Warwas, H.A. Schulze, A. Mohmeyer, T.J. Pinkvos, S. Zailskas, M.R. Krey, C. Belke, S. König, M. Fröba, R.J. Haug, P. Behrens, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 6458-6471.
- **Electrically Conducting Nanocomposites of Carbon Nanotubes and Metal-Organic Frameworks with strong Interactions between the two Components**  
H.A. Schulze, B. Hoppe, M. Schäfer, D.P. Warwas, P. Behrens, *Advanced Functional Materials* **2019**, *5*, 1159-1169.
- **Direct grafting-from of PEDOT from a photoreactive Zr-based MOF – a novel route to electrically conductive composite materials**  
A. Mohmeyer, A. Schaate, B. Hoppe, H.A. Schulze, T. Heinemeyer, P. Behrens, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 3367-3370.