
**Kontrollierte Synthese und Formgebung
elektrisch leitfähiger
Koordinationspolymere
im Hinblick auf Sensoranwendungen**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Bastian Hoppe, M. Sc.

[2018]

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens
Co-Referentin: Prof. Dr. Nadja-Carola Bigall
Tag der Promotion: 12.11.2018

Kurzzusammenfassung

In dieser Dissertation wird die Synthese und Charakterisierung elektrisch leitfähiger Koordinationspolymere behandelt. Hierbei werden sowohl unporöse, eindimensionale lineare Koordinationspolymere auf der Basis eines Silber-Kronenether-Komplexes als auch die zweidimensionale Graphen-analoge Metall-Organische Gerüstverbindung Cu_3hhtp_2 näher betrachtet.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden die im Arbeitskreis Behrens entwickelten linearen Koordinationspolymere $[\text{Ag}(18\text{K}6)(\text{bipy})]\text{ClO}_4$ und $[\text{Ag}(18\text{K}6)(\text{bipy})]\text{BF}_4$ auf Basis eines Silber-Kronenether-Komplexes behandelt. Neben der Optimierung der Syntheseparameter für hohe Ausbeuten eines polykristallinen Materials wurden grundlegende Untersuchungen bezüglich der Druckstabilität und der elektrischen Leitfähigkeit dieser Materialien durchgeführt. Ebenso erfolgten strukturelle Untersuchungen zu Porphyrin-basierten linearen Koordinationsverbindungen und deren Vorläuferverbindungen.

Im zweiten Teil erfolgte die Synthese und Charakterisierung des zweidimensionalen Cu_3hhtp_2 -MOFs (*engl.*: metal-organic framework, MOF). In einer wasserbasierten Synthese, die zu einem nahezu quantitativen Umsatz führt, konnte durch die Verwendung von Ammoniak die Partikelmorphologie beeinflusst werden, sodass kontrolliert Nanostäbchen oder Nanoplättchen erhalten werden konnten. Letztere haben eine Partikeldicke von unter 10 nm bei einem Partikeldurchmesser von mehreren Mikrometern. Das Material weist eine hohe BET-Oberfläche bei einer guten elektrischen Leitfähigkeit auf. In den Plättchen sind die eindimensionalen Poren senkrecht zur Oberfläche der Partikel orientiert und somit sehr gut zugänglich.

Der Cu_3hhtp_2 -MOF in der speziellen, hier hergestellten Morphologie weist somit sehr gute Voraussetzungen für einen Einsatz als Sensor auf. Auch lassen sich sehr stabile Suspensionen der Nanoplättchen erhalten, die gut für die weitere Verarbeitung genutzt werden können. Beispielhaft wurden hier dünne Filme des Cu_3hhtp_2 -MOFs auf diversen Substraten mit Hilfe eines automatisierten Sprühprozesses erzeugt. Hierfür wurden hauptsächlich Glassubstrate und flexible Polycarbonat-Folien verwendet, wobei sich dieser Prozess problemlos auf ITO- und FTO-beschichtetes Glas, ITO-beschichtete PET-Folien und Gold-beschichteten Siliciumwafer übertragen ließ. Auch eine strukturierte Abscheidung des MOFs auf großen Flächen war möglich. Solche Filme können für die schnelle Detektion polarer Analyten genutzt werden und zeigten in vorläufigen Versuchen ein schnelles Ansprechen und eine schnelle Regeneration. Darüber hinaus sind sie auch für viele weitere Anwendungen von Interesse.

Stichworte: Lineare Koordinationspolymere, Metall-Organische Gerüstverbindungen, Sensoren, elektrische Leitfähigkeit, Sprühbeschichtung

Abstract

This dissertation deals with the synthesis and characterisation of electrically conductive coordination polymers. Besides nonporous, one-dimensional linear coordination polymers based on a silver-crown ether-complex, the two-dimensional graphene-like metal-organic framework Cu_3hhtp_2 was further characterised.

In the first part of this thesis the linear coordination polymers $[\text{Ag}(\text{18K6})(\text{bipy})]\text{ClO}_4$ and $[\text{Ag}(\text{18K6})(\text{bipy})]\text{BF}_4$, which were developed in the group Behrens and which are based on a silver-crown ether-complex, are discussed. In addition to the optimization of the synthesis parameters with regard to high yields of polycrystalline powder samples, principle investigations on the pressure-dependend stability as well as the electrical conductivity were performed. Also, structural investigations on porphyrin-based linear coordination compounds and their precursor compounds were performed.

In the second part, the synthesis and characterisation of the two-dimensional Cu_3hhtp_2 -MOF (MOF: metal-organic framework) were carried out. Using a water-based synthesis with nearly quantitative yield, the particle morphology could be adjusted by the use of ammonia to obtain specifically nanorods to nanoplatelets. The latter particles have a thickness below 10 nm while their lateral extension is in the micrometer range. They exhibit a high BET-surface area and a good electrical conductivity. Also, the one-dimensional pores are orientated perpendicular to the particle surface and thus are very good accessible. So a high BET surface area and a good electrical conductivity can be achieved at the same time.

The Cu_3hhtp_2 -MOF with the special morphology presented here exhibits very good prerequisites for applications in sensors. Also, very stable suspensions of nanoplatelets can be obtained which can be used for further processing of the material. Films with different layer thickness on several substrates were accomplished by an automated spray-coating process. For this purpose, glass substrates and polycarbonate foils were mainly used, but the process was easily transferable to ITO- and FTO-coated glass, ITO-coated PET-foils and gold-coated silicon wafers. Even the structured deposition of this MOF on large scale areas is possible. Furthermore, the beneficial particle morphology leads to a very fast detection of low amounts of methanol in a carrier gas stream and a fast recovery. Such films are of interest for several applications.

Keywords: linear coordination polymers, metal-organic frameworks, modulated synthesis, sensors, electrical conductivity, spray-coating

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Peter Behrens bedanken, dass ich dieses sehr spannende Thema und viele weitere Aspekte innerhalb meiner gesamten Zeit in seinem Arbeitskreis kennenlernen und bearbeiten durfte.

Bei Prof. Dr. Nadja Bigall möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats und bei Prof. Dr. Franz Renz für Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Bei Prof. Dr. Michael Fröba, Dr. Felix Brieler und Sandra König von der Universität Hamburg möchte ich mich für die Anfertigung der Wassersorptionsmessungen bedanken.

Ebenso gilt ein großer Dank unseren Kooperationspartnern des Arbeitskreises von Prof. Rolf Haug aus dem Institut für Festkörperphysik der Leibniz Universität Hannover für die Charakterisierung einzelner Partikel mit Hilfe des AFMs. Ein besonderer Dank geht hierbei an Christopher Belke und Benedikt Brechtken.

Dem gesamten Arbeitskreis Behrens möchte ich für die vergangenen Jahre als Doktorand, Masterand, Bachelorand sowie als Hiwi bedanken, da neben der wissenschaftlichen Zusammenarbeit in einer sehr angenehmen Arbeitsatmosphäre auch abseits der Arbeit ein guter Zusammenhalt vorhanden war. Insbesondere möchte ich mich bei der ursprünglichen Besetzung des Labors 017 bedanken, da ich mit Sergej Springer, Fabian Leander Kempf, Jann Lippke und Alexandra Satalov stets in einer unglaublich positiven Arbeitsatmosphäre arbeiten konnte. Ebenso geht ein großer Dank an alle Mitglieder der MOF-Untergruppe des Arbeitskreises, die mir auch bei etwas längeren Präsentationen dieser Arbeit stets mit Rat und Tat zur Seite standen. Ganz ausdrücklich möchte ich mich bei Franziska Lübke, Dawid Warwas, Jann Lippke, Niklas Burbles und Hendrik Albert Schulze für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken.

Für unzählige Messungen am Konfokalmikroskop möchte ich mich bei Tim-Joshua Pinkvos bedanken. Ebenso gilt ein Dank an Alexander Mohmeyer, Mandy Jahns und Songül Noyun für die Anfertigung diverser Physisorptionsmessungen. Für die Messungen am REM des Instituts für Physikalischen Chemie möchte ich mich bei Hendrik Schulze und bei Dawid Warwas für die TEM Messungen bedanken. Ganz besonders möchte ich mich bei Marc Krey für die Anfertigung der TG/MS-Messungen und für die Unterstützung in jeglicher labortechnischen Hinsicht bedanken.

Ein großer Dank gilt ferner meinen Bacheloranten Kaan Menekse und Karen Hindricks, die viele Aspekte dieser Arbeit mit mir zusammen bearbeitet haben, wodurch überhaupt ein so umfangreiches Thema entstehen konnte.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern für die finanzielle und mentale Unterstützung während des gesamten Studiums bedanken. Ohne diesen Rückhalt wären die zurückliegenden Jahre nicht annähernd so gut verlaufen, wodurch diese diese Promotion erst möglich gemacht wurde.

Der größte Dank geht an Jeannine Thomas. Du hast mir in den letzten Jahren unglaublich viel Rückhalt gegeben und mich jederzeit unterstützt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Allgemeine Grundlagen	4
2.1	Metall-Organische Gerüstverbindungen (MOFs).....	4
2.2	Leitfähige Koordinationsverbindungen	7
2.2.1	Bänder-Theorie	8
2.2.2	Variable Range Hopping-Theorie.....	10
2.2.3	Methoden zur Bestimmung von Leitfähigkeiten.....	11
2.2.4	Ladungstransport durch den Raum.....	14
2.2.5	Ladungstransport entlang kovalenter Bindungen.....	17
2.2.6	Graphen-analoge MOFs	24
2.3	MOFs als Sensormaterialien.....	31
3	Analytische Methoden.....	35
3.1	Röntgen-Beugung.....	35
3.2	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.....	36
3.3	UV/Vis-Spektroskopie	37
3.4	Physisorption.....	37
3.5	TG/ TG-MS.....	38
3.6	Elektronenmikroskopie.....	38
3.7	Rasterkraftmikroskopie.....	39
3.8	Konfokalmikroskopie	40
3.9	Zeta-Potential	40
3.10	Impedanzspektroskopie	40
4	Experimenteller Teil	42
4.1	Eindimensionale Koordinationspolymere	42
4.1.1	Synthese von Vorläuferverbindungen.....	42
4.1.2	Synthese von [CoTPP(<i>bipy</i>)](Co _{0.1} ((H ₂) _{0.9} TPP)-Einkristallen.....	43
4.1.3	Synthese von [Ag(18K6)(<i>bipy</i>)]ClO ₄	44
4.1.4	Synthese von [Ag(<i>bipy</i>)]ClO ₄	44
4.1.5	Synthese von [Ag(18K6) <i>bipy</i>]BF ₄	44

4.1.6	Synthese von $[Ag(bipy)BF_4]$	45
4.2	Zweidimensionale MOFs mit unterschiedlicher Partikelmorphologie	46
4.2.1	Synthese von Partikeln mit Stäbchenmorphologie	46
4.2.2	Synthese von Partikeln mit Plättchenmorphologie.....	48
4.2.3	Simulation der Kristallstruktur des Cu_3hhtp_2	50
4.3	Dreidimensionale Zirkonium-MOFs für Sprühbeschichtungen.....	51
4.3.1	Synthese des Zr- <i>fum</i> -MOFs in Ethanol.....	51
4.3.2	Synthese von UiO-66-NH ₂ -Nanopartikeln	51
4.4	Präparation von MOF-Beschichtungen.....	53
4.4.1	Schleuderbeschichtung.....	53
4.4.2	Tauchbeschichtung	53
4.4.3	Tropfbeschichtung	54
4.4.4	Sprühbeschichtung.....	54
4.4.5	Heterogene Sprühbeschichtung.....	57
4.5	Leitfähigkeitsuntersuchungen und Sensoriktests.....	59
4.5.1	Leitfähigkeitsmessungen von gepressten Pulverproben.....	59
4.5.2	Sensormessungen von gepressten Pulverproben.....	60
4.5.3	Leitfähigkeitsmessungen von Beschichtungen	62
4.5.4	Sensormessungen mit beschichteten Glassubstraten.....	64
5	Ergebnisse und Diskussion	65
5.1	Eindimensionale Koordinationspolymere	65
5.1.1	Porphyrin-basierte LCPs.....	65
5.1.2	Silber-basierte LCPs.....	71
5.2	Cu_3hhtp_2 -MOF-Partikel mit unterschiedlicher Morphologie	76
5.2.1	Generelle Aspekte und Kristallstruktur	76
5.2.2	Partikel mit Stäbchenmorphologie	79
5.2.3	Partikel mit Plättchenmorphologie	90
5.2.4	Gegenüberstellung der Synthesen des Cu_3hhtp_2 -MOFs	112
5.3	MOF-Beschichtungen.....	115
5.3.1	Schleuderbeschichtung.....	116
5.3.2	Tauchbeschichtung	117

5.3.3	Tropfbeschichtung	120
5.3.4	Sprühbeschichtung.....	123
5.3.5	Automatisierte Sprühbeschichtungen	132
5.3.6	Heterogene Beschichtungen.....	157
5.3.7	Sensorikuntersuchungen	162
5.3.8	Vergleich der Beschichtungsmethoden.....	166
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	168
7	Literaturverzeichnis	173
8	Anhang.....	182
8.1	Röntgenographische Untersuchungen.....	182
8.2	Konfokalmikroskopische Aufnahmen.....	184
8.3	Fotografische Aufnahmen	187
8.4	Bindungswalenzsummen.....	188
8.5	Kristallstrukturdaten aus Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie.....	191
8.6	Veröffentlichungen	203
8.7	Lebenslauf	205

Abkürzungsverzeichnis

18K6	18-Krone-6
abs.	absolut
AFM	<i>engl.</i> : atomic force microscopy
BET	Brunauer, Emmet, Teller
<i>bht</i>	Benzenehexathiol
<i>bipy</i>	4,4'-Bipyridin
<i>btc</i>	1,3,5-Benzoltricarbonsäure, Trimesinsäure
<i>c</i>	Chinon
<i>cat²⁻</i>	Catecholat-Anion
<i>chxn</i>	1,2-Diaminocyclohexan
CNT	<i>engl.</i> : carbon nanotube
DABCO	Diazabicyclo[2.2.2]octan
DCNQI	N,N'-Dicyanobenzochinodiimin
dest.	destilliert
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMIT	Dimercapto-1,3-dithiol-2-thion
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>dobdc</i>	2,5-Dihydroxyterephthalsäure
<i>dsbdc</i>	2,5-Dimercaptoterephthalsäure
DSC	Dynamische Differenzkalometrie
<i>en</i>	Ethylendiamin
Äq.	Äquivalent
Et	Ethyl
FTO	<i>engl.</i> : fluorine doped tin oxide
Gew%	Gewichtsprozent
Gl	Gleichung
GO	Graphitoxid
H ₄ TTFTB	Tetrathiafulvalenttetrabenzoesäure

HER	<i>engl.</i> : hydrogen evolution reaction
<i>hhtp</i>	Hexahydroxytriphenylen
<i>hib</i>	Hexaiminobenzol
<i>hitp</i>	Hexaiminotriphenylen
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
<i>http</i>	Hexathiotriphenylen
IBU	<i>engl.</i> : inorganic building unit
ITO	<i>engl.</i> : indium tin oxide
IUPAC	<i>engl.</i> : International Union of Pure and Applied Chemistry
LNQE	Laboratorium für Nano- und Quantenengineering
Me	Methyl
MIL	<i>frz.</i> : Matériaux de l'Institut Lavoisier
MOF	<i>engl.</i> : metal-organic frameworks
MS	Massenspektrometrie
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NU	<i>engl.</i> : Northwestern University
ORR	<i>engl.</i> : oxygen reduction reaction
P3AT	Poly(3-alkyl)thiophen
P4P	Polyvinyl-4-pyridin
PA	Polyacetylen
PANI	Polyanilin
PC	Polycarbonat
PCA	<i>engl.</i> : principal component analysis
PCy	Phthalocyanin
<i>pd</i>	2,3-Pyrazindithiol
PEDOT	Polyethylenedioxythiophen
PET	Polyethylen
ppm	<i>engl.</i> : parts per million
PPP	Polyparaphenylen
PPS	Polyparaphenylen-sulfid

PPy	Polypyrrol
PSM	<i>engl.</i> : postsynthetic modification
PT	Polythiophen
PVP	Polyvinylpyrolidin
<i>py</i>	Pyridin
QCM	<i>engl.</i> : quartz crystal microbalance
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	<i>engl.</i> : revolutions per minute
SAW	<i>engl.</i> : surface acoustic wave
<i>sc⁻</i>	Semichinon-Anion
SURMOF	<i>engl.</i> : surface-mounted MOF oder <i>engl.</i> : surface grown MOF
TCNQ	Tetracyanochinodomethan
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TTF	Tetrathiafulvalen
UiO	<i>no.</i> : Universitetet i Oslo
UPS	Ultravioletphotoelektronenspektroskopie
VOC	<i>engl.</i> : volatile organic compound
VRH	<i>engl.</i> : variable range hopping theory
XPS	<i>engl.</i> : X-ray photoelectron spectroscopy

1 Einleitung

Seit mittlerweile über 20 Jahren sind die porösen Metall-Organischen Gerüstverbindungen (*engl.*: metal-organic frameworks, MOFs) ein intensiv beforschtes Gebiet der Klasse der Koordinationsverbindungen und haben sich zu einem eigenständigen Gebiet entwickelt.^[1,2] Besonders die sehr hohen BET-Oberflächen zusammen mit einer nahezu unbegrenzten strukturellen Flexibilität durch die Kombination verschiedener anorganischer und organischer Komponenten macht diese Verbindungsklasse potentiell für viele Anwendungen interessant.^[3-8] Naturgemäß treten die MOFs immer in starke Konkurrenz zu anderen porösen Materialien, insbesondere zu den Zeolithen und porösen Kohlenstoffen. Darüber hinaus sind für MOFs, aufgrund der höheren Flexibilität bezüglich ihrer Eigenschaften, Anwendungsgebiete zugänglich, die mit Zeolithen oder Kohlenstoffen nicht realisierbar sind. Allerdings leiden viele der MOFs bisweilen unter einer reduzierten thermischen sowie chemischen Stabilität, sodass Zeolithe und Kohlenstoffe für industrielle Maßstäbe weiterhin die Materialien der Wahl für viele Anwendungen darstellen.^[9,10] Ein großer Teil der aktuellen Forschung konzentriert sich deshalb auf die Suche nach sehr stabilen MOFs. Hierbei sind insbesondere die Zirkonium-basierten MOFs zu nennen. Bei der Beurteilung der Materialien werden häufig die vergleichsweise drastischen Bedingungen bei der Gasspeicherung (hohe Drücke), der heterogenen Katalyse (hohe Temperaturen) und homogenen Katalyse (stark saure oder basische Bedingungen) berücksichtigt, wobei die etablierten Materialien unter diesen Bedingungen sehr gute Eigenschaften aufweisen und auch hinsichtlich der Herstellungskosten den MOFs zurzeit noch überlegen sind. Gegenüber CNTs (*engl.*: carbon nanotubes), Fullerenen und anderen neuen Kohlenstoff-Materialien haben die MOFs allerdings den Vorteil, ohne vollständig neue Anlagen in einem industriellem Maßstab hergestellt werden zu können. Bereits vorhandene Infrastruktur, zum Beispiel aus dem Bereich der Zeolith-Synthesen, könnten übernommen oder müssten nur leicht modifiziert werden.^[7] Ein ganz besonderer Vorteil der MOFs gegenüber vielen anderen Materialien ist allerdings die hohe Anpassungsfähigkeit der Partikelmorphologie. Hierbei hat sich vor allem die Beeinflussung des Kristallwachstums durch sogenannte Modulatoren als sehr mächtiges Werkzeug in der Synthese vieler MOFs herausgestellt. Bei einer solchen modulierten Synthese werden die koordinierenden Eigenschaften nicht-verbrückender Moleküle ausgenutzt, um die Kristallisationsgeschwindigkeit des MOFs zu verringern. Durch die Anpassung der Reaktionsbedingungen ist es auf diese Weise möglich, die Partikelmorphologie gezielt einzustellen^[11,12] und an die jeweilige Anwendung anzupassen. Des Weiteren kann der Einsatz von Modulatoren bei einigen MOFs die Bildung einer kristallinen Phase überhaupt erst

ermöglichen.^[13–15] Ebenso können thermodynamisch nicht bevorzugte Phasen eines MOFs in einigen Beispielen durch diesen Ansatz zugänglich gemacht werden.^[16–18] Aufgrund der Vielseitigkeit der MOFs besteht auch die Möglichkeit neue Anwendungsgebiete für diese Materialklasse zu erschließen. Neben der Verwendung von MOFs als Molekularsiebe,^[19–21] durch Sonnenlicht regenerierbare Wasserspeicher^[22] oder als Aktivmaterialien in Solarzellen^[23] wurden in den letzten Jahren auch einige MOFs mit einer nutzbaren elektrischen Leitfähigkeit gefunden.^[24,25] Aufgrund der gleichzeitig sehr geringen thermischen Leitfähigkeit werden daher einige MOFs im Bereich der Thermoelektrik untersucht.^[26] Ebenso ist, basierend auf den hohen spezifischen Oberflächen, die Verwendung als Superkondensator^[27] sowie als Sensormaterial^[5,28] denkbar. In diesen Bereichen haben sich die in dieser Arbeit behandelten Graphen-analogen MOFs mit einer zweidimensionalen Schichtstruktur als sehr vielversprechende Materialklasse herausgestellt, da diese sowohl hohe Oberflächen als auch gute elektrische Leitfähigkeiten aufweisen können. Diese kombinierten Eigenschaften sind besonders interessant, da sie in herkömmlichen Materialien häufig nicht miteinander zu vereinbaren sind. Im Allgemeinen sind Zeolithe^[29] und die meisten MOFs^[30] als Isolatoren anzusehen. Große Porenvolumina hochporöser MOFs^[31] sind sehr schädlich für einen effektiven Ladungstransport, da dieser nicht über die großen Distanzen der Poren erfolgen kann und die Transportwege nur entlang des Gerüsts verlaufen können. Andererseits sind viele organische Polymere^[32–34] und Koordinationspolymere^[35–39] mit sehr hohen elektrischen Leitfähigkeiten bekannt. Diese Materialien sind allerdings dicht gepackt und können so einen effektiven Ladungstransport gewährleisten. Die Kombination einer guten elektrischen Leitfähigkeit mit einer ausreichend hohen Porosität ist also eine sehr ungewöhnliche Materialeigenschaft, die für diverse Anwendungen von Interesse ist. Des Weiteren sind MOFs einer höheren Modifizierung besser zugänglich als vergleichbare poröse Kohlenstoffmaterialien.^[40–42]

Ziel dieser Arbeit ist neben der Synthese elektrisch leitfähiger Koordinationspolymere auch die Kontrolle der Partikelmorphologie dieser Verbindungen. Dazu sollen die elektrischen Eigenschaften der im Arbeitskreis Behrens entwickelten eindimensionalen Koordinationspolymere auf Basis eines Silber-Kronenether-Komplexes^[43,44] charakterisiert und die Verbindungsklasse durch Porphyrin-basierte lineare Koordinationspolymere erweitert werden. Aufbauend auf diesen Arbeiten erfolgen modellhafte Untersuchungen zur Synthese Graphen-analoger zweidimensionaler MOFs am Beispiel des Cu_3hhtp_2 . Hierbei liegt ein Hauptaugenmerk in der generellen Optimierung der in der Literatur beschriebenen Syntheseroute, da diese nur sehr geringe Ausbeuten liefert.^[45] Zusätzlich wurde die Beeinflussung der Partikelmorphologie mit Hilfe des Modulatoransatzes studiert. Die erhaltenen

Plättchen versprechen vorteilhafte, geordnete Strukturen bei der Abscheidung der Cu_3hhtp_2 -Partikel in dünnen Filmen, wodurch optimale Partikel-Partikel-Wechselwirkungen erzielt werden sollten. Neben verbesserten Hafteigenschaften sollte dadurch auch ein optimaler Ladungstransport realisiert werden. Zusätzlich ermöglicht sowohl die optimierte Plättchenmorphologie als auch die Anordnung der Partikel in den Filme eine verbesserte Zugänglichkeit des Porensystems. Damit einhergehend kann eine schnellere Physisorptionskinetik ermöglicht werden, die für effektive Sensoranwendungen genutzt werden kann.

2 Allgemeine Grundlagen

In diesem Abschnitt wird die Verbindungsklasse der Koordinationsverbindungen sowohl im Allgemeinen als auch im Hinblick auf ihre elektrischen Eigenschaften behandelt. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf den zweidimensionalen Graphenanalogen Metall-Organischen Gerüstverbindungen, deren Synthese und Charakterisierung in dieser Arbeit durchgeführt wurde. Abschließend wird auf die potentielle Verwendung dieser Verbindungen als Sensormaterial eingegangen.

2.1 Metall-Organische Gerüstverbindungen (MOFs)

In den letzten Jahren wurde das Forschungsfeld der Metall-Organischen Gerüstverbindungen (*engl.*: metal-organic frameworks, MOFs) zu einem sehr großen und wichtigen Bereich der Materialforschung. Seit der ersten Beschreibung der Struktur des MOF-5^[1,2] durch Yaghi und Mitarbeiter wurde diese spezielle Gruppe an Koordinationsverbindungen immer größer und populärer. Im Allgemeinen sind diese Materialien aus anorganischen Metallkationen oder Metallclustern (*engl.*: inorganic building unit, IBU) aufgebaut, die durch organische Moleküle mit mindestens zwei funktionellen Gruppen miteinander verbunden sind. Aufgrund dieser verbrückenden Funktion der organischen Komponente werden diese Moleküle als Linker bezeichnet. Nach Definition der IUPAC^[46] besitzen MOFs, im Gegensatz zu konventionellen Koordinationspolymeren oder Koordinationsnetzwerken, eine offene zwei- oder dreidimensionale Kristallstruktur mit Poren, wodurch Materialien mit sehr großen inneren Oberflächen und definierten Porenweiten erhalten werden können.^[47] Durch die Kombination verschiedener IBUs mit unterschiedlichen Linkermolekülen ist eine sehr große Vielfalt bezüglich der zugänglichen Strukturen und Eigenschaften dieser Materialien möglich. In Abbildung 2.1 ist diese Variabilität am Beispiel der linearen Terephthalsäure als Linkermolekül gezeigt, welche im MIL-47^[48] bzw. MIL-53^[49] (*frz.*: Matériaux de l'Institut Lavoisier), MOF-5^[1,2], UiO-66^[50] (*no.*: Universitetet i Oslo) und MIL-100^[51] vorliegt. Aufgrund der verschiedenen koordinativen Eigenschaften der jeweiligen Metallkationen, werden IBUs mit unterschiedlichen Geometrien^[52] erhalten, wodurch mit dem gleichen linearen Linkermolekül zum Teil stark verschiedene Netzwerke generiert werden. Gleichzeitig ist es einigen Metallkationen möglich, mehr als eine IBU zu bilden, wodurch mit einer Metall-Linker-Kombination durch geeignete Reaktionsbedingungen auch mehrere MOF-Strukturen möglich sind.

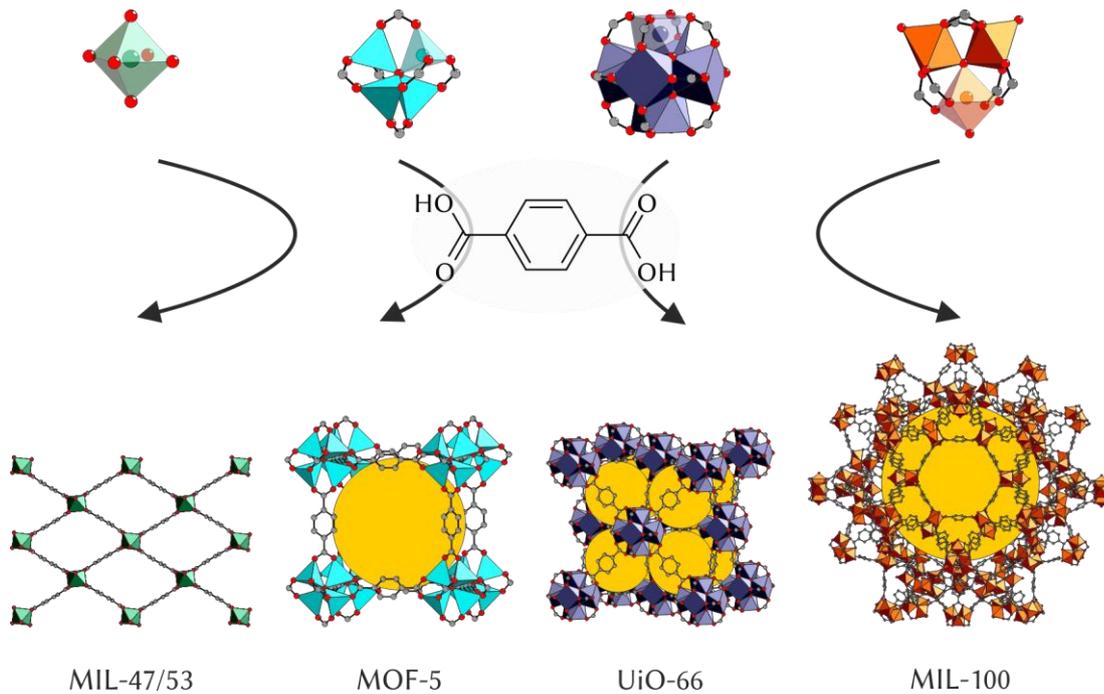


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung zur Strukturvielfalt von MOFs. Durch unterschiedlich koordinierte Metallkationen sind unter Verwendung des gleichen Linkermoleküls (hier: Terephthalsäure) verschiedene Netzwerke zugänglich, wobei die Variabilität des Metallkations durchaus mehrere Metallcluster und damit mehrere Netzwerke ermöglichen kann.

Ebenso ist es möglich bei gleichbleibendem Metallkation über die Länge der Linkermoleküle die Porengröße und das Porenvolumen einzustellen. Bei einer solchen isoretikulären Reihe bleibt die prinzipielle Struktur des MOFs erhalten, während die Porengröße im Bereich von < 1 nm bis etwa 10 nm variiert werden kann.^[53,54] Durch Linkermoleküle mit mehr als zwei koordinierenden Gruppen und der damit einhergehenden Abweichung von einer linearen Verbrückungsgeometrie sind wiederum neue Netzwerke zugänglich, wodurch die Anzahl möglicher MOFs nahezu beliebig groß ist. Durch diese breite strukturelle Varianz lassen sich die Eigenschaften von MOFs prinzipiell gut einstellen. Zusätzlich ist es möglich, durch Modifizierungen nach der Synthese (*engl.*: post synthetic modification, PSM^[55,56]), den jeweiligen MOF im Hinblick auf eine gewünschte Anwendung weitestgehend maßzuschneidern. Diese Modifizierung kann dabei sowohl am anorganischen als auch am organischen Teil des Gitters stattfinden. Limitierend ist dabei allerdings, dass einige dieser Materialien nicht sehr stabil sind. Neben der thermischen ist häufig auch die chemische Stabilität vieler MOFs eher gering, wodurch die potentiellen Anwendungsfelder ebenfalls limitiert werden. Dennoch werden MOFs aufgrund ihrer hohen Porosität in der Gasspeicherung und Gasseparation getestet. Aber auch die Verwendung als Katalysatormaterial wird häufig diskutiert. Neben diesen drei großen Anwendungsgebieten werden MOFs aber auch für den Einsatz in der Medizin

als Drug Delivery-Systeme, sowie als Sensormaterial diskutiert.^[4,5,8,25,57,58] Auf letzterem wird ein Schwerpunkt in dieser Arbeit liegen.

2.2 Leitfähige Koordinationsverbindungen

Die elektrische Leitfähigkeit in rein anorganischen sowie organischen Materialien ist sehr gut erforscht und verstanden. Im Gegensatz dazu sind Hybridmaterialien aus organischen und anorganischen Bestandteilen ein vergleichsweise neues und stetig wachsendes Forschungsfeld. Generell ist die Leitfähigkeit σ abhängig von der Dichte n und Mobilität μ der Ladungsträger. Diese werden als Elektronen e und Löcher h bezeichnet. Während Elektronen eine negative Ladung tragen, verhalten sich Löcher, welche unbesetzte Energiezustände darstellen, als hätten sie eine positive Ladung. Daraus ergibt sich mit der Elementarladung e die elektrische Leitfähigkeit zu (Gl. 1):^[59]

$$\sigma = e(\mu_e \cdot n_e + \mu_h \cdot n_h) \quad (1)$$

Eine hohe elektrische Leitfähigkeit kann demnach nur durch schwach gebundene Ladungsträger erreicht werden. In metallischen Leitern können das beispielsweise freie Elektronen im Leitungsband sein. Im Gegensatz dazu werden die Ladungsträger bei Halbleitern entweder durch physikalische Prozesse erzeugt, indem Elektronen durch Wärme oder Licht in das Leitungsband angeregt werden, oder durch chemische Reaktionen, die entsprechend der Oxidation bzw. Reduktion Löcher im Valenzband oder Elektronen im Leitungsband erzeugen. Für eine thermische Anregung kann die Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie E_a und der Temperatur T mit einem exponentiellen Verlauf in Form einer Arrhenius-Gleichung beschrieben werden (Gl. 2):^[24]

$$n = n_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{k \cdot T}\right)} \quad (2)$$

Dabei sind n_0 ein Vorfaktor und k die Boltzmann-Konstante. In Koordinationsverbindungen sind sowohl die Metallkationen als auch die Linkermoleküle mögliche Quellen freier Ladungsträger. So kann beispielsweise das ungepaarte Elektron eines quadratisch-planar koordinierten Kupfer-(II)-Kations mit d^9 -Konfiguration als solches angesehen werden. Ebenso können redoxaktive Linker oder Linker mit stabilen Radikalen für einen Ladungstransport zwischen den Metallzentren sorgen.^[24]

Die Effektivität des Ladungsträgertransports innerhalb eines Materials wird durch die Ladungsträgermobilität wiedergegeben. Für deren Beschreibung werden im Allgemeinen zwei verschiedene Theorien herangezogen, die als „(variable range) hopping theory“^[60] (kurz: VRH) bzw. als Bänder-Theorie^[61,62] bezeichnet werden. Wenngleich die Ursprünge der Ansätze aus unterschiedlichen Bereichen kommen, erfordern beide Theorien gleichermaßen einen guten räumlichen sowie energetischen Überlapp von Orbitalen geeigneter Geometrien. Gleichzeitig gilt: je besser der Überlapp ist, desto besser ist auch der Ladungsträgertransport.^[24,63]

2.2.1 Bänder-Theorie

Die Bänder-Theorie wird allgemein dafür verwendet, um die Bindungen in Festkörpern zu beschreiben.^[62] Hierbei wird die Linearkombination von Atomorbitalen auf die Atome des Festkörpers übertragen. Im Gegensatz zu Molekülen, bei denen Molekülorbitale mit diskreten Energieniveaus erhalten werden, wird bei einem Festkörper ein Bereich erlaubter Energiezustände bzw. ein Energieband erhalten, wobei die energetisch tiefer liegenden Niveaus zuerst besetzt werden. Das am absoluten Nullpunkt am höchsten besetzte Niveau wird dabei als Fermi-Niveau bezeichnet. Durch thermische Anregung ist es den Elektronen jedoch prinzipiell möglich höhere Energieniveaus zu besetzen. Aufgrund der hohen Koordinationszahl in vielen Metallen, besteht ein hoher Grad an Überlappung der Atomorbitale. Daraus resultieren sehr breite Bänder bzw. ein kontinuierliches Band. Dieses ist bei Metallen nur zum Teil durch Elektronen gefüllt, weshalb die Elektronen relativ leicht auf höher liegende Niveaus innerhalb des Bandes angeregt werden können. Daher wird in diesem Modell von vollständig delokalisierten Elektronen bzw. von einem Elektronengas ausgegangen. In diesen Niveaus können sich die Elektronen frei im Kristall bewegen, wodurch der elektrische Ladungstransport erklärt werden kann. Je schlechter der Überlapp der Atomorbitale ist, desto schmaler und diskreter werden die resultierenden Bänder.^[62] Eine genauere Darstellung der Bandstruktur liefert die quantenmechanische Beschreibung. Durch die Übertragung des „Teilchen im Kasten“-Modells, wobei die Metalle als Kasten angesehen und nur die Valenzelektronen als bewegliche Ladungen betrachtet werden, können Zustandsdichten für die Orbitale bzw. Bänder berechnet werden. Die Zustandsdichte variiert von Band zu Band und kann mit Hilfe dieser Beschreibung sehr gut wiedergegeben werden. Auch die Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit ist mit diesem Modell möglich. Der Impuls k (bzw. Wellenvektor) des Elektrons beschreibt dabei die Richtung und die Größe des Orbitals, wobei in einem Band viele Orbitale mit dem gleichen Impuls (und damit mit der gleichen Energie) existieren. Allerdings unterscheiden sie sich durch die Richtung, weshalb diese mit k_x , k_y und k_z bezeichnet werden. Ohne ein angelegtes elektrisches Feld sind alle Richtungen gleich wahrscheinlich und alle Elektronen bewegen sich in den Metallen gleichmäßig in alle Richtungen. Durch anlegen einer Spannung wird im Inneren des Festkörpers ein elektrisches Feld erzeugt, wodurch die Elektronen mit Bewegungskomponente in Feldrichtung beschleunigt und Elektronen mit entgegengesetzter Bewegungskomponente gebremst werden. Die Elektronen können jedoch nur beschleunigt werden, wenn freie Niveaus im Band vorhanden sind, weshalb nur Festkörper mit teilweise gefüllten Bändern gute elektrische Leiter darstellen. Da für den Übergang in ein höher liegendes Niveau nur Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus in der

Lage sind, hängt daher die elektrische Leitfähigkeit direkt mit der Zustandsdichte im Bereich des Fermi-Niveaus zusammen.^[62]

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen wird in der Bänder-Theorie durch die Streuung der Leitungselektronen erklärt. Diese Streuung erfolgt an den Atomrümpfen realer Kristalle an Gitterfehlern (Fremdatome, Fehlorderungen und Korngrenzen). Gleichzeitig verringert wird die elektrische Leitfähigkeit auch durch die thermische Schwingung der Atomrümpfe reduziert. Diese Schwingungen treten aufgrund der Kopplung der Gitterbausteine als stehende, gequantelte Wellen auf und werden als Phononen bezeichnet. Werden Elektronen an diesen Phononen gestreut, verlieren die Elektronen Energie an die Phononen, wodurch die Leitfähigkeit reduziert und gleichzeitig die Schwingungsenergie erhöht wird. Diese wird anschließend in Wärmeenergie umgesetzt und das Metall erhitzt sich.^[62] Generell erfolgt die Beschreibung der Ladungsträgermobilität in der Bänder-Theorie in Abhängigkeit von der effektiven Masse m^* sowie der Frequenz von Streuvorgängen der Ladungsträger (Gl. 3):

$$\mu = \frac{e \cdot \tau}{m^*} \quad (3)$$

Hierbei ist τ die durchschnittliche Zeit zwischen zwei Streuvorgängen.^[24]

Die Bänder-Theorie kann auch auf anorganische Halbleiter angewendet werden. Die niedrigere Koordinationszahl resultiert in einem schlechteren Überlapp der Atomorbitale. Dadurch werden diskretere Bänder erhalten, die nicht überlappen und mit bindenen und nichtbindenen Orbitalen der Molekülorbitale verglichen werden können. Das tiefer liegende Band wird als Valenzband und das höher liegende Band als Leitungsband bezeichnet. Im Falle von Silicium und Germanium besetzen die Valenzelektronen ausschließlich die Niveaus im Valenzband vollständig und das Leitungsband bleibt unbesetzt. Wie zuvor beschrieben, ist für eine solche Besetzung keine elektrische Leitfähigkeit zu erwarten. Die energetische Differenz zwischen Valenz- und Leitungsband wird als Bandlücke bezeichnet und ist charakteristisch für den jeweiligen Halbleiter. Die Anregung der Elektronen im Valenzband in ein höher liegendes Niveau wird um so schwieriger je größer die Bandlücke ist. Die Anregung der Elektronen kann allerdings durch thermische Energie erfolgen. Hierbei nimmt die Anzahl der Elektronen, die in der Lage sind die Bandlücke zu überbrücken, exponentiell mit der Temperatur zu. Daraus resultieren teilweise gefüllte Bänder und nach dem o.g. Prinzip ist dadurch eine elektrische Leitfähigkeit möglich. Dadurch ist die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit von Halbleitern bei erhöhter Temperatur zu erklären. Für die Anregung in das Leitungsband kann neben thermischer Energie auch Licht verwendet werden. Befindet sich die Größe der Bandlücke im Bereich des sichtbaren Lichtes, wird bei solchen Materialien von Photohalbleitern gesprochen.^[62]

Ebenso kann die elektrische Leitfähigkeit eines Halbleiters durch das Hinzufügen (Dotierung) eines Fremdatoms in das Kristallgitter beeinflusst werden. Erfolgt die Dotierung durch ein Element mit weniger Valenzelektronen, treten zusätzliche Energieniveaus knapp über dem Valenzband auf. Diese werden auch als Akzeptorniveaus bezeichnet. Die Fremdatome nehmen sehr leicht Elektronen aus dem Valenzband auf und hinterlassen in diesem eine Elektronenlücke bzw. Loch. Dadurch wird die Bewegung der Elektronen am oberen Teil des Valenzbandes ermöglicht und der Ladungstransport wird ermöglicht. Ein solcher Halbleiter wird auch als *p*-Halbleiter bezeichnet. Erfolgt die Dotierung durch ein Fremdatom mit mehr Valenzelektronen, besetzen die überschüssigen Elektronen zusätzliche Niveaus, die sich knapp unter dem Leitungsband befinden. Die, im Vergleich zur Bandlücke des Halbleiters, geringe Energiedifferenz wird als Donatorniveau bezeichnet und ist bereits bei Zimmertemperatur für diese Elektronen überwindbar. Ein solcher Halbleiter wird als *n*-Halbleiter bezeichnet.^[62]

Die Bänder-Theorie kann auch bei der Beschreibung der Ladungsträgermobilität in organischen Halbleitern verwendet werden. Als Grundvoraussetzungen müssen diese Verbindungen π -Elektronen besitzen, welche, z.B. in einer Kette von konjugierten Doppelbindungen, über das gesamte Molekül delokalisiert sind. Bei sehr langen und idealen Ketten kann sich dann ein Band von π -Elektronen ausbilden, welches weitestgehend analog zu den o.g. Beschreibungen behandelt werden kann.^[62] Im Allgemeinen wird die Bänder-Theorie bei der Beschreibung von Materialien mit höheren elektrischen Leitfähigkeiten verwendet.

2.2.2 Variable Range Hopping-Theorie

Bei der VRH wird davon ausgegangen, dass sich Löcher und Elektronen auf lokalisierten und diskreten Energieniveaus befinden. Diese können zwischen benachbarten Niveaus springen, wobei die Wahrscheinlichkeit P eines Sprungs abhängig ist von der absoluten Temperatur T , der räumlichen Distanz R und dem Energieunterschied E der Energieniveaus (Gl. 4):^[60]

$$P = e^{-\alpha \cdot R - \left(\frac{E}{k \cdot T}\right)} \quad (4)$$

Dabei ist α eine Konstante, welche abhängig ist von der Natur der Energiezustände. Aus Gleichung 3 kann entnommen werden, dass die Ladungsträgermobilität stark temperaturabhängig ist. Dabei ist die Leitfähigkeit proportional zu $\exp[-(T_0/T)^n]$, wobei der Exponent je nach dem verwendeten Modell zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$ variiert.^[60,64,65] Ebenso ist bei dieser Theorie die Ladungsträgermobilität in nach dem Prinzip von Poole-Frenkel-Effekt in geringem Maße abhängig vom elektrischen Feld.^[61,63,66] Anwendung findet die VRH häufig bei organischen Halbleitern^[63] sowie

anorganischen amorphen Materialien^[60] und Halbleitern^[64,65] mit nur geringer elektrischer Leitfähigkeit.

Modelle, basierend auf der *hopping*-Theorie, können dabei experimentelle Mobilitäten von etwa $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sehr gut voraussagen. Bei höheren Mobilitäten werden systematische Abweichungen von Theorie und Experiment beobachtet. Im Gegensatz dazu beschreibt die Bänder-Theorie Materialien mit Mobilitäten mit mehr als $50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sehr gut. Bei geringeren Mobilitäten ist auch hier eine systematische Abweichung zu beobachten und die Übergänge sind fließend.^[67] Eine einheitliche Theorie, besonders in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit und Ladungstransport in Hybridmaterialien wie metallorganischer Koordinationsverbindungen und MOFs ist bisher nicht vorhanden, wäre aber zwingend notwendig, um den Ladungstransport für diese Materialien vollständig beschreiben zu können.^[24,68] Dennoch existieren mehrere experimentelle Ansätze, eine elektrische Leitfähigkeit in Koordinationsverbindungen einzubringen und den Ladungstransport zu beschreiben.

2.2.3 Methoden zur Bestimmung von Leitfähigkeiten

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit eines Materials erfolgt durch die Messung des elektrischen Widerstandes R nach dem Ohm'schen Gesetz (Gl. 5) durch Anlegen eines Stromes I und Messung der Spannung U .^[24,35,69]

$$R = \frac{U}{I} \quad (5)$$

Dieser Messwert ist abhängig von der Probengeometrie, weshalb als Materialwerte der spezifische Widerstand ρ angegeben wird (Gl. 6):

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (6)$$

Hierbei ist A die Querschnittsfläche und l die Dicke der Probe. Die elektrische Leitfähigkeit σ entspricht dem Kehrwert des spezifischen Widerstandes und wird meist in der Einheit S cm^{-1} (oder $(\Omega \text{ cm})^{-1}$) angegeben. Für den Vergleich und die Beurteilung von elektrisch leitfähigen Materialien ist es allerdings erforderlich, die verwendete Messmethode zu kennen. An dieser Stelle sollen nur die theoretischen Grundlagen der jeweiligen Methoden behandelt werden. Experimentelle Aspekte werden in Abschnitt 4.5 genauer betrachtet. Generell wird zwischen 2-Punkt- und 4-Punkt-Methoden unterschieden. Eine schematische Darstellung aller im Folgenden behandelten Methoden ist in Abbildung 2.2 gezeigt.^[24,35]

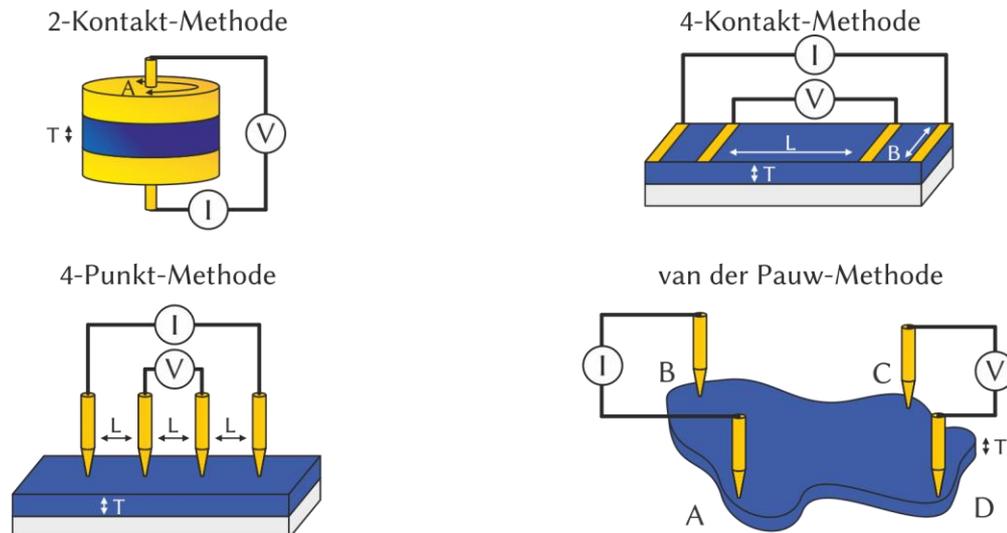


Abbildung 2.2: Schematische Darstellungen der vier verschiedenen Messmethoden mit den wichtigsten Kenngrößen, um eine Bestimmung des spezifischen Widerstandes bzw. der Leitfähigkeit zu ermöglichen. Bei der van der Pauw-Methode ist zur besseren Übersicht nur eine von zwei Messarten dargestellt. Darstellungen reproduziert und modifiziert nach ^[24].

Bei der 2-Punkt-Methode wird die Summe der elektrischen Widerstände von Probe, Zuleitungen und Kontakten gemessen. Der Widerstand der Probe muss entsprechend um ein Vielfaches höher sein als die restlichen Anteile, um verlässliche Messwerte für das Material zu erhalten. Im Gegensatz dazu wird bei den 4-Punkt-Methoden der Widerstand von Leitungen und Kontakten eliminiert, wodurch genauere und materialspezifische Messwerte erreicht werden. Die Wahl der Messmethode ist neben der elektrischen Leitfähigkeit des Materials auch von der Beschaffenheit der Probe abhängig. Typischerweise liegen die Proben entweder als gepresste Tabletten, dünne Filme oder Einkristalle vor, wobei ein perfekter Einkristall die höchste Leitfähigkeit zeigt. Tabletten und Filme des gleichen Materials haben aufgrund von Partikel-Partikel-Kontakten sowie Korngrenzen zum Teil deutlich höhere Widerstände. Generell kann gesagt werden, dass je höher der polykristalline Charakter einer Probe ist, desto stärker weicht der Messwert vom spezifischen Widerstand des Materials ab.^[24] Dementsprechend kann mit Hilfe der gemessenen Leitfähigkeit eines Films eine Aussage über die Qualität der Beschichtung getroffen werden, wenn die weiteren Messbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Messmethode, usw.) konstant gehalten werden. Ebenso ist bei Tabletten hochohmiger Materialien ist allerdings die 2-Punkt-Methode ausreichend, um die Leitfähigkeit der Probe zu beschreiben. Sie ist außerdem apparativ vergleichsweise einfach und schnell zu realisieren. Für gut leitfähige Tabletten,

dünne Schichten und Einkristalle ist jedoch eine 4-Punkt-Methode erforderlich. Hierbei wird meist zwischen 4-Kontakt-, 4-Punkt- und van der Pauw-Methode unterschieden. Gemeinsam haben alle drei Varianten, dass zwischen zwei Messkontakten ein Strom angelegt wird und zwischen den beiden weiteren Kontakten die Spannung gemessen wird, wodurch die Widerstände von Zuleitungen und Kontakten eliminiert werden und einzig der materialspezifische Widerstand ermittelt wird. Der Unterschied zwischen den drei Methoden ist hauptsächlich in der Anordnung sowie der Art der Messkontakte gegeben. Bei der 4-Kontakt-Methode werden lineare Kontakte auf der Probe in einer Reihe angebracht. Zwischen den beiden äußeren Kontakten erfolgt die Einprägung des Stromes und zwischen den beiden mittleren Kontakten wird die Spannung gemessen. Für die Bestimmung der Leitfähigkeit werden der Abstand zwischen diesen beiden Kontakten sowie die Länge der Kontakte auf der Probe und die Probendicke berücksichtigt. Im Gegensatz dazu werden bei der 4-Punkt- und der van der Pauw-Methode punktförmige Kontakte mit möglichst geringer Ausdehnung verwendet. Die Messspitzen befinden sich bei der 4-Punkt-Methode in einer linearen Anordnung auf der Probe, wobei der Abstand zwischen den Kontakten gleich ist. Unter idealen Bedingungen und Berücksichtigung eines Geometrie-Korrekturfaktors ist der spezifische Widerstand nur abhängig von der Dicke t der Probe des gemessenen Widerstandes (Gl. 7):

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot t \cdot R \quad (7)$$

Der Korrekturfaktor berücksichtigt neben Temperatur, Dicke, Durchmesser und Symmetrie der Probe auch den Abstand der Messspitzen zum Rand der Probe. Am Rand eines Films muss der Faktor entsprechend angepasst werden. Gleiches gilt, wenn die Schichtdicke eines Films ähnlich groß ist wie der Abstand zwischen den Messspitzen. Aus diesen Gründen ist diese Methode nur bei dünnen Filmen mit vergleichsweise großen Flächen ohne Einschränkungen gut einsetzbar. Je kleiner die zu messende Probe ist, desto schwieriger wird es, diese Messgeometrie experimentell zu realisieren.^[69] In diesem Fall wird häufig die van der Pauw-Methode eingesetzt. Vorteil dieser Methode ist, dass die Probengeometrie prinzipiell nicht berücksichtigt werden muss und die Messspitzen an der Peripherie der Probe angebracht werden. Die Einprägung des Stroms erfolgt an zwei benachbarten Kontakten (A und B) und die Messung der Spannung entsprechend zwischen den beiden übrigen Kontakten (C und D). Anschließend erfolgt eine zweite Messung nach zyklischer Vertauschung der Kontakte (Strom zwischen B und C, Spannung zwischen A und D). Aus dem Mittelwert der Widerstände beider Messungen und unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors F ergibt sich aus Gl. 7 die van der Pauw-Gleichung (Gl. 8):

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot t \cdot \frac{R_1 + R_2}{2} \cdot F \quad (8)$$

F ist eine halb logarithmische Funktion und berücksichtigt hierbei das Verhältnis von R_1 und R_2 . Bei symmetrischen Proben, wie einem Kreis oder einem Quadrat, ist $F = 1$, wodurch Gleichung 8 der Gleichung 7 entspricht.^[69] Für andere Verhältnisse kann der Korrekturfaktor Tabellenwerken entnommen werden.^[70]

Wie den Gleichungen 2 und 3 entnommen werden kann, ist für die elektrische Leitfähigkeit eine Temperaturabhängigkeit gegeben und kann für Halbleitermaterialien mit der Aktivierungsenergie E_a beschrieben werden. Diese werden durch die Anpassung der Messwerte an eine Arrhenius-Gleichung (Gl. 9) ermittelt:^[35,69,71]

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{k \cdot T}} \quad (9)$$

σ_0 ist hierbei ein Vorfaktor. Mit Hilfe von E_a kann außerdem die fundamentale Bandlücke E_g eines Halbleiters abgeleitet werden (Gl.10):

$$E_g = 2 \cdot E_a \quad (10)$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass sich die auf diese Weise ermittelte fundamentale Bandlücke von der optischen Bandlücke unterscheidet.^[72]

2.2.4 Ladungstransport durch den Raum

Dieser Ansatz ist abgeleitet von meist organischen Leitern oder Halbleitern und wird auch als „durch den Raum“-Ansatz^[24,73] (*engl.*: through-space) bezeichnet. Als Beispiel für diesen Mechanismus soll hier ein Material mit der Kombination des Elektronen-Donors Tetrathiafulvalen (*kurz*: TTF)^[74] und dem Elektronen-Akzeptor Tetracyanochinodimethan (*kurz*: TCNQ)^[75] dienen, welches sehr hohe Leitfähigkeiten erreichen kann. Diese Moleküle können als Radikalkation bzw. Radikalanion vorliegen, welche als schwach gebundene Ladungsträger für den Ladungstransport dienen. Die Kristallstruktur dieses Materials ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Es wird deutlich, dass der Ladungstransport erfolgt, ohne dass eine kovalente Bindung zwischen den beiden Molekülen besteht.^[39] Der Ladungstransport wird folglich zwischen den gegeneinander verkippten Molekülen ermöglicht. Unterhalb von 60 K ist dieses Material aufgrund von Peierls-Verzerrungen ein Halbleiter. Oberhalb dieser Temperatur kann bei diesem Material von einer metallischen Leitfähigkeit gesprochen werden mit einer maximalen Leitfähigkeit von $1.5 \cdot 10^4 \text{ S cm}^{-1}$, dieser Wert betrifft damit die Leitfähigkeiten der einzelnen Moleküle um mehrere Größenordnungen.^[71] Bei Raumtemperatur ist die Leitfähigkeit mit 410 S cm^{-1} ^[76] geringer, aber immer noch sehr hoch für ein rein organisches Material. Zusätzlich kann eine Anisotropie des Ladungstransports beobachtet werden. Parallel zu der kristallografischen b -Achse und damit entlang der Stapelung der Moleküle ist die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur um einen Faktor von etwa 160 ^[38] größer als senkrecht dazu entlang der a - und c -Achsen.

Bei etwa 60 K ist dieser Effekt noch stärker ausgeprägt mit einem Faktor von nahezu 6000.

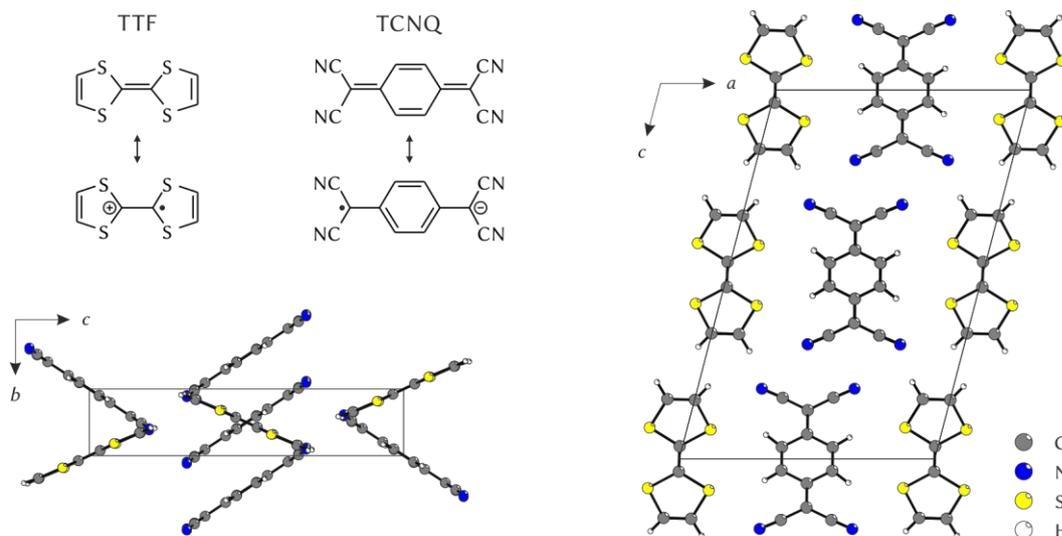


Abbildung 2.3: Valenzstrichformel von TTF und TCNQ sowie Ausschnitte aus der Kristallstruktur des (TTF)(TCNQ)-Materials.^[39]

Auf eine analoge Weise kann der Ladungstransport über nicht-kovalente Wechselwirkungen in Koordinationsverbindungen erfolgen. Durch die Kombination von TTF mit den Nickel- und Palladium-Komplexen $[M(\text{DMIT})_2]$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}$; DMIT: 4,5-Dimercapto-1,3-dithiol-2-thion) werden Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur von 300 bis 750 S cm^{-1} erreicht. Für $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{DMIT})_2]$ ist außerdem ein Maximum bei 4 K von $1.5 \cdot 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ zu beobachten, was die Leitfähigkeit des (TTF)(TCNQ)-Materials übertrifft. Auch hier wird der Ladungstransport über die Wechselwirkungen zwischen TTF und DMIT ermöglicht. Die sehr eng gepackten Schwefel-Atome beider Moleküle führen zu kurzen Schwefel-Schwefel-Abständen und damit einhergehend zu anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Der Ladungsträgertransport erfolgt entlang dieser gebildeten Schwefel-Kanäle und ist damit quasi eindimensional.^[37]

Ein ebenfalls eindimensionaler Ladungstransport kann durch die Stapelung von Phthalocyaninen (*kurz*: PCy) erhalten werden. Durch die Dotierung mit Iod wird beim $\text{H}_2(\text{PCy})(\text{I}_3)_{0.33}$ eine Leitfähigkeit von 700 S cm^{-1} bei Raumtemperatur erhalten. Durch die Einlagerung von Nickel in das Phthalocyanin und der Dotierung mit Tetrafluoroborat-Anionen erreicht das $\text{Ni}(\text{PCy})(\text{BF}_4)_{0.33}$ unter gleichen Bedingungen sogar 1000 S cm^{-1} . Ein Maximum kann bei 20 K mit 5000 S cm^{-1} erreicht werden.^[36,77] Der Schichtabstand im metallhaltigen Material von 3.25 bzw. 3.24 Å ist dabei zu groß für Wechselwirkungen zwischen den Nickelatomen. Der Ladungstransport ist damit auf den Überlapp der π -Orbitale und der damit einhergehenden Wechselwirkung der π -Systeme der dicht gepackten Phthalocyanine zurückzuführen.^[78]

Die bisher in diesem Abschnitt betrachteten Verbindungen sind alle als vollständig unporös anzusehen und sind außerdem häufig nicht sonderlich stabil. Eine Kombination dieses Ladungstransportkonzeptes mit dreidimensionalen MOFs ist jedoch möglich. Dabei wird das TTF über eine Kupplungsreaktion mit vier Carbonsäure-Liganden ausgestattet, wodurch dieses Molekül zu einem typischen Linkermolekül in der MOF-Chemie wird. Unter Verwendung des Tetrathiafulvalen-tetrabenzoesäure-Linkers (*kurz*: H₄TTFTB, siehe: Abbildung 2.4 A) in Verbindung mit Zn, Co, Mn und Cd kann eine isoretikuläre Reihe poröser MOFs mit Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur zwischen 10⁻⁶ S cm⁻¹ (Zn₂(TTFTB), BET-Oberfläche = 537 m² g⁻¹) und 10⁻⁴ S cm⁻¹ (Cd₂(TTFTB), BET-Oberfläche = 521 m² g⁻¹) erhalten werden.^[79,80] Auch hier erfolgt der Ladungstransport ausschließlich über die Schwefelatome des TTF-Kerns. Die Leitfähigkeit dieser Materialien kann mit Hilfe der kürzesten S–S-Abstände (Abbildung 2.4 B) erklärt werden. Dadurch entsteht eine Helix in einer Raumrichtung, sodass die Leitfähigkeit wiederum eindimensional ist (Abbildung 2.4 D). Die S–S-Abstände sind in diesen MOFs mit 3.65 Å (Cd₂(TTFTB)) bis 3.76 Å (Zn₂(TTFTB)) tendenziell etwas größer als im TTF[Ni(DMIT)₂] mit 3.38 Å bis 3.67 Å^[37] und können möglicherweise die deutlich schlechtere Leitfähigkeit der MOFs erklären. Zusätzlich muss erwähnt werden, dass die Schwefelatome des TTFTB-Linkers nicht über das eindimensionale Porensystem zugänglich sind (Abbildung 2.4 C), wodurch eine Beeinflussung durch Gastmoleküle nicht möglich sein wird. Für potentielle Sensoranwendungen basierend auf der Interaktion mit Analyten sind solche MOFs daher weniger geeignet.

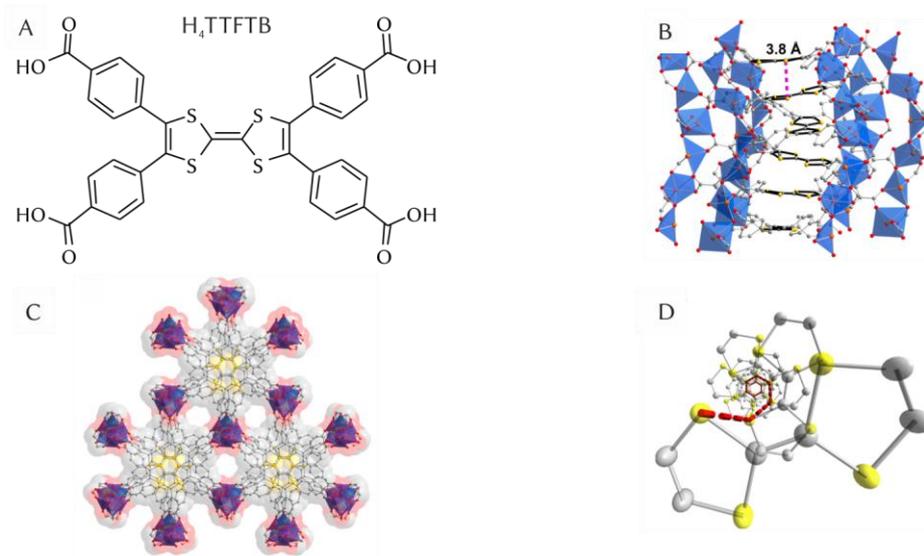


Abbildung 2.4: A) Valenzstrichformel des H₄TTFTB-Linkers. B) Ausschnitt aus der Kristallstruktur Zn₂(TTFTB)^[79] senkrecht zum Transportweg der Elektronen. Eingezeichnet ist der kürzeste Abstand zwischen den Schwefel-Atomen. C) Ausschnitt aus der Kristallstruktur Zn₂(TTFTB)^[79] parallel zum Transportweg der Elektronen. Die Transportkanäle sind nicht mit dem zugänglichen Porensystem verbunden. D) Vergrößerte Darstellung eines Elektronen-Transportkanals^[80]. Die Verdrehung der Linkermoleküle untereinander führt zu einer Spirale.

2.2.5 Ladungstransport entlang kovalenter Bindungen

Im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Ansatz erfolgt der Ladungstransport in diesem Konzept entlang der Bindungen eines Materials und wird entsprechend als „*through bond*“-Transport bezeichnet. Im Hinblick auf die Betrachtung des organischen Teils von Koordinationsverbindungen sind natürlich die leitfähigen Polymere ein wichtiger Ansatzpunkt.^[32–34] Diese Verbindungen, die mit anderen zu den auch als „synthetische Metalle“ bezeichneten Materialien gehören, zeigen bei Raumtemperatur elektrische Leitfähigkeiten zwischen $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ (Polyanilin, PANI) bis hin zu 10^5 S cm^{-1} (dotiertes *trans*-Polyacetylen, PA). Der Ladungstransport erfolgt hier über das vollständig konjugierte π -System entlang der Polymerkette. Durch den reversiblen Dotierungsprozess werden mehr freie Ladungsträger in das π -System eingebracht, wodurch ein dramatischer Anstieg der Leitfähigkeit erhalten wird. Im Falle des PANI wird durch die Dotierung sogar erst die Konjugation der π -Elektronen ermöglicht. Durch die Wahl des Dotierungsmittels kann außerdem zwischen *p*- und *n*-leitendem Polymer (oxidiertes bzw. reduziertes Polymer) differenziert werden. Neben den leitfähigen Polymeren mit ihren ausgedehnten Elektronensystemen können aber auch organische Molekülverbindungen mit ebenfalls vollständig konjugiertem π -System eine elektrische Leitfähigkeit zeigen. Diese, auch als molekulare Drähte bezeichneten, organischen Moleküle bestehen häufig aus deutlich weniger konjugierten Einheiten als die entsprechenden Polymere

und werden, wie in der Organischen Chemie üblich, nacheinander über Einzelreaktionen aufgebaut, sodass Systeme mit definierter Länge entstehen. Neben vergleichsweise einfachen Thiophenoligomeren und Oligo(phenylenethinyl)en sind aber auch über ein vollständig konjugiertes π -System miteinander verknüpfte Phthalocyanine und Porphyrine synthetisierbar.^[81–83] Beispiele dieser Verbindungsklassen sind in Abbildung 2.5 gezeigt.

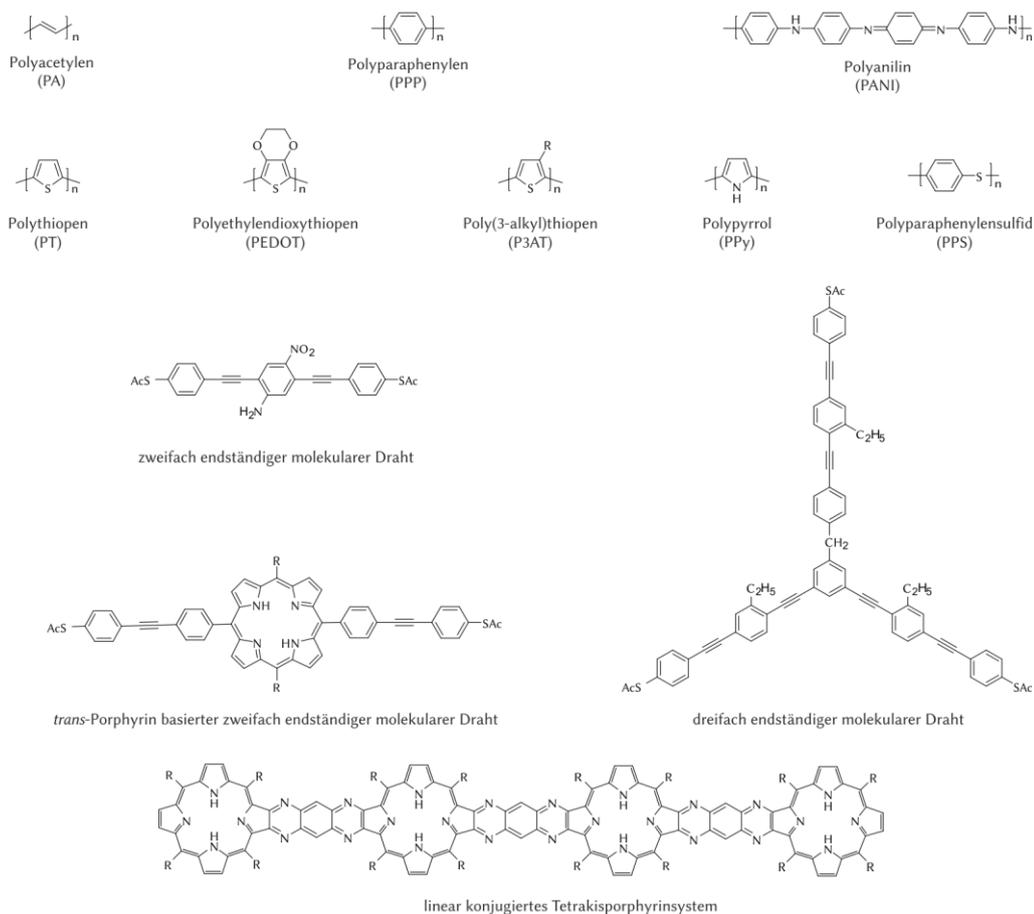


Abbildung 2.5: Ausgewählte leitfähige Polymere^[33] sowie zweifach und dreifach endständige molekulare Drähte^[83] auf Basis von Oligo(phenylenethinyl)en und Porphyrinen. Die acetylierte Thiolfunktion dient als Ankergruppe auf Goldoberflächen und wird in Anlehnung an makroskopische Bauteile auch als Krokodilklemme bezeichnet.

Auf der Seite der Anorganischen Chemie sind hier die eindimensional verknüpften Metallkomplexe zu erwähnen. Dabei handelt es sich meist um Chelatkomplexe von Platin, Palladium oder Nickel, die über Halogenidbrücken miteinander verbrückt sind. Die Leitfähigkeiten bei diesen Materialien reichen bei Raumtemperatur von $2 \cdot 10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$ bis $6.9 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei der Verwendung von Ethylendiamin^[35] (*kurz: en*) als chelatisierendem Ligand (Abbildung 2.6 A). Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass der Ladungstransport dieser Materialien neben einer Temperaturabhängigkeit auch eine Druckabhängigkeit aufweist. Bei 160 kbar kann die

Leitfähigkeit von $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}_2]\text{I}_4$ auf bis zu 1 S cm^{-1} und damit um neun Größenordnungen gesteigert werden. Dieser Vorgang ist vollständig reversibel und am stärksten ausgeprägt beim Einsatz von Iod als Dotierungsmittel. Der Effekt nimmt in der Reihe Iodid – Bromid – Chlorid ab und ist wahrscheinlich auf den Überlapp der Halogenidorbitale mit den Metallorbitalen zurückzuführen. Auch mit Nickel und Alkyldithiolcarboxylaten^[84] können eindimensionale Ketten erhalten werden (Abbildung 2.6 C), wenn die Nickel-IBUs mit Iodid-Anionen verknüpft werden. In dieser Reihe sinkt die Leitfähigkeit mit steigender Alkylkettenlänge, sodass das $\text{Ni}_2(\text{MeCS}_2)_4\text{I}$ mit $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ in dieser Reihe die höchste Leitfähigkeit zeigt. Als Erweiterung dieses Konzeptes können die mit Hilfe der von *N*-Donor-Liganden Pyrazin, 4,4'-Bipyridin und sowie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (*kurz*: DABCO) verknüpften Phythalocyanine^[85] (Abbildung 2.6 D) und Porphyrine^[86,87] verstanden werden. Diese meist mit Eisen, Osmium und Ruthenium beladenen Makrocyclen weisen nach Dotierung mit Iod Leitfähigkeiten von bis zu $1.9 \cdot 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ auf. Einfluss auf die Leitfähigkeit haben dabei, bei gleichem Dotierungsgrad, sowohl die koordinierten Metallkationen als auch der verwendete Ligand, sodass die Leitfähigkeit in der Reihe Osmium – Ruthenium – Eisen abnimmt. Analog dazu sinkt die Leitfähigkeit in der Reihe Pyrazin, Bipyridin, DABCO. Auch mit Silber und Kronenethern als cyclischem Ligand^[43,44] können lineare Koordinationspolymere erhalten werden. Wenngleich bisher bei diesen Materialien die elektrische Leitfähigkeit nicht im Vordergrund stand, führt die Verwendung verschiedener *N*-Donor-Liganden und Anionen zu unterschiedlichen Anordnungen der Koordinationspolymerketten innerhalb des Kristalls. Der eindimensionale Ladungsträgertransport kann damit möglicherweise auf zwei oder sogar drei Dimensionen ausgeweitet werden. Grundlegende Leitfähigkeitsuntersuchungen dieser Verbindungsklasse sollen in dieser Arbeit am Beispiel von Pulverproben des $[\text{Ag}(18\text{K}6)(\text{bipy})]\text{ClO}_4$ (Abbildung 2.6 E) und $[\text{Ag}(18\text{K}6)(\text{bipy})]\text{BF}_4$ durchgeführt werden.

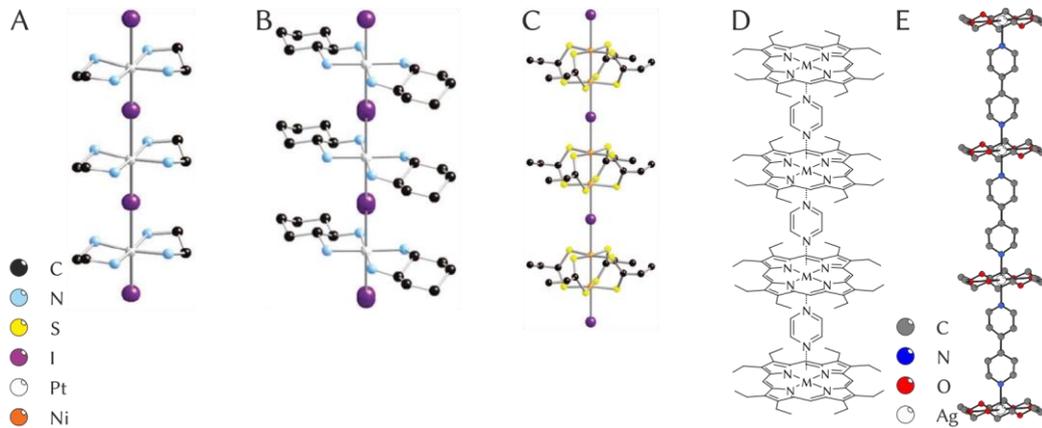


Abbildung 2.6: Auswahl von linearen, eindimensionalen Koordinationspolymeren. A) Struktur des $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}_2](\text{ClO}_4)_4$ ^[35] und B) Struktur des $[\text{Pt}(\text{chxn})_2]\text{I}_2$ ^[35] (engl.: 1,2-diaminocyclohexane, kurz: *chxn*). C) Struktur des $\text{Ni}_2(\text{EtCS}_2)_4\text{I}$ ^[35]. D) Vermutete Struktur eines Octaethylporphyrin-basierten^[87] linearen Koordinationspolymers mit Pyrazin als Linkermolekül. Die Metallkationen können Osmium, Ruthenium und Eisen sein. E) Ausschnitt aus der Kristallstruktur des linearen Koordinationspolymers $[\text{Ag}(18\text{K}6)(\text{bipy})]\text{ClO}_4$ ^[43] mit 4,4-Bipyridin (kurz: *bipy*) als Linkermolekül. Als cyclischer Ligand dient 18-Krone-6 zur Komplexierung von Silberkationen. Zur besseren Übersicht sind Wasserstoffatome und Gegenionen nicht dargestellt.

Ebenso sind mit Hilfe des bereits genannten Organonitrils TCNQ elektrisch leitfähige Koordinationsverbindungen zugänglich. Durch die Verbrückung von Kupferkationen können zwei Phasen des $\text{Cu}(\text{TCNQ})$ erhalten werden. Während das kinetisch gebildete Produkt nadelförmige Kristalle ausbildet und eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit von 0.25 S cm^{-1} aufweist, sind die quadratischen Plättchen des thermodynamischen Produktes mit $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ wesentlich schlechter leitfähig.^[88] Durch die Verwendung des *N,N'*-Dicyanobenzochinodiimins (kurz: DCNQI) können aber auch mit Kupfer sehr hohe Leitfähigkeiten von 800 S cm^{-1} bei Raumtemperatur erreicht werden. Das Maximum wird hier bei 3.5 K mit $5 \cdot 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ erreicht.^[89] In allen drei Fällen ist das Kupferkation von vier unabhängigen Liganden tetraedrisch koordiniert. Außerdem liegen den Kristallstrukturen jeweils zwei interpenetrierte Netzwerke zugrunde. Im Gegensatz zur kinetisch gebildeten $\text{Cu}(\text{TCNQ})$ -Phase sowie zum $\text{Cu}(\text{DCNQI})_2$ ist bei der thermodynamischen $\text{Cu}(\text{TCNQ})$ -Phase keine coplanare Stapelung der TCNQ-Moleküle durch die Interpenetration der Netzwerke möglich, was den deutlich schlechteren Ladungstransport dieses Materials erklärt. Es muss demnach angemerkt werden, dass für den Ladungstransport in diesen drei Verbindungen sowohl die gestapelten Organonitrilliganden als auch die Wechselwirkungen zwischen *d*-Orbitalen des Kupferkations mit den *p*-Orbitalen der Liganden verantwortlich sind^[88] und demnach eine Mischung beider Transportmechanismen vorliegt.

Die bisher in diesem Abschnitt behandelten Materialien sind ebenfalls als vollständig unporös anzusehen. Der erste Ladungstransport entlang einer Bindung in einer

porösen Koordinationsverbindung konnte durch die Verbrückung von Metallkomplexen mit dem Liganden 2,3-Pyrazindithiol (*kurz: pdt*) ermöglicht werden. Dabei werden sowohl im $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]^{[90]}$ als auch im $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]^{[58]}$ die Kupferkationen quadratisch-planar von den Stickstoffatomen der Pyrazineinheiten koordiniert (Abbildung 2.7 B), sodass insgesamt vier Moleküle mit Hilfe des Kupfers verbrückt werden. Das zweite Kupferkation oder das Nickelkation sind ebenfalls quadratisch-planar von den Thiolgruppen zweier Liganden koordiniert (Abbildung 2.7 A). Das nickelhaltige Material besitzt bei einer BET-Oberfläche von $385 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eine Leitfähigkeit von $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$. Durch Dotierung mit Iod kann eine erhöhte Leitfähigkeit von $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ erhalten werden, die vergleichbar ist mit den $6 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ des $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$. Die Temperaturabhängigkeit (Abbildung 2.7 C) des Ladungstransports entspricht dem eines typischen Halbleitermaterials und nimmt mit steigender Temperatur gemäß des in Gleichung 2 beschriebenen Arrhenius-Verhaltens exponentiell zu.

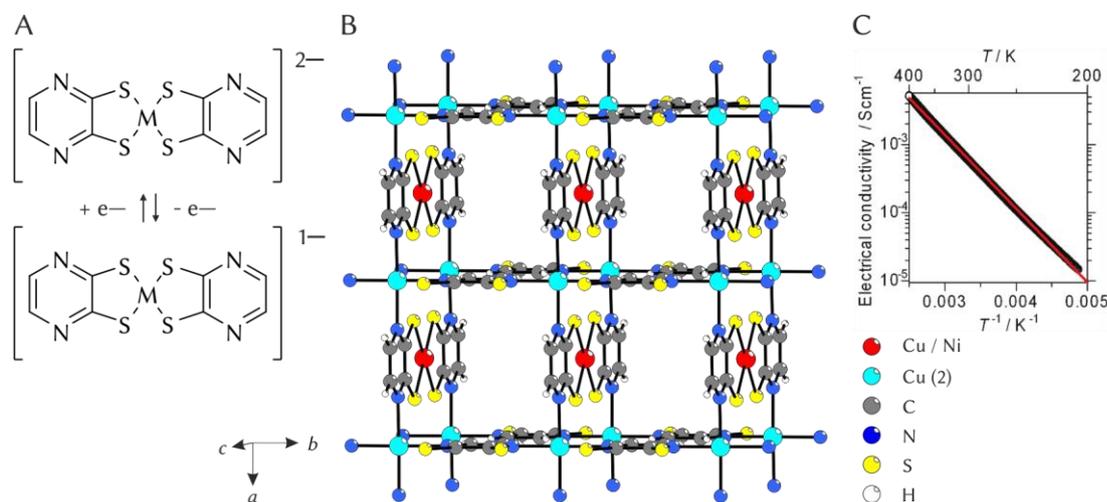


Abbildung 2.7: A) Redoxverhalten der $[\text{M}(\text{pdt})_2]^{2-}$ Untereinheiten in den $\text{Cu}[\text{M}(\text{pdt})_2]$ -MOFs. B) Ausschnitt aus der Kristallstruktur der $\text{Cu}[\text{M}(\text{pdt})_2]$ -MOFs. Zur besseren Übersicht ist das zweite Kupferkation anders eingefärbt. C) Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$ -MOFs.^[90,91]

Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung von MOFs mit eindimensionalen IBUs^[92,93] wie in der MOF-74-Familie. In dieser werden die Metallkationen quadratisch-pyramidal sowohl von den Sauerstoffatomen der Carbonsäure als auch der Hydroxy-Gruppe des 2,5-Dihydroxyterephthalsäure-Linkers (*kurz: dobd*) koordiniert. Die Pyramiden wiederum sind kantenverknüpft, sodass eine eindimensionale Kette aus Metalloxoclustern und gleichzeitig ein eindimensionales Porensystem entsteht. Durch die Verwendung des schwefelhaltigen Linkers 2,5-Dimercaptoterephthalsäure (*kurz: dsbd*) kann die Leitfähigkeit des jeweiligen MOFs gesteigert werden, da der Ladungstransport über die Schwefel-Metall-Schwefel-Brücken leichter erfolgen kann.^[94,95] Bei einer vergleichsweise hohen BET-Oberfläche von $978 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ist im

$\text{Mn}_2(\text{dsbdc})$ gleichzeitig eine gute Ladungsträgermobilität zu beobachten. Allerdings ist die elektrische Leitfähigkeit mit $2.5 \cdot 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ sehr gering. Im Gegensatz dazu kann beim $\text{Fe}_2(\text{dsbdc})$ eine Leitfähigkeit von $3.9 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ erreicht werden, was auf nur schwach gebundene Elektronen eines oktaedrisch koordinierten Eisen(II)-Kations zurückzuführen ist. Aufgrund einer, für den MOF-74 ungewöhnlichen, Flexibilität des Gerüsts sinkt die Leitfähigkeit durch einen Aktivierungsprozess, sodass hier der beste Ladungstransport in einem mit Gastmolekülen beladenen Gerüst zu beobachten ist. Die BET-Oberfläche ist mit $54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ in diesem Zustand entsprechend gering. Im Gegensatz zu dem TTFTB-basierten MOFs sind die Leitungsbahnen durch das Porensystem zugänglich und sollten wesentlich besser für Sensoranwendungen geeignet sein.

Einen ähnlichen Ansatz zur Etablierung einer elektrischen Leitfähigkeit in MOFs wird im Fe_2bdp_3 verfolgt.^[96] Durch die Verwendung des 1,4-Benzoldipyrazolat-Linkers (*kurz: bdp*) wird eine hexagonale Kristallstruktur mit einem eindimensionalen Porensystem mit einer BET-Oberfläche von $1230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erhalten. Gleichzeitig liegt eine eindimensionale IBU aus Eisen-Kationen und Pyrazolat-Linkern vor. Durch die Dotierung mit Kalium-Ionen kann für $\text{K}_{0.9}\text{Fe}_2\text{bdp}_3$ ein Maximum der elektrischen Leitfähigkeit von 0.025 S cm^{-1} gemessen werden. Gleichzeitig ist mit einer BET-Oberfläche von $610 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ noch ausreichend Porenvolumen vorhanden, sodass dieses Material potenziell für Sensoranwendungen genutzt werden kann. Anhand von Simulationen und Messungen der Ladungsträgermobilität wird bei diesem MOF davon ausgegangen, dass die Ladungsträger in dem Netzwerk vollständig delokalisiert vorliegen.^[96,97]

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, durch die Einlagerung von Gästen nicht leitfähige MOFs in einen leitenden Zustand zu bringen. Im Allgemeinen besitzen typische MOFs, deren Linker mit Hilfe von Carbonsäuren an die IBUs koordinieren, wie im MOF-5 oder HKUST-1 (*engl.*: Hong Kong University of Science and Technology), keine elektrische Leitfähigkeit und werden daher als Isolatoren angesehen.^[30,98] Selbst bei der Verwendung vollständig konjugierter Linkermoleküle, die im Gegensatz zu den zuvor behandelten molekularen Drähten mit endständigen Carbonsäuren versehen sind, ist kein erhöhter Ladungstransport zu beobachten. Dieses Verhalten ist auf den schlechten Übergang der Ladungsträger von Linker auf die IBU zurückzuführen. Die Betrachtung der Bindungssituation in MOF-5 kann dabei als Erklärung für dieses Phänomen angesehen werden.^[30] Während die Ladungsträger innerhalb des gesamten Terephthalat-Moleküls konjugiert sind und ein Transfer zwischen den beiden funktionellen Gruppen stattfinden kann, ist zwischen den koordinierenden Sauerstoffatomen des Linkers und dem Zinkkation eine stark verringerte Ladungsträgerdichte zu beobachten und damit einhergehend auch kein Ladungsträgertransport möglich. Vielmehr ist zu

erkennen, dass Ladung vom Metall auf das zentrale Sauerstoffatom innerhalb der IBU übertragen wird und somit zwei isolierte elektronische Systeme ohne Austausch untereinander vorliegen. Für MOFs, die Linker mit Carbonsäure-Funktionen aufweisen, kann also von einer vollständig ionischen Bindung ausgegangen werden, wodurch in diesen Netzwerken keine elektronische Leitfähigkeit erfolgen kann. Durch die Einlagerung von TCNQ-Molekülen in das Gerüst des HKUST-1^[98], sowie des Co-MOF-74^[99] können jedoch MOFs erhalten werden, die eine wesentlich bessere Leitfähigkeit aufweisen. Im Falle eines dünnen Films des TCNQ@HKUST-1 kann eine Steigerung der Leitfähigkeit von $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ auf 0.07 S cm^{-1} verzeichnet werden. Es wird davon ausgegangen, dass ein TCNQ-Molekül zwei Kupfer-IBUs miteinander verbrückt, wodurch ein neuer Transportweg für die Ladungsträger generiert wird (Abbildung 2.8 oben). *Ab initio*-Berechnungen lassen dabei vermuten, dass wahrscheinlich nur die zwei auf der gleichen Seite befindlichen der insgesamt vier funktionellen Gruppen des TCNQs für die Überbrückung benötigt werden und die Ladungsträger nicht über das gesamte Molekül delokalisiert sind. Auf diese Weise erfolgt ein gerichteter Transport entlang eines Kanals innerhalb des Gerüsts. Ein großer Nachteil dieses Ansatzes ist allerdings, dass durch die Einlagerung des TCNQs die BET-Oberfläche von $1844 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $214 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und damit die Porosität des Materials drastisch reduziert wird. Neben TCNQ-Molekülen kann aber auch eine elektronische Leitfähigkeit durch leitfähige organische Polymere wie Polythiophene in MOFs eingebracht werden. Bei der Verwendung eines großporigen Zr-MOFs wie dem NU-1000^[100] (*engl.*: Northwestern University, Abbildung 2.8 unten) ist auch nach der Einlagerung, Polykondensation und Dotierung weiterhin eine sehr große BET-Oberfläche von $1560 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, bei etwas geringerem Porenvolumen, zugänglich. Die elektrische Leitfähigkeit dieses Materials ist nach dieser Prozedur mit $1.3 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ allerdings weniger stark angestiegen als beim TCNQ@HKUST-1-Material.

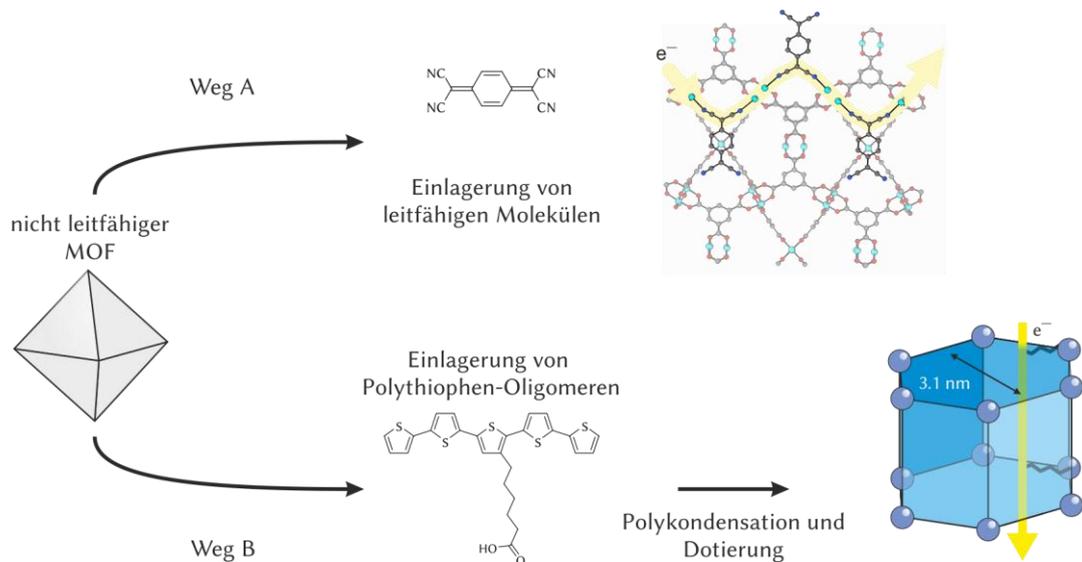


Abbildung 2.8: Einführen von elektrischer Leitfähigkeit in ein nicht leitfähiges Material. Weg A führt über die Einlagerung eines einzelnen Moleküls (hier TCNQ in HKUST-1), wodurch die IBUs miteinander leitend verknüpft werden. Bei diesem Konzept ist eine Anpassung der Größe des verknüpfenden Moleküls auf die Poren des verwendeten MOFs notwendig. Weg B führt über die Einlagerung von Polythiophen-Oligomeren mit anschließender Polykondensation und Dotierung zu einem leitfähigen Netzwerk und ist für großporige MOFs wie der NU-1000 geeignet. Darstellungen modifiziert nach ^[98,100].

2.2.6 Graphen-analoge MOFs

In den letzten Jahren hat sich die Forschung auf eine neue Gruppe elektrisch leitfähiger MOFs konzentriert. Anstelle von Metalloxoclustern als IBU werden bei diesen MOFs einzelne quadratisch-planar koordinierte Metallkationen von dreifach verbrückenden Chelat-Linkermolekülen miteinander verknüpft. Als funktionelle Gruppen dienen dabei Hydroxy-^[45], Amino-^[101–104] und Thiolgruppen^[105–110], die sich entweder an einem Triphenylen- oder Benzol-Molekül befinden. Als Metallkationen werden Kupfer, Cobalt, Nickel, Platin und Palladium verwendet. Aufgrund der resultierenden zweidimensionalen Schichtstruktur mit Honigwabens-Strukturmotiv und hexagonalen Poren werden diese Koordinationsverbindungen häufig auch als Graphen-analoge MOFs bezeichnet^[101,111] und weisen aktuell die höchsten elektrischen Leitfähigkeiten für MOFs auf. Die experimentell zugänglichen Kombinationen von Metallkationen und Linkermolekülen sind in Abbildung 2.9 zusammen mit dem prinzipiellen Aufbau einer Einzellege gezeigt. Der Kupfer-basierte Cu_3bht_2 -MOF mit einem Hexathiophenol-Linker (*engl.*: Benzenehexathiol, *bht*) ist mit 1580 S cm^{-1} das aktuell leitfähigste Material dieser Stoffklasse.^[107] Der strukturell analoge Ni_3bht_2 -MOF zeigt mit 160 S cm^{-1} ebenfalls eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit.^[106] Allerdings sind diese MOFs, wie die meisten MOFs mit Thiolgruppen am Linkermolekül, nicht porös. Infolge der Verschiebung

aufeinanderfolgender Schichten werden die Poren der jeweils nächsten Schicht durch den Linker oder das Metallkation blockiert. Durch diese Anordnung kann bei der Stapelung vieler Einzelschichten kein eindimensionales Porensystem realisiert werden. Im Gegensatz dazu sind die Schichten der MOFs mit Amino- oder Hydroxyl-Funktionen häufig so gestapelt, dass die Schichten nicht oder nur sehr leicht gegeneinander verschoben sind. Daraus resultiert ein eindimensionales und vollständig zugängliches Porensystem. Als Referenz für hohe Leitfähigkeiten (58.8 S cm^{-1}) und gleichzeitig ein offenes Porensystem (BET-Oberfläche von $766 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)^[26] hat sich der Ni_3hitp_2 -MOF mit dem Hexaiminotriphenylen-Linker (kurz: *hitp*) herausgestellt.^[101]

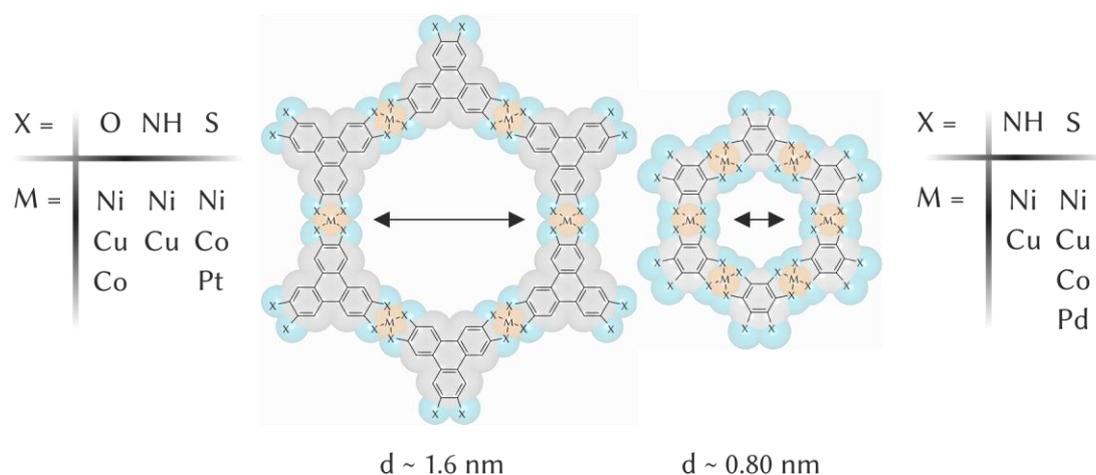


Abbildung 2.9: Struktur von Einzellagen der Graphen-analogen MOFs. Während der Porendurchmesser durch die Linkergröße zwischen etwa 0.8 und 1.6 nm eingestellt werden kann, erfolgt die Variation der elektronischen Struktur anhand der Kombination aus Metallkation und funktioneller Gruppe des Linkermoleküls.

Wenngleich die genauen Mechanismen des elektrischen Ladungstransports noch nicht vollständig geklärt sind, ist davon auszugehen, dass die vergleichsweise hohen elektrischen Leitfähigkeiten dieser MOFs auf ein vollständig konjugiertes π -System innerhalb der Schichten zurückzuführen sind. Außerdem ist bekannt, dass die in diesen MOFs verwendeten Linkermoleküle reversibel oxidiert und reduziert werden können. Im Falle des *hhtp*-Linkers sind prinzipiell sieben Oxidationszustände denkbar (Abbildung 2.10). Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie konnte an dreikernigen Ruthenium-Komplexen^[112] in Acetonitril gezeigt werden, dass diese Zustände auch experimentell zugänglich sind. Die äußeren Phenyl-Ringe des *hhtp*-Moleküls nehmen hierbei formal einen der drei Zustände Catechol (kurz: cat^{2-}), Semichinon (kurz: sc^-) und Chinon (kurz: c) ein. Wird bei den hier betrachteten MOFs von einem zunächst ungeladenen Grundzustand^[102] ausgegangen, ist demnach bei der Kombination von Metallspezies in der Oxidationsstufe +2 zu erwarten, dass das Linkermolekül im dreifach negativ geladenen Zustand $[\text{sc},\text{sc},\text{sc}]^{3-}$ (Abbildung 2.10 D) vorliegt und damit ein Radikalanion darstellt. Dieses

Radikalelektron sollte über das Metallkation entlang des konjugierten π -Systems leicht beweglich sein und als freier Ladungsträger, analog zum (TTF)(TCNQ)-Material, dem Ladungstransport zur Verfügung stehen.

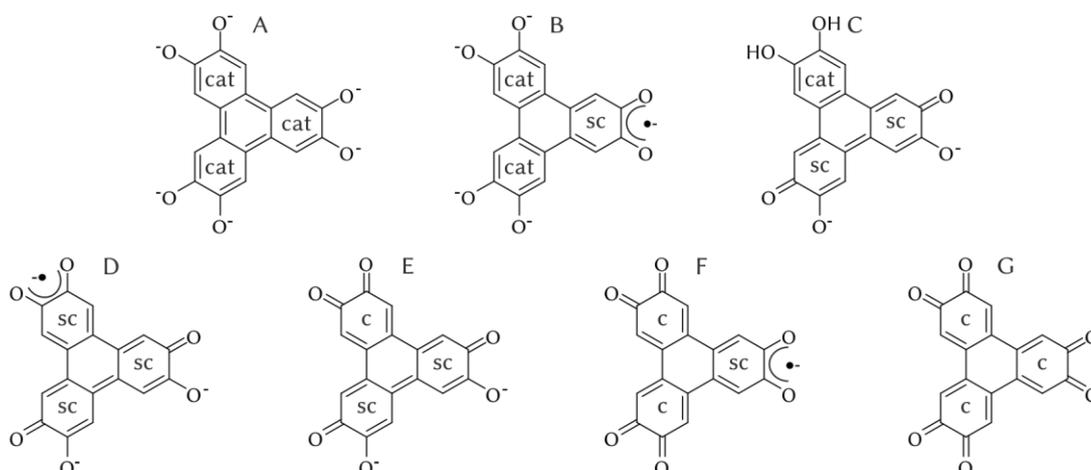


Abbildung 2.10: Schema der prinzipiellen Oxidationszustände des *hhtp*-Linkers^[112]. Zusätzlich sind die formalen Zustände Catechol (cat), Semichinon (sc) und Chinon (c) für jeden der drei äußeren Phenylringe angegeben. Zustand D mit $[sc,sc,sc]^{3-}$ ist in Kombination mit M^{2+} -Kationen unter Elektroneutralitätsbedingungen die wahrscheinlichste Stufe im Grundzustand.

Die mittels von *ab initio*-Methoden^[113–115] sowie Dichte-Funktional-Theorie (*kurz*: DFT)^[103,111,116] ermittelten elektronischen Strukturen von Einzellagen dieser MOFs zeigen, dass diese eine sehr breite Dispersion der Valenz- und Leitungsbänder aufweisen, was auf eine hohe Ladungsträgermobilität innerhalb der Schichten hindeutet.^[24] Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass sich die elektronische Struktur dieser Modelle zum Teil stark verändern kann, wenn in der Simulation eine zweite Monolage hinzugefügt wird. Beim Ni_3hhtp_2 -MOF konnte anhand von DFT-basierten Berechnungen in Abhängigkeit des Abstandes zwischen den beiden Schichten sowie der relativen Stapelungsordnung die Bandlücke des Systems berechnet werden. Dabei ist eine Monolage dieses MOFs ein Halbleiter mit einer schmalen, direkten Bandlücke von 0.25 eV. Durch die Annäherung der MOF-Schichten wird die Bandlücke verringert und ist im Modell mit vollständig parallelen Schichten bei einem Abstand von 4.2 Å bzw. im Modell mit leicht verschobenen Schichten bei einem Abstand von 3.8 Å nicht mehr vorhanden.^[111] Das experimentell zugängliche Material ist mit einem Schichtabstand von 3.3 Å entsprechend als metallischer Leiter anzusehen. Durch die Verwendung eines anderen Funktionals sowie von *ab initio*-Methoden wurden für das gleiche Material ebenfalls indirekte Bandlücken von 0.128 eV^[114] bzw. 0.13 eV^[116] und eine direkte Bandlücke von 0.23 eV^[116] ermittelt. Konsistent in allen drei Berechnungen ist allerdings, dass ein Material mit einem experimentellen Schichtabstand als metallisch angesehen wird. Der Ladungstransport im Ni_3hhtp_2 -MOF wird dementsprechend sowohl innerhalb der Schichten entlang der kovalenten Bindungen als auch senkrecht dazu mit Hilfe von π -

Wechselwirkungen ermöglicht. Ein Übertrag auf andere MOFs dieser Stoffklasse ist dabei nicht direkt möglich. Für die Kupfer-basierten MOFs Cu_3hitp_2 ^[116], Cu_3hib_2 ^[103] (engl.: Hexaiminobenzol) sowie den Nickel-basierten Ni_3hib_2 ^[103] ergeben die elektronischen Strukturen beispielsweise sowohl für Monolagen als auch für das System mit mehreren MOF-Schichten einen metallischen Charakter. Während die MOFs Cu_3hitp_2 ^[102] mit 0.2 S cm^{-1} und Ni_3hitp_2 ^[101] mit 2 S cm^{-1} die geringeren Leitfähigkeiten zeigen, sind Ni_3hib_2 mit 8 S cm^{-1} und Cu_3hib_2 mit 13 S cm^{-1} etwas leitfähiger.^[103] Ein Vergleich dieser Messwerte ist allerdings nur bedingt möglich, da die Triphenylen-basierten MOFs mit Hilfe von Zwei-Kontakt-Messungen charakterisiert wurden und für die Phenyl-basierten MOFs die van der Pauw-Methode angewendet wurde. Die Unterschiede können demnach auch auf nicht zu vernachlässigende Kontaktwiderstände zurückgeführt werden und müssen nicht materialspezifisch sein. Neuere Messungen einer gepressten Probe des Ni_3hitp_2 , welches mit der gleichen Methode charakterisiert wurde, zeigen mit 58 S cm^{-1} ^[26] entsprechend einen höheren Messwert als die Phenyl-basierten MOFs. Zusätzlich sind die BET-Oberflächen von Ni_3hib_2 und Cu_3hib_2 mit $151 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. $114 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ vergleichsweise niedrig. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass BET-Oberflächen und Leitfähigkeiten durch die Verwendung eines leicht unterschiedlichen Syntheseprotokolls zum Teil stark variieren können. Während die zuvor genannten Messwerte für Cu_3hib_2 und Ni_3hib_2 von Materialien aus einer Dimethylsulfoxid (kurz: DMSO) basierten Synthese^[103] stammen, kann bei der Verwendung von Wasser^[117] als Lösungsmittel, einem geringeren Zusatz von Ammoniak und einer Synthese bei Raumtemperatur ein Material erhalten werden, welches nach einer Nachbehandlung mit Ammoniak BET-Oberflächen von etwa $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Cu_3hib_2 und Ni_3hib_2) aufweist. Gleichzeitig wird allerdings eine verringerte Leitfähigkeit von 0.7 S cm^{-1} (Ni_3hib_2) bzw. 0.11 S cm^{-1} (Cu_3hib_2) erhalten. Auffällig hierbei ist, dass bei der Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit die Kombination aus Metallkation und Linker nicht ausreichend ist und auch die Synthesebedingungen bzw. die daraus resultierende Produktqualität einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Performance des Materials haben. In diesem Zusammenhang ist außerdem auffällig, dass in der Literatur keine oder nur sehr eingeschränkt die Betrachtung der Partikelmorphologie mit Hilfe elektronenmikroskopischer Methoden erfolgte. Dinca und Mitarbeiter konnten zwar morphologische Unterschiede zwischen dem Cu_3hhtp_2 , Cu_3hitp_2 und Ni_3hitp_2 beobachten, haben aber explizit auf eine Untersuchung der Auswirkungen auf elektrische Leitfähigkeit und Sensoreigenschaften verzichtet.^[118] Um dennoch diese Verbindungen miteinander vergleichen zu können, sind in Abbildung 2.11 die BET-

Oberflächen mit den elektrischen Leitfähigkeiten die behandelten Koordinationsverbindungen gegenübergestellt. Zum besseren Vergleich sind auch Werte der leitfähigen Polymere und von einigen Metallen angegeben.

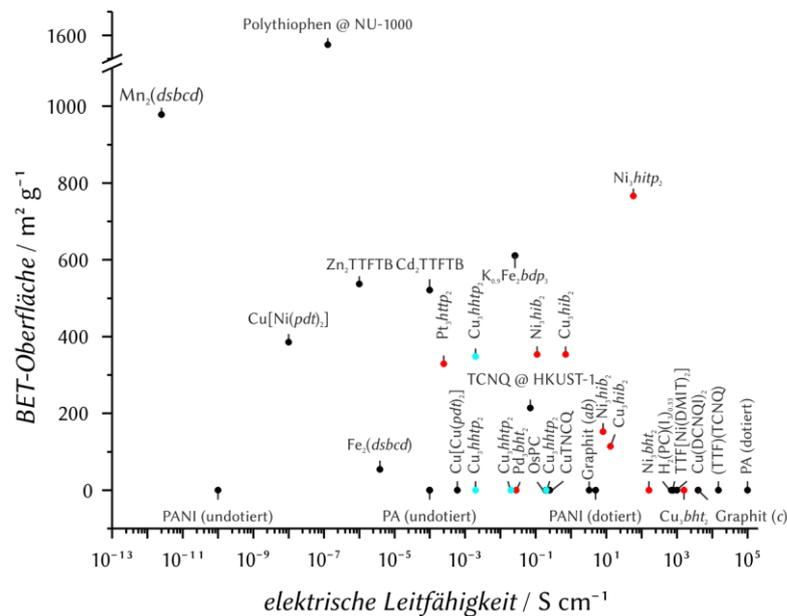


Abbildung 2.11: Auftragung der berichteten BET-Oberfläche gegen die elektrische Leitfähigkeit (Raumtemperatur) von leitfähigen Polymeren und Koordinationsverbindungen. Bei Berichten ohne Physisorptionsmessungen wurde der Wert mit $0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ angenommen. Die Graphen-analogen 2D MOFs sind rot markiert. Die berichteten Werte des Cu_3hhtp_2 -MOFs sind blau markiert. Elektrisch leitfähige Polymere, Koordinationsverbindungen und andere MOFs sind schwarz markiert.

Auffällig ist, dass viele Materialien viele dieser Materialien hohe elektrische Leitfähigkeiten aufweisen, aber gleichzeitig vollständig unporös (z.B. (TTF)(TCNQ)) sind oder nur eine geringe Porosität aufweisen. Gleichzeitig sind Materialien mit hoher BET-Oberfläche eher schlechte elektrische Leiter (z.B. $\text{Mn}_2(\text{dsbcd})$) und sollten als Isolatoren angesehen werden. Dass diese beiden Eigenschaften nur sehr schwer in Einklang zu bringen sind, ist u.a. darauf zurückzuführen, dass die Poren nicht zum Ladungstransport verwendet werden können und die elektrische Leitfähigkeit verschlechtert wird. Ebenso haben bereits kleine Änderungen der Bindungslängen starken Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit des Materials. Diese Änderungen können bei einigen MOFs beispielsweise durch Gäste vergleichsweise leicht induziert werden. Die Graphen-analogen MOFs sind hierbei in der Lage einen sehr guten Kompromiss aus guter elektrischer Leitfähigkeit und hoher BET-Oberfläche zu liefern, weshalb die aktuelle Forschung ein sehr hohes Interesse an dieser Stoffklasse hat. Häufig wird dabei, wie zuvor erwähnt, das Hauptaugenmerk auf den Ni_3hitp_2 gelegt. Allerdings ist nicht für jede Anwendung eine so hohe elektrische Leitfähigkeit notwendig. Bei Sensoren ist es beispielsweise möglich, Defizite durch zusätzliche Verstärker zu kompensieren, wodurch eine höhere Oberfläche und Spezifität des Aktivmaterials wichtiger sind.

Der, in dieser Arbeit behandelte, Cu_3hhtp_2 -MOF gehört ebenfalls zu der Stoffklasse der Graphen-analogen MOFs. Die elektrische Leitfähigkeit dieses Materials reicht von 0.002 S cm^{-1} für eine gepresste Probe^[118], über 0.02 S cm^{-1} für eine dünne und polykristalline Schicht^[119] bis zu 0.2 S cm^{-1} für Messungen an Einkristallen^[45]. Hierbei sollte allerdings darauf hingewiesen werden, dass bei der Charakterisierung der Einkristalle keine rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der kontaktierten oder einer vergleichbaren Probe gezeigt wurden. Daher kann an dieser Stelle nicht zweifelsfrei belegt werden, welche Morphologie die vermessenen Partikel hatten. Die Porositäten der strukturell verwandten, aber nicht gleichen, MOFs Co_3hhtp_2 und Ni_3hhtp_2 konnten mit $490 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. $425 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bestimmt werden und liegen demnach zwischen den Werten des zuvor beschriebenen Triphenylen-basierten Ni_3hitp_2 und der Phenyl-basierten Cu_3hib_2 und Ni_3hib_2 . Die BET-Oberfläche des Cu_3hhtp_2 -MOFs konnte kürzlich mit $348 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ an dünnen Filmen ermittelt werden.^[120] Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (*kurz*: REM) und hoch aufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie (*kurz*: TEM) konnten die Partikel des Co_3hhtp_2 und Ni_3hhtp_2 als hexagonale Nanostäbchen (Abbildung 2.12 A) mit einem eindimensionalen Porensystem parallel zu der längsten Kristallfläche identifiziert werden. Es kann vermutet werden, dass die Verwendung von *N*-Methyl-2-pyrrolidon (*kurz*: NMP) in Kombination mit den chelatisierenden Acetylacetonat-Präkursoren zu einem reduzierten Kristallwachstum entlang der MOF-Schichten führt. Für den Cu_3hhtp_2 -MOF konnten unter vergleichbaren Synthesebedingungen nur bedingt ähnliche Kristalle erhalten werden, da neben Nanostäbchen auch Partikel ohne einheitliche Morphologie zu beobachten sind (siehe: Abbildung 2.12 B).^[118] Durch die Verwendung eines Sprühsystems zusammen mit einer Schicht-für-Schicht-Methode (*engl.*: layer-by-layer) konnten von diesem MOF sehr dünne und optisch sehr homogene Beschichtungen (Abbildung 2.12 C und D) auf verschiedenen oxidischen Substraten sowie Gold hergestellt werden, wobei die Schichtdicke über die Anzahl der Sprühzyklen eingestellt werden kann.^[119] Von den Autoren wird dabei eine gute Orientierung des Schichtsystems parallel zur Substratoberfläche postuliert. Diese ist allerdings wesentlich weniger stark ausgeprägt als bei vergleichbaren sogenannten SURMOFs (*engl.*: surface-mounted MOFs^[121,122] oder surface-grown MOFs^[123]) mit dreidimensionaler Kristallstruktur, welche bei Röntgen-Beugungsexperimenten infolge der hohen Orientierung eine Auslöschung von Reflexen entlang entsprechender kristallographischer Ebenen zeigen.^[23,53,121-127] Dieses Phänomen ist möglicherweise beim Cu_3hhtp_2 -MOF nicht zu beobachten, da die Wechselwirkungen zwischen den Schichten ausschließlich durch van der Waals-Wechselwirkungen und nicht durch Linkermoleküle und damit koordinierenden oder kovalenten Bindungsanteilen dominiert sind. Zusätzlich ist das Schichtwachstum bei der berichteten Methode mit etwa 2 nm pro Zyklus

vergleichsweise hoch und entspricht in etwa sechs Schichten pro Beschichtungsdurchgang. Dennoch können durch diese Methode sehr dünne und vollständig dichte Schichten zwischen 20 nm und 100 nm bei einer Rauigkeit zwischen 2.5 nm und 5 nm erhalten werden. Ebenso sind auf den REM-Aufnahmen der Beschichtungsfläche viele Primärpartikel mit einer Ausdehnung von wenigen Nanometern zu erkennen, weshalb nicht von einem optimalen Einkristall-Charakter ausgegangen werden sollte. Des Weiteren kann mit Hilfe der Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (*kurz*: UPS) an einem 20 nm dünnen Film eine Verschiebung des Fermi-Niveaus durch die Beladung mit Ammoniak beobachtet werden. Die Erhöhung um 1.13 eV wird hierbei auf eine Dotierung eines *p*-Typ Halbleiters durch einen Elektronen-Donator erklärt. Außerdem könnte durch die Rekombination von Löchern und Elektronen die Erhöhung des gemessenen elektrischen Widerstandes erklärt werden. Das ist besonders interessant, da die Verwendung dieser MOFs als Sensormaterial auf dem Effekt der elektrischen Widerstandsänderung bei Anwesenheit eines Analyten beruht.^[102,118,119,128] Weitere mögliche Anwendungsgebiete liegen im Bereich von Superkondensatoren^[27] oder Elektrokatalysatoren in der Wasserstoffentwicklungsreaktion (*engl.*: hydrogen evolution reaction, HER)^[105,129,130] sowie in der Sauerstoffreduktionsreaktion (*engl.*: oxygen reduction reaction, ORR).^[131,132]

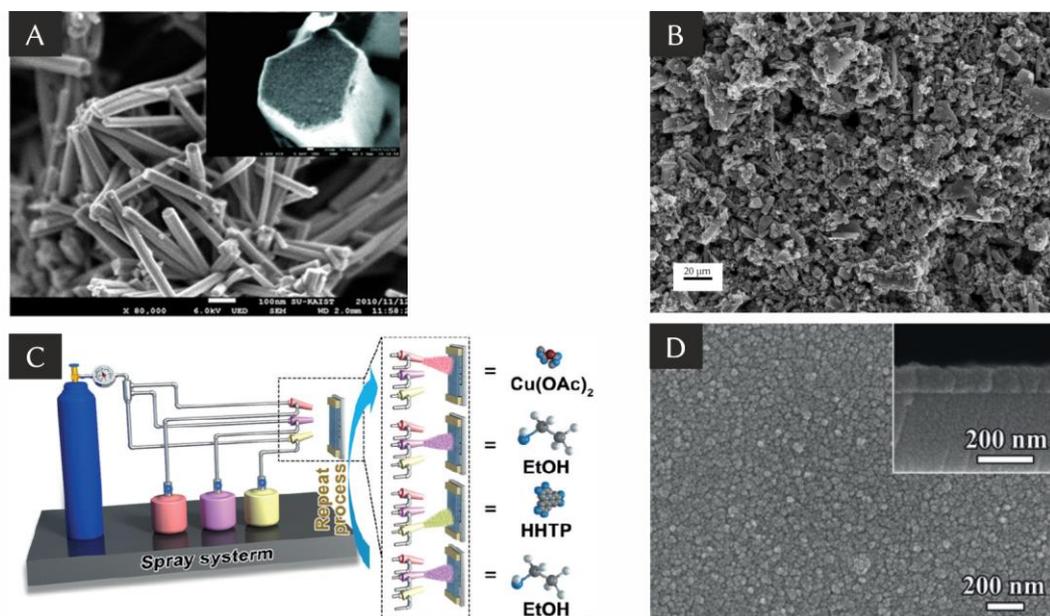


Abbildung 2.12: A) REM-Aufnahme vom $\text{Ni}_3\text{hhtp}_2\text{-MOF}$ ^[45]. Die hexagonalen Stäbchen haben einen Durchmesser von unter 100 nm. B) REM-Aufnahme vom $\text{Cu}_3\text{hhtp}_2\text{-MOF}$ ^[118]. Die Partikel zeigen keine einheitliche Morphologie, obwohl die Synthese unter vergleichbaren Bedingungen wie beim $\text{Ni}_3\text{hhtp}_2\text{-MOF}$ geführt wird. C) Layer-by-Layer-Sprühsystem^[119] zur Synthese dünner Schichten des $\text{Cu}_3\text{hhtp}_2\text{-MOFs}$. D) REM-Aufnahmen von einer mit diesem Setup hergestellten dünnen MOF-Schicht auf Aluminiumoxid. Die eingeschobene REM-Aufnahme zeigt eine Querschnittsaufnahme dieser Schicht.^[119]

2.3 MOFs als Sensormaterialien

Wie zuvor beschrieben, zeichnen sich MOFs durch eine hohe strukturelle Vielfalt und Porosität, zusammen mit einem hohen Grad an Modifizierbarkeit aus. Aus diesem Grund ist die Verwendung von MOFs als Sensormaterial für eine schnelle, effiziente und selektive Detektion von Analyten ideal. Ein solcher MOF-Sensor könnte auf den entsprechenden Analyten eingestellt werden, wodurch eine potenziell sehr hohe Effizienz möglich ist.^[57] Typische Feuchtigkeitssensoren werden beispielsweise häufig auf Basis oxidischer Keramiken, Polymere und Elektrolyten hergestellt und reagieren auf oberflächlich adsorbierte Wassermoleküle mit einer Änderung des elektrischen Widerstandes.^[133] Dieser Mechanismus ist sehr schnell, aber nicht immer sehr selektiv, da auch andere Moleküle durch Adsorption auf der Sensoroberfläche zu einem Signal führen können. Um eine solche Querempfindlichkeit zu reduzieren, ist die Arbeitstemperatur einiger oxidischer Sensoren mit über 200 °C vergleichsweise hoch.^[57,134] Ein bei Raumtemperatur selektiver und schneller Sensor ist dementsprechend sehr interessant. Entsprechend der hohen strukturellen Vielfalt von MOFs sind auch viele potentielle Anwendungsmöglichkeiten dieser Materialklasse als Sensormaterial denkbar. Neben optischen und elektromechanischen Methoden werden in letzter Zeit zunehmend elektrische Messungen zur Generierung eines Messsignals verwendet.^[57] Bei den optischen Methoden wird häufig die Verschiebung der Absorptionsmaxima im Absorptionsspektrum^[135–139] und damit eine Farbänderung des MOFs bei Adsorption eines Analyten ausgenutzt. Ebenso kann durch die Interaktion eines Analyten mit dem MOF eine Photolumineszenz ausgelöscht^[140–144], verstärkt^[143,144] oder erst hervorgerufen^[145] werden. Aber auch die Änderung des Brechungsindex eines dünnen MOF-Films^[146] kann als Messgröße genutzt werden. Im Gegensatz dazu wird bei den elektromechanischen Methoden die Porosität des MOFs genutzt, um die bereits sehr hohe Sensitivität der jeweiligen Methode weiter zu verbessern. Hierbei sind die Immobilisierung von MOF-Filmen auf Mikrobiegebalken^[147–149] (*engl.*: microcantilever, Abbildung 2.13 A-E), Quarzkristall-Mikrowaagen^[150–152] (Abbildung 2.13 F und G) sowie auf akustischen-Oberflächen-Sensoren^[153] (*engl.*: surface acoustic wave sensor, SAW sensor) zu nennen. Die Nutzung des elektrischen Widerstandes von MOFs als Messsignal ist eine vergleichsweise neue Methode, da die meisten MOFs, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben wurde, als Isolatoren einzuordnen sind. Dennoch können auch diese MOFs mit Hilfe der Impedanzspektroskopie zur Bestimmung geringer Mengen Wasser^[154] (Abbildung 2.13 H und I) in einem Trägergas verwendet werden. Durch die Modifizierung von Zirkonium-basierten MOFs mit Aptameren ist ebenfalls die selektive Detektion von Biomolekülen^[155] und Drogen, wie beispielsweise Kokain^[156], möglich. Ebenso kann

die Änderung der elektrischen Kapazität der MOFs genutzt werden, um geringe Mengen von Alkoholen^[157] sowie Schwefelwasserstoff^[158] zu detektieren.

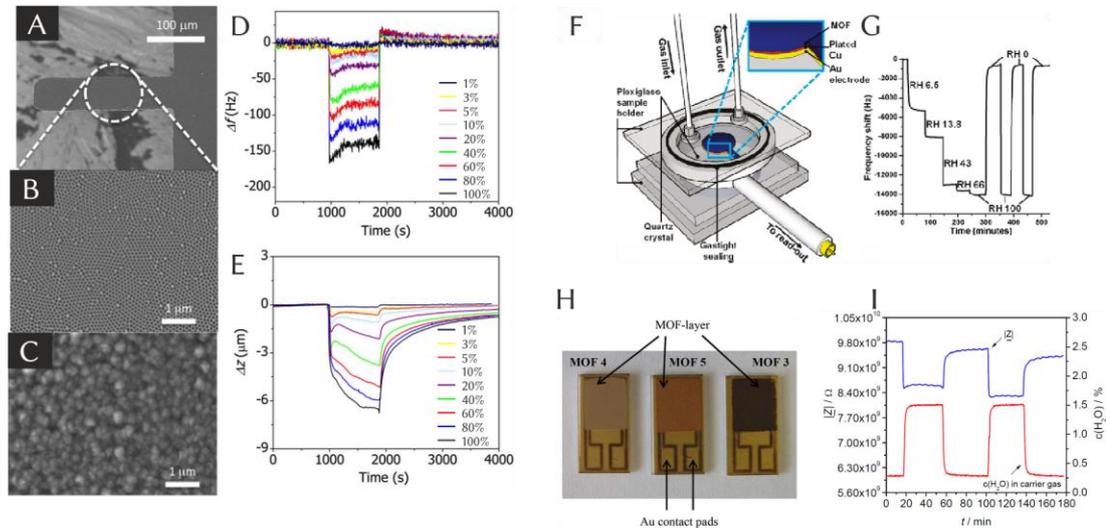


Abbildung 2.13: Auswahl aus den beschriebenen MOF-basierten Sensoren. A) Aluminiumoxid Microcantilever^[147] B) Nanostrukturierte Oberfläche des Cantilevers vor der Beschichtung. C) MIL-53(Al) Beschichtung auf Cantileveroberfläche.^[147] D) Änderung der Resonanzfrequenz als Antwort auf CO₂ im Gasstrom.^[147] E) Änderung der Ablenkung als Antwort auf CO₂ im Gasstrom.^[147] F) Elektrochemisch mit HKUST-1 beschichtete QCM für die Detektion von Wasser.^[151] G) Frequenzverschiebung der beschichteten QCM in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit.^{[151][150]} H) Mit Fe-BTC-MOF (1,3,5-Benzotricarbonsäure) beschichtete Interdigitalelektroden.^[154] I) Änderung der Impedanz in Anwesenheit von Wasser im Gasstrom.^[154]

Aufgrund der Entwicklung von porösen MOFs mit einer wesentlich besseren elektrischen Leitfähigkeit, ist mit diesen Materialien die Detektion von Analyten anhand der Änderung des elektrischen Widerstandes möglich. Daraus resultiert ein vergleichsweise einfacher und schnell zu realisierender Messaufbau der prinzipiell mit einem einfachen Multimeter realisierbar ist. Ganz besonders haben sich hier die Graphen-analogen zweidimensionalen MOFs hervorgetan, welche in Abschnitt 2.2.6 beschrieben wurden. Angesichts des sehr neuen und aktuellen Themas ist der genaue Mechanismus und damit die Ursache der Widerstandsänderung in Anwesenheit eines Analyten nicht vollständig geklärt. Als ein möglicher Effekt konnte die Änderung der elektronischen Struktur des MOFs durch die Interaktion von adsorbierten Gastspezies identifiziert werden. Mit Hilfe von *ab initio* Berechnungen^[159] an Monolagen konnte gezeigt werden, dass die Koordination von Kohlenstoffmonoxid und Stickstoffmonoxid an das Nickelkation im Ni₃bht₂ mit einem Ladungsübertrag von den Molekülen auf den MOF einhergeht. Damit verbunden ist eine Verschiebung des Fermi-Niveaus, wodurch die, zuvor als Halbleiter klassifizierte, MOF-Monolage nach diesem Chemisorptionsvorgang als metallisch einzustufen ist. Als Signal müsste demnach eine Verbesserung der Leitfähigkeit bzw. eine Verringerung des elektrischen Widerstandes zu verzeichnen

sein. Experimentelle Daten liegen hierfür allerdings nicht vor. Bei Sauerstoff konnte ein vergleichbarer Effekt nicht gefunden werden, da hier ausschließlich eine Physisorption und keine Chemisorption vermutet wird. Ein vergleichbarer Effekt konnte experimentell^[119] durch die Interaktion von Ammoniakgas mit dem Cu_3hhtp_2 beobachtet werden. Zunächst kann mittels der Infrarotspektroskopie eine starke Wechselwirkung zwischen Ammoniak und Kupfer, sowie eine Rotverschiebung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Banden beobachtet werden. Die mit UPS ermittelte Anhebung des Fermi-Niveaus um 1.13 eV, durch die Beladung des MOFs mit Ammoniak, kann möglicherweise mit einer *n*-Dotierung eines *p*-Typ Halbleiters erklärt werden. Eine solche Rekombination von Elektronen und Löchern ist mit einer verminderten Anzahl freier Ladungsträger gleichzusetzen und ist im Einklang mit der experimentellen Erhöhung des elektrischen Widerstandes während des Detektionsvorganges. Da der Cu_3hitp_2 auf eine analoge Weise auf Ammoniak in einem Trägergasstrom^[102] reagiert, ist zu vermuten, dass ein ähnlicher Mechanismus auch bei diesem MOF zu dem Messeffekt führt. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass die Änderung des elektrischen Widerstandes (Abbildung 2.14 A) von der Kombination aus Linker, Metallkation und Analyt abhängig ist.^[118] Diese Unterschiede können wiederum für eine Analyse prinzipieller Komponenten (*engl.*: principal component analysis, PCA, Abbildung 2.14 B) flüchtiger organische Stoffe (*engl.*: volatile organic compounds, VOC) genutzt werden. So konnte durch die Kombination der drei Triphenylen-basierten MOFs Cu_3hhtp_2 , Cu_3hitp_2 und Ni_3hitp_2 gezeigt werden, dass mit einer hohen Zuverlässigkeit zwischen Alkoholen, Aromaten, Amininen, Aliphaten und Ketonen unterschieden werden kann. Hierbei muss angemerkt werden, dass die drei verwendeten MOFs signifikant unterschiedliche Partikelgeometrien und Größen zeigten. Diese Unterschiede können ebenfalls einen Beitrag zu den gemessenen Signalintensitäten haben und damit zu Fehlern führen, wenn ausschließlich die Kombination aus Metallkation und Linker für die Auswertung herangezogen wird.

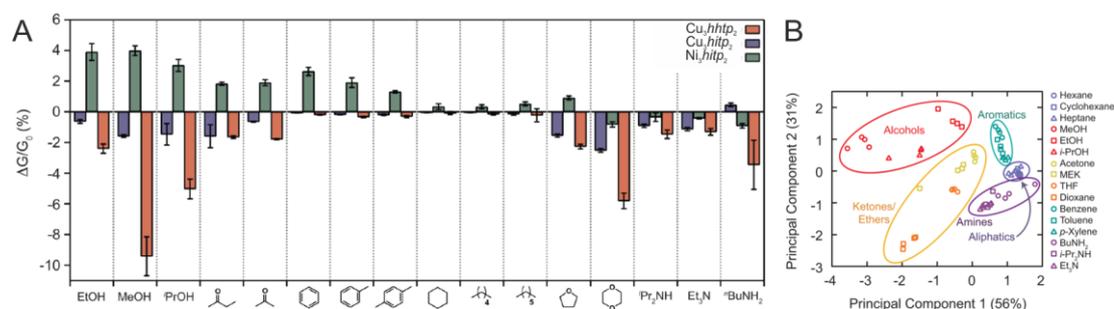


Abbildung 2.14: A) Antworten der drei Triphenylen-basierten MOFs Cu_3hhtp_2 , Cu_3hitp_2 und Ni_3hitp_2 auf verschiedene VOCs. B) Aus diesen Antworten ermittelte PCA zur Unterscheidung verschiedener Stoffklassen.^[118]

Die in diesen Messungen genutzten Sensoren wurden auf Basis von Interdigitalelektroden gefertigt, wobei die MOFs entweder in Form eines Pulvers oder Films auf die Elektrode aufgebracht wurde. Ein weiterer Ansatz ist das direkte Aufwachsen des Materials auf Baumwollstoff^[128], sodass ein Sensor hergestellt werden kann, der potentiell als Kleidung tragbar ist. Neben der hohen Flexibilität, unter Beibehaltung der elektrischen Leitfähigkeit, kann mit Hilfe der Nickel-basierten MOFs Ni_3hitp_2 und Ni_3hhtp_2 Kohlenstoffmonoxid und Schwefelwasserstoff detektiert werden. Dieser Effekt kann auch bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 18% beobachtet werden. Wenngleich dieser Wert einer vergleichsweise trockenen Umgebung entspricht, konnte mit Interdigitalelektroden auch bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60% und Ammoniak als Analyt ein verlässliches Messsignal^[102] erhalten werden. Daher wird davon ausgegangen, dass auch der flexible Sensor unter diesen Bedingungen arbeiten kann. Ein experimenteller Nachweis war wegen einer Limitierung des Messaufbaus bisher allerdings nicht möglich.^[128]

3 Analytische Methoden

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten analytischen Methoden sowie die zugehörige Probenpräparation vorgestellt. Untersuchungen zu den elektrischen Leitfähigkeiten der jeweiligen Materialien als Pulverproben und als Beschichtungen sind in Abschnitt 4.5 gesondert beschrieben.

3.1 Röntgen-Beugung

Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie diente in dieser Arbeit zur Charakterisierung der hergestellten Produkte hinsichtlich ihrer Kristallinität und Phasenreinheit, wodurch die Qualität des hergestellten Produktes beurteilt werden konnte.

Vor den Messungen wurden die Proben zunächst fein gemörsert, um Textureffekte zu vermeiden und zwischen zwei Röntgen-amorphen Folien eingeklemmt. Bei sehr geringen Probenmengen wurden die Folien vorher mit sehr wenig Vakuumpfett bestrichen, um die Probe im Strahlengang zu fixieren. Für die Messungen wurde ein Stadi P Transmissionsdiffraktometer der Firma STOE mit einem linearen positionsensitiven Detektor verwendet. Dieses war mit einem gebogenen Germanium(111)-Primärmonochromator ausgestattet, um eine monochromatische Kupfer-K α_1 -Strahlung von $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ zu gewährleisten. Soweit nicht anders angegeben, wurde in einem Winkelbereich von $2 - 50^\circ 2\theta$ und einer Schrittweite von $0.1^\circ 2\theta$ für 15 Sekunden gemessen. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit der Software WinXPOW 1.08 der Firma STOE sowie der Software OriginPro 2017 der Firma OriginLab.

Röntgen-Diffraktometrie von dünnen Filmen

Zur Charakterisierung von beschichteten Proben wurde ein Stadi P Reflektionsdiffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie der Firma STOE mit nicht monochromatisierter Kupfer-K α -Strahlung von $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ verwendet. Eine dünne Nickelfolie diente dabei als Sekundär-Monochromator. Soweit nicht anders angegeben, wurde in einem Winkelbereich von $3 - 50^\circ 2\theta$ und einer Schrittweite von $0.02^\circ 2\theta$ für 15 bis 150 Sekunden gemessen. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit der Software WinXPOW 1.08 der Firma STOE sowie der Software OriginPro 2017 der Firma OriginLab.

Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie

Die Bestimmung der Kristallstrukturen der Porphyrin-basierten Koordinationsverbindungen wurde mittels der Röntgen-Diffraktometrie an einem geeigneten Einkristall durchgeführt. Dazu wurde ein Kappa APEX II Einkristalldiffraktometer der Firma Bruker verwendet. Die Monochromatisierung der Kupfer-K α_1 -Strahlung von $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ erfolgte durch einen Germaniumkristall. Während der Messung wurde der Kristall mit Hilfe eines Cryostream Cooler der Firma Oxford Systems auf 233.15 K gekühlt. Die Auswahl eines geeigneten Kristalls erfolgte zunächst mit einem Lichtmikroskop und nach der Justierung auf einer Glaskapillare auf dem Goniometerkopf anhand des Beugungsverhaltens im Röntgenstrahl. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Metrik des Kristalls. Durch diese konnten die eigentlichen Messparameter von der Software des Diffraktometers ermittelt werden. Der APEX II CCD Flächendetektor wurde während der Messung bei einem Abstand von 36 mm verwendet, um Reflexe bei hohen Beugungswinkeln bis etwa $140^\circ 2\theta$ registrieren zu können. Die Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte über das Softwarepaket ShelX der Universität Göttingen und der grafischen Benutzeroberfläche Olex² der Firma OlexSys der Durham Universität. Die grafischen Darstellungen der Kristallstrukturen wurden mit der Software Diamond 3.2 der Firma Crystal Impact erstellt.

3.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (*engl.*: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) wurde zur Elementaranalyse und Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften dünner Cu₃hhtp₂-Filme auf mit Gold beschichteten Siliciumwafern verwendet. Vor der Messung wurde die Probe für 4 Stunden mit Ethanol in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert, um mögliche Gäste aus dem Porensystem zu entfernen. Die Messungen erfolgten im Ultrahochvakuum eines EA 10/100 Spektrometers der Firma Leybold Heraeus mit nicht monochromatisierter Magnesium-K α -Strahlung einer Energie von 1253.6 eV und eines Halbkugelanalysators eines Durchmessers von 100 mm. Die Messungen wurden im Institut für Festkörperphysik der Leibniz Universität Hannover von Saskia Zailskas durchgeführt. Für das Übersichtsspektrum wurde eine Passenergie von 150 eV und für hoch aufgelöste Orbital-Spektren 20 eV gewählt. Das Spektrum des Kohlenstoff 1s-Orbitals diente hierbei gleichzeitig als interne Referenz.

3.3 UV/Vis-Spektroskopie

Die spektroskopischen Untersuchungen im UV/Vis-Bereich von Beschichtungen wurden an einem UV/Vis-Spektrophotometer Cary 5E der Firma Varian in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 und 800 nm durchgeführt. Dünne und transparente Beschichtungen wurden dabei in einer Transmissionsgeometrie gemessen. Als Basislinienkorrektur diente ein unbeschichtetes Substrat.

Optisch nicht transparente Beschichtungen wurden mit einer Praying-Mantis-Einheit der Firma Harrick ebenfalls zwischen 200 und 800 nm vermessen. Als Basislinienkorrektur diente getrocknetes Bariumsulfat.

Zur Charakterisierung verdünnter Lösungen von Porphyrin-Vorstufen der Porphyrin-basierten Koordinationsverbindungen wurde ein Eon-Mikroplatten Photospektrometer der Firma BioTek verwendet, wobei ausschließlich die Küvetten-Messeinheit mit einer Quarzglasküvette 100-QS genutzt wurde. Zur Basislinienkorrektur wurde das jeweils verwendete Lösungsmittel ohne Probe verwendet.

3.4 Physisorption

Die Physisorptionsmessungen verschiedener Gase dienten zur Beurteilung der Porosität der hergestellten und Soxhlet-extrahierten Produkte. Soweit nicht anders angegeben, wurden die Proben zur Aktivierung vor den Messungen mindestens für 24 Stunden bei 80 °C im Vakuum ausgeheizt.

Argon-Physisorption

Die Physisorptionsmessungen mit Argon als Adsorptiv wurden bei 87 K an einem Autosorb-1-Analysator der Firma Quantachrome in einem Relativdruckbereich zwischen $3 \cdot 10^{-6}$ und 1 durchgeführt. Zur Auswertung wurde die Software AsiQwin 2.0 der Firma Quantachrome verwendet. Für die Charakterisierung der BET-Oberfläche wurde der Micropore-BET-Assistent der Software genutzt. Zur Bestimmung der Porenweitenverteilung wurden die Messdaten mit dem NLDFT Quantachrome Kernel „Ar at 87K zeolites/silica“ angefüttet. Die Messungen wurden von Alexander Mohmeyer und Mandy Jahns durchgeführt.

Kohlenstoffdioxid-Physisorption

Die Physisorptionsmessungen mit Kohlenstoffdioxid als Adsorptiv wurden bei 273 K an einem Autosorb-3-Analysator der Firma Quantachrome in einem Relativdruckbereich zwischen $3 \cdot 10^{-2}$ und 1 durchgeführt. Zur Temperierung diente ein Ethylenglykolbad. Die Auswertung erfolgte mit der Software AsiQwin 2.0 der Firma

Quantachrome. Die Messungen wurden von Alexander Mohmeyer und Mandy Jahns durchgeführt.

Wasser-Physisorption

Die Physisorptionsmessungen mit Wasser als Adsorptiv wurden bei 298 K an einem Aquadyne DVS-2 Analysator der Firma Quantachrome durchgeführt. Die Aktivierung erfolgte für 24 Stunden bei 80 °C in einem trockenen Stickstoffstrom bei einem Durchfluss von 100 mL min⁻¹. Der Messbereich lag zwischen 0.5 und 95 RH%. Zur Auswertung wurde die Software aquaWin der Firma Quantachrome verwendet. Die Messungen wurden von Sandra König an der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Michael Fröba durchgeführt.

3.5 TG/ TG-MS

Die thermische Stabilität des Cu₃hhtp₂-MOFs wurde mit Hilfe einer Thermowaage STA 409 PC der Firma Netzsch durchgeführt, welche für eine simultane Thermogravimetrie (TG) und dynamische Differenzkalometrie (*engl.*: differential scanning calorimetry, DSC) geeignet ist. Zusätzlich wurde der Abgasstrom mit einem QMS 403 D Aelos Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Netzsch gekoppelt, um auf diese Weise Abbauprodukte näher charakterisieren zu können. Zur Rauschunterdrückung wurde vor jeder Messung mit dem verwendeten Tiegel eine Leermessung bei gleichen Einstellungen durchgeführt, um eine Signalverbesserung zu erhalten. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 40 – 1000 °C mit einer Rampe von 5 °C min⁻¹ von Marc Krey durchgeführt. Als Messatmosphäre wurde sowohl Argon als auch ein Sauerstoff/Argon-Gemisch (20:80) verwendet.

3.6 Elektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

In dieser Arbeit wurden neben den Röntgen-Methoden auch rasterelektronenmikroskopische Methoden zur Überprüfung des Partikelwachstums verwendet. Dafür wurden mit Gold bedampfte Siliciumwafer mit verdünnten, wässrigen Dispersionen betropft und das Lösungsmittel anschließend verdampft. Die endgültige Trocknung erfolgte im Vakuum. Für eine Übersicht interessanter Proben wurden diese Proben zunächst in einem JSM-6610LV Rasterelektronenmikroskop der Firma JEOL mit Wolfram-Haarnadelkathode betrachtet. Arbeitsabstand und Beschleunigungsspannung wurden dabei individuell an die Probe und sowie die

Fragestellung angepasst. Hochaufgelöste Aufnahmen wurde im Institut für Physikalische Chemie an einem JSM-6700F der Firma JEOL mit Wolfram-Feldemissions-Kathode von Hendrik Albert Schulze aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung wurde hier stets mit 2 kV gewählt.

Zusätzlich wurde das JSM-6610LV zur Beurteilung der Beschichtungsqualität sowie zur Schichtdickenbestimmung an Bruchkanten der Substrate verwendet. Für die Betrachtungen von Oberflächen beschichteter Substrate wurden diese mittels eines Graphitklebebandes auf Trägern fixiert. Analog erfolgte die Bestimmung der Schichtdicke. Die Substrate wurden zunächst mit einem Diamantstift auf der Rückseite eingeritzt, per Hand gebrochen und anschließend so an einem Aluminiumträger fixiert, dass die Bruchkante des Substrates betrachtet werden kann.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie wurde zur Betrachtung und Beurteilung der Orientierung des Porensystems innerhalb eines einzelnen Partikels verwendet. Dazu wurden 10 μL einer verdünnten und wässrigen Dispersion des MOFs auf einen TEM-Träger getropft. Als Träger wurden Quantifoil® Kupfernetze mit einer 10 nm dünnen Kohlenstoffschicht verwendet. Zur besseren Trocknung des Lösungsmittels wurde der Träger vor dem Auftragen des Materials auf einem Filterpapier platziert und beim Trockenvorgang mit einer Petrischale abgedeckt. Die Messungen wurden von Dawid Peter Warwas im Laboratorium für Nano- und Quantenengineering (*kurz*: LNQE) der Leibniz Universität Hannover an einem Tecnai G2 F20 TMP Transmissionselektronenmikroskop der Firma FEI durchgeführt. Die Bestimmung der Porengröße erfolgte mit der Software ImageJ.

3.7 Rasterkraftmikroskopie

Für die Bestimmung der Partikelgröße und -dicke einzelner Partikel wurde in dieser Arbeit die Rasterkraftmikroskopie verwendet. Dafür wurden 10 μL einer verdünnten und Wasser-basierten MOF-Dispersion auf einen Siliciumwafer mit einer dünnen SiO_2 -Schicht aufgetragen, sodass sich das Material auf der Oberfläche des Wafers ablagern konnte. Nach einer Latenzzeit von 20 Minuten erfolgte eine Schleuderbeschichtung bei 3000 Umdrehungen pro Minute, um überschüssiges Material und Lösung zu entfernen. Die Messungen erfolgten an einem diDimension V Rasterkraftmikroskop der Firma Veeco, welches mit einem Pointprobe® Silicium Cantilever ausgestattet war, im intermittierenden Modus (*engl.*: tapping mode). Soweit nicht anders angegeben, erfolgte die Messung auf einer Fläche von $10 \cdot 10 \mu\text{m}^2$ bei 0.5 Hz und einem Winkel von 0° . Zur Auswertung wurde die

Software Nanoscope 7.30 der Firma Veeco sowie die Software Gwyddion des Tschechischen Metrologischen Instituts in Brünn verwendet. Die Messungen wurden von Christopher Belke im Institut für Festkörperphysik der Leibniz Universität Hannover im Arbeitskreis von Prof. Rolf Haug durchgeführt.

3.8 Konfokalmikroskopie

Konfokalmikroskopische Aufnahmen wurden in dieser Arbeit in Ergänzung zu den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zur Beurteilung der Schichtqualität sowie zur Bestimmung der Beschichtungsdicke verwendet. Für diese Messungen wurde das Konfokalmikroskop DCM 3D der Firma Leica im Laboratorium für Nano- und Quantenengineering (LNQE) genutzt. Lichtmikroskopische Aufnahmen wurden bei 10- sowie 50-facher Vergrößerung aufgenommen. Konfokalmikroskopische Aufnahmen wurden bei 50-facher Vergrößerung mittels einer EPI50x 0.9-L Linse durchgeführt, wobei eine Schrittweite von 0.2 μm entlang der z -Achse verwendet wurde. Die Auswertung erfolgte mit der Software LeicaScan DCM3D der Firma Sensofar sowie mit der Software Gwyddion des Tschechischen Metrologischen Instituts in Brünn. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde vorsichtig mit einem Metallspatel ein Kratzer in die Beschichtung gemacht. Bei der Verwendung von Polymerfolien als Substrat wurden diese zusätzlich auf einem planaren Objektträger fixiert. Die Messungen wurden von Dr. Hans-Christoph Schwarz sowie Tim-Joshua Pinkvos durchgeführt.

3.9 Zeta-Potential

Die Bestimmung des Zeta-Potentials diente in dieser Arbeit hauptsächlich zur Beurteilung der Stabilität von Beschichtungslösungen. Für die Messungen wurden stark verdünnte Dispersionen in Wasser verwendet und erfolgten mit einem Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Instruments. Für die pH-abhängigen Messungen wurde außerdem ein Autotitrator MPT-2 der Firma Malvern Instruments mit einer Durchlaufmessaufzelle DTS1061 verwendet. Die Ermittlung des Zeta-Potentials wurde über eine Dreifachbestimmung bei jedem pH-Wert realisiert. Die Auswertung der Messergebnisse wurde mit der Software Zetasizer 7.02 der Firma Malvern Instruments sowie mit OriginPro 2017 der Firma OriginLab durchgeführt.

3.10 Impedanzspektroskopie

Die impedanzspektroskopischen Untersuchungen an gepressten Proben der linearen Koordinationspolymere wurden im Arbeitskreis von Prof. Paul Heitjans im Institut

für Physikalische und Elektrochemie der Leibniz Universität von Dr. Björn Licht durchgeführt. Für diese Messungen wurden die Pulverproben mit einer Hydraulikpresse für etwa 30 Minuten mit einem Gewicht von 10 Tonnen (entspricht etwa 19.5 kbar) in Tabletten mit einem Durchmesser von 8 mm gepresst. Zur Reduzierung des Kontaktwiderstandes, wurden die Messing-Elektroden zuvor mit einem Graphit-basierten Leitlack bestrichen. Die Messungen erfolgten an einem Concept 41 Spektrometer der Firma NovocontrOL in einem Messbereich zwischen 10^{-2} und 10^8 Hz.

4 Experimenteller Teil

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente und Beschichtungsmethoden vorgestellt. Hierbei wird unterschieden zwischen den eindimensionalen Koordinationspolymeren, den Arbeiten zum zweidimensionalen MOF Cu_3hhtp_2 sowie zu den dreidimensionalen Zr-fum -MOF und UiO-66-NH_2 . Ein weiteres Hauptaugenmerk liegt außerdem auf den unterschiedlichen Methoden zur Herstellung dünner MOF-Beschichtungen und den Messmethoden der elektrischen Leitfähigkeit des Cu_3hhtp_2 -MOFs.

4.1 Eindimensionale Koordinationspolymere

In diesem Abschnitt wird die Synthese von eindimensionalen Koordinationspolymeren beschrieben. Neben der Synthese eines neuen Porphyrin-basierten Koordinationspolymeren mit Cobalt als Zentralatom werden auch die, von F. L. Kempf gefundenen, Kronenether-basierten Verbindungen mit Silber als Zentralatom behandelt.

4.1.1 Synthese von Vorläuferverbindungen

Für die Synthese von Porphyrin-basierten Koordinationspolymeren, wurde *meso*-Tetraphenylporphyrin (*kurz*: TPP) als Referenzmolekül verwendet, welches zuvor aus Pyrrol und Benzaldehyd hergestellt werden konnte. Um die Bindungswalenz am zentralen Cobalt-Kation zu erhöhen, wurde dieses vor der Reaktion zum Koordinationspolymer in Anwesenheit von Salzsäure oxidiert. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

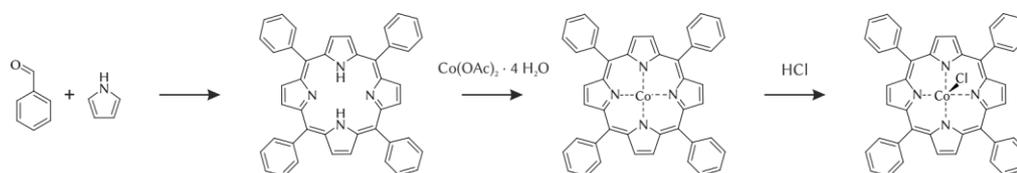


Abbildung 4.1: Reaktionsschema zur Synthese des CoTPPCI-Moleküls als Vorläuferverbindung für eindimensionale Koordinationspolymere.

Die Synthese des *meso*-Tetraphenylporphyrins erfolgte nach Adler *et al.*^[160] mit 5.55 mL (80 mmol, 1 Äquivalent (*kurz*: Äq.)) frisch destilliertem Pyrrol und 8.10 mL (80 mmol, 1 Äq.) Benzaldehyd in 300 mL Propionsäure. Die Reaktionslösung wurde für 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Rohprodukt filtriert, mit Methanol, heißem dest. Wasser und Ethanol

gewaschen. Anschließend konnten violette Kristalle des Porphyrins geborgen werden. Nach einer zusätzlichen Extraktion in einer Soxhlet-Apparatur mit Methanol konnten etwa 2.1 g Produkt bei einer Ausbeute von 17% erhalten werden.

Die Insertion von Cobalt in das TPP erfolgte über eine abgewandelte Synthese nach Anderson *et al.*^[161] unter Verwendung des Cobalt-(II)-acetat Tetrahydrates. Dazu wurden 922 mg (1.5 mmol, 1 Äq.) TPP und 747 mg (3 mmol, 2 Äq.) Cobalt-(II)-acetat Dihydrat in 150 mL *N,N*-Dimethylformamid (*kurz*: DMF) gelöst. Diese Lösung wurde für 3 Tage bei 50 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und destilliertem (*kurz*: dest.) Wasser gewaschen. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wurde diese über Natriumsulfat getrocknet und anschließend unter reduziertem Druck eingeeengt. Durch eine zusätzliche Extraktion in einer Soxhlet-Apparatur mit Methanol konnten etwa 0.95 g CoTPP bei einer Ausbeute von 94% erhalten werden.

Um mehr Bindungsvalenz am Zentralatom für eine Koordination zur Verfügung zu stellen, erfolgte eine Oxidation von Cobalt(II) zu Cobalt(III). Dazu wurden 150 mg (1.1 mmol, 1 Äq.) des zuvor hergestellten CoTPP in 113 mL Methanol gelöst. Nach der Zugabe von 0.5 mL (5.6 mmol, 25 Äq.) konzentrierter Salzsäure wurde das Reaktionsgemisch bei 50 °C für 3 Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde in Chloroform aufgenommen, mit dest. Wasser gewaschen und anschließend die organische Phase unter reduziertem Druck eingeeengt. Es konnten 151 mg CoTPP_{Cl} bei einer Ausbeute von 96% erhalten werden.

4.1.2 Synthese von [CoTPP(*bipy*)](Co_{0.1}((H₂)_{0.9}TPP)-Einkristallen

Die Synthese dieses Porphyrin-basierten Koordinationspolymers erfolgte durch eine modifizierte Synthese des [FeTPP(*bipy*)]^[162]. Hierzu wurden 10.6 mg (0.015 mmol, 1 Äq.) CoTPP_{Cl} in 4.5 mL DMF und parallel 14.1 mg (0.09 mmol, 6 Äq.) 4,4'-Bipyridin in 1.5 mL absolutem (*kurz*: abs.) Ethanol gelöst. Beide Lösungen wurden zusammen in ein 7 mL-Schraubdeckelglas gegeben, verschlossen und für 48 Stunden bei 120 °C in einen Umluftofen gestellt. Nach weiteren 4 Tagen konnten vereinzelt dunkelviolette stäbchenförmige Kristalle in der Syntheselösung beobachtet werden.

4.1.3 Synthese von $[\text{Ag}(\text{18K6})(\text{bipy})]\text{ClO}_4$

Die Synthese der Kronenether-basierten Koordinationspolymere erfolgte ohne eine vorherige Synthese von Vorläuferverbindungen, da die Bildung des Silber-Kronenether-Komplexes wesentlich schneller ist, als die der entsprechenden Cobalt-Porphyrin-Einheit. Dazu wurden 159 mg (0.6 mmol, 1.2 Äq.) 18-Krone-6 in 24 mL abs. Ethanol gelöst und 104 mg (0.5 mmol, 1 Äq.) Silberperchlorat hinzugegeben. Die Lösung wurde mindestens 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 78 mg (0.5 mmol, 1 Äq.) 4,4'-Bipyridin in 8 mL abs. Ethanol gelöst und unter Rühren zu der Silber-Lösung gegeben. Es konnte sehr schnell die Bildung eines weißen Feststoffes beobachtet werden. Das Gemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Präzipitat zentrifugiert. Der Überstand wurde dekantiert, der Feststoff in 30 mL abs. Ethanol dispergiert und erneut zentrifugiert. Nach einem weiteren Waschvorgang wurde das Produkt im Vakuum getrocknet.

4.1.4 Synthese von $[\text{Ag}(\text{bipy})]\text{ClO}_4$

Die Synthese der Verbindung ohne Kronenether diente für die Leitfähigkeitsmessungen als Referenz, da dieses Material zwar eine ähnliche Struktur entlang der Polymerkette zeigt, aber durch den fehlenden Ringliganden eine andere Kristallstruktur aufweist. Die Synthese erfolgte analog der Synthese mit Kronenether. Dazu wurden 207 mg (1 mmol, 1 Äq.) Silberperchlorat in 48.1 mL abs. Ethanol gelöst. Danach wurden 156 mg (1 mmol, 1 Äq.) 4,4'-Bipyridin in 16 mL abs. Ethanol gelöst und unter Rühren zu der Silber-Lösung gegeben. Es konnte sehr schnell die Bildung eines weißen Feststoffes beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur ohne Rühren stehen gelassen, da die Viskosität des Gemisches signifikant höher war, als bei der analogen Synthese mit Kronenether. Nach 24 Stunden wurde das Präzipitat zentrifugiert, der Überstand dekantiert und der Feststoff wieder in 30 mL abs. Ethanol dispergiert. Anschließend wurde erneut zentrifugiert und nach einem weiteren Waschvorgang das Produkt im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

4.1.5 Synthese von $[\text{Ag}(\text{18K6})\text{bipy}]\text{BF}_4$

Dazu wurden 145 mg (0.55 mmol, 1.1 Äq.) 18-Krone-6 in 24 mL abs. Ethanol gelöst und 97 mg (0.5 mmol, 1 Äq.) Silbertetrafluoroborat hinzugegeben. Die Lösung wurde mindestens 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 78 mg (0.5 mmol, 1 Äq.) 4,4'-Bipyridin in 8 mL abs. Ethanol gelöst und unter Rühren zu der Silber-Lösung gegeben. Es konnte sehr schnell die Bildung eines weißen Feststoffes beobachtet werden. Das Gemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt

und anschließend das Präzipitat zentrifugiert. Der Überstand wurde dekantiert, der Feststoff in 30 mL abs. Ethanol dispergiert und erneut zentrifugiert. Nach einem weiteren Waschvorgang wurde das Produkt im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

4.1.6 Synthese von $[\text{Ag}(\text{bipy})\text{BF}_4]$

Analog zu 4.1.4 diente die Synthese ohne Kronenether als Ringligand als Referenz für die nachfolgende Charakterisierung des Koordinationspolymers. Dazu wurden 195 mg (1 mmol, 1 Äq.) Silbertetrafluoroborat in 48.1 mL abs. Ethanol gelöst. Danach wurden 78 mg (1 mmol, 1 Äq.) 4,4'-Bipyridin in 16 mL abs. Ethanol gelöst und unter Rühren zu der Silber-Lösung gegeben. Es konnte sehr schnell die Bildung eines weißen Feststoffes beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur ohne Rühren stehen gelassen, da die Viskosität des Gemisches signifikant höher war, als bei der analogen Synthese mit Kronenether. Nach 24 Stunden wurde das Präzipitat zentrifugiert, der Überstand dekantiert und der Feststoff wieder in 30 mL abs. Ethanol dispergiert. Anschließend wurde zentrifugiert und nach einem weiteren Waschvorgang das Produkt im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

4.2 Zweidimensionale MOFs mit unterschiedlicher Partikelmorphologie

In diesem Abschnitt wird die Synthese des zweidimensionalen Cu-2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen-MOFs (kurz: Cu_3hhtp_2) beschrieben. Die Synthese dieses MOFs wurde zuerst von Yaghi und Mitarbeitern veröffentlicht und die elektrische Leitfähigkeit des Materials an Einkristallen^[45] nachgewiesen. Dincă und Mitarbeiter haben daraufhin diesen MOF zusammen mit strukturell analogen Amino-Derivaten Ni_3hitp_2 und Cu_3hitp_2 bezüglich der Sensoreigenschaften getestet.^[118] Es bleibt allerdings anzumerken, dass bei der beschriebenen Synthese des Cu_3hhtp_2 keine Kontrolle über die Morphologie der verwendeten Partikel vorliegt und dieser Aspekt ausdrücklich in diesen Arbeiten nicht berücksichtigt wurde. Bei der Betrachtung der zugrundeliegenden Kristallstruktur dieser MOFs wird deutlich, dass die Partikelgeometrie sowohl die Ausdehnung des eindimensionalen Porensystems als auch des konjugierten π -Systems bestimmt. Daher wird diese einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit, die Kinetik des Adsorptionsvorganges und das maximale Aufnahmevermögen bei Sensormessungen haben. Aus diesem Grund ist ein Schwerpunkt dieser Arbeit die Morphologie des Cu_3hhtp_2 -MOFs gezielt zu steuern, um so die Eigenschaften des Materials zu beeinflussen. Eine genauere Betrachtung der Kristallstruktur erfolgt in Abschnitt 5.2

4.2.1 Synthese von Partikeln mit Stäbchenmorphologie

Die Synthese von Cu_3hhtp_2 -MOF-Partikeln mit Stäbchenmorphologie erfolgte auf drei Syntheserouten basierend auf der von Yaghi und Mitarbeitern berichteten solvothermalen Synthese.^[45] Als Alternative dazu wurde die Synthese auch mit Hilfe eines Ultraschallbades sowie einer Sonotrode bzw. eines Ultraschallfingers durchgeführt.

Solvothermale Synthese

Bei dieser Synthese wurden 7.9 mg (23 μmol , 1 Äq.) 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen Hydrat (kurz: H_6hhtph) zusammen mit 10.4 mg (28 μmol , 1.22 Äq.) Kupfer(II)trifluoro-acetylacetonat (alternativ 7.3 mg Kupfer(II)acetylacetonat) in 1 mL dest. Wasser suspendiert. Als Reaktionsgefäß diente für diese Synthesen ein 7 mL-Schraubdeckelglas. Anschließend wurden 0.1 mL (1 mmol, 45 Äq.) *N*-Methyl-2-pyrrolidon (kurz: NMP) hinzugegeben, dieses Gemisch für 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt und danach bei 80 °C für 16 Stunden in den Umluftofen gestellt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das dunkelblaue bis schwarze Präzipitat durch Zentrifugation bei 6000 rpm für 60 Minuten abgetrennt.

Die Reinigung erfolgte durch zweimaliges Redispersieren in 15 mL abs. Ethanol und anschließender Zentrifugation. Das Produkt wurde in wenig abs. Ethanol aufgenommen und in einem Schnappdeckelglas bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute war mit 1.3 mg (17% bezogen auf die eingesetzte Kupferquelle) relativ gering. Zur Verbesserung der Ausbeute konnte, nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur, ein Tropfen gesättigte Natriumchlorid- oder Natriumhydrogencarbonat-Lösung hinzugefügt werden, um die gebildete Dispersion vollständig zu destabilisieren.

Da die Synthese ohne Zusatz eines Fällungsmittels nur sehr wenig Ausbeute lieferte, wurde der Ansatz mit Kupfer(II)acetylacetonat um den Faktor 6.5 hochskaliert. Dazu wurden 51.3 mg (150 μ mol, 1 Äq.) H_6hhtph zusammen mit 47.9 mg (183 μ mol, 1.22 Äq.) Kupfer(II)acetylacetonat in 6.52 mL dest. Wasser suspendiert. Als Reaktionsgefäß diente für diese Synthesen ein 7 mL Schraubdeckelglas. Danach wurden 0.72 mL (8 mmol, 45 Äq.) *N*-Methyl-2-pyrrolidon (*kurz*: NMP) hinzugegeben, dieses Gemisch für 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt und dann bei 80 °C für 16 Stunden in den Umluftofen gestellt. Zusätzlich erfolgte in einer zweiten Synthese auch eine thermische Behandlung für 72 Stunden bei 80 °C. Alle weiteren Parameter wurden nicht weiter variiert. Gleichzeitig erfolgte eine Reinigung des Produktes mittels Dialyse. Dafür wurde die Produktdispersion mit etwas Wasser verdünnt, in einen Dialyseschlauch überführt und dieser danach für 3 Tage in einer großen Kristallisationsschale mit dest. Wasser platziert. Das Dialysewasser wurde jeweils nach 24 Stunden erneuert. Das Produkt wurde anschließend mit insgesamt 20 mL dest. Wasser in einen Einhalskolben überführt, mit flüssigem Stickstoff eingefroren und gefriergetrocknet.

Synthese im Ultraschallbad

Für die Synthesen im Ultraschallbad wurde zunächst der zuvor beschriebene Ansatz mit 28 μ mol Kupfer(II)acetylacetonat verwendet. Im Gegensatz zur solvothermalen Synthese erfolgte die Behandlung im Ultraschallbad für 6 Stunden ohne anschließendes Erhitzen im vorgeheizten Ofen. Die blau gefärbte Suspension wurde für 30 Minuten bei 6000 rpm zentrifugiert und der Überstand danach abgetrennt. Die Reinigung erfolgte durch zweimaliges Redispersieren in 5 mL abs. Ethanol und nachfolgender Zentrifugation. Das Produkt wurde in wenig abs. Ethanol aufgenommen und in einem Schnappdeckelglas bei Raumtemperatur getrocknet.

Zusätzlich erfolgte eine Skalierung der Synthese auf den zehnfachen Ansatz bei einer Durchführung in einem 100 mL Schraubdeckelglas. Aufgrund des höheren Volumens und der etwas größeren Wandstärke des 100 mL Schraubdeckelglases, im Vergleich

zum 7 mL Schraubdeckelglas, wurde die Behandlung im Ultraschallbad auf 10 Stunden erweitert.

Ebenso wurde für diesen Ansatz die Kombination aus Ultraschallbad mit anschließender thermischen Behandlung bei 45 °C durchgeführt. Diese Temperatur entsprach in etwa der Temperatur des Ultraschallbades nach einer Laufzeit von 6 Stunden.

Synthese mit Sonotrode

Für die Synthese mit der Sonotrode musste der ursprüngliche Ansatz vergrößert werden, da ansonsten die Mikrospitze nicht vollständig in die Reaktionslösung eingetaucht werden konnte. Die Synthesen wurden außerdem in Zentrifugenröhrchen mit 15 mL Gesamtvolumen durchgeführt und nicht in 7 mL-Schraubdeckelgläsern. Soweit nicht anders angegeben, wurde für die Synthesen 19.7 mg (58 μmol , 1 Äq.) H_6hhtph zusammen mit 18.4 mg (70 μmol , 1.22 Äq.) Kupfer(II)acetylacetonat in 5 mL dest. Wasser suspendiert. Anschließend wurden 0.25 mL (45 Äq.) NMP hinzugegeben, die Spitze der Sonotrode in die Reaktionslösung getaucht und für 1 Stunde mit einer Leistung zwischen 10 und 30% der maximalen Amplitude behandelt. Das Reaktionsgefäß wurde während der Reaktion von außen mit Eiswasser gekühlt. Nach der Reaktion wurde die blau gefärbte Suspension für 60 Minuten bei 6000 rpm zentrifugiert und der Überstand abgetrennt. Die Reinigung erfolgte durch zweimaliges Redispersieren in 15 mL abs. Ethanol und Zentrifugation. Das Produkt wurde in wenig abs. Ethanol aufgenommen und in einem Schnappdeckelglas bei Raumtemperatur getrocknet.

4.2.2 Synthese von Partikeln mit Plättchenmorphologie

Partikel mit einer Plättchenmorphologie sind von Interesse, da diese ein größeres konjugiertes π -System und gleichzeitig kürzere Poren haben sollten. Außerdem stehen mehr Poren, als bei Stäbchenpartikeln, zur Verfügung, wodurch das Blockieren einzelner Poren weniger Auswirkungen auf die Sensoreigenschaften haben sollte.

Einfluss verschiedener Modulatoren auf die Produktbildung des Cu_3hhtp_2

Die Synthese von Partikeln mit Plättchenmorphologie erfolgte mit Hilfe einer modifizierten Syntheseroute, die von Dincă und Mitarbeitern für die Synthese der MOFs mit Hexaaminotriphenylen als Linkermolekül beschrieben wurde.^[27,102] Zunächst wurden, in einer grundlegenden Untersuchung zum Einfluss verschiedener Additive auf die Kristallisation des Cu_3hhtp_2 , die potentiellen Modulatoren 1-Butanol,

2-Propanol, Ethanol, Methanol, DMF, THF, 2-Propanamin, 1-Propanamin, Pyrazol, Pyridin und Ammoniak verwendet. Für diese Syntheserieihe wurden 63 mg (0.26 mmol, 1.75 Äq.) Kupfer(II)nitrat Trihydrat in 2.4 ml dest. Wasser gelöst und 10 – 100 Äq. des jeweiligen Modulators hinzugegeben. Diese Lösung wurde anschließend zu einer Dispersion aus 51 mg (0.15 mmol, 1 Äq.) H_6hhtph in 2.4 mL dest. Wasser gegeben, umgeschwenkt und in einen vorgeheizten Umluftofen bei 80 °C für 24 Stunden gestellt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das dunkelblaue bis schwarze Präzipitat durch Zentrifugation bei 6000 rpm für 15 Minuten abgetrennt. Die Reinigung erfolgte durch zweimaliges Redispergieren in 15 mL abs. Ethanol und Zentrifugation. Das Produkt wurde anschließend in wenig abs. Ethanol aufgenommen und in einem Schnappdeckelglas bei Raumtemperatur getrocknet.

Skalierung der Synthese des Cu_3hhtp_2 mit Plättchenmorphologie

Aufgrund der vorangegangenen Syntheserieihe, wurde für weitere Untersuchungen die Synthese mit Ammoniak als Standardsynthese verwendet. Gleichzeitig erfolgte eine leichte Hochskalierung des Ansatzes um den Faktor 2. Soweit nicht anders angegeben, wurde die Synthese nach der folgenden Vorschrift durchgeführt:

Zunächst wurden 127 mg (0.53 mmol, 1.75 Äq.) Kupfer(II)nitrat Trihydrat in 2 ml destilliertem Wasser gelöst und 0.95 mL (15 mmol, 50 Äq.) konzentrierte Ammoniumhydroxid-Lösung hinzugegeben. Diese tiefblau gefärbte Lösung wurde anschließend zu einer Dispersion aus 103 mg (0.30 mmol, 1 Äq.) H_6hhtph in 8.4 mL dest. Wasser gegeben, umgeschwenkt und in einen vorgeheizten Umluftofen bei 80 °C für 24 Stunden gestellt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das dunkelblaue bis schwarze Präzipitat durch Zentrifugation bei 6000 rpm für 15 Minuten abgetrennt. Die Reinigung erfolgte durch zweimaliges Redispergieren in 15 mL abs. Ethanol und Zentrifugation. Das Produkt wurde in wenig abs. Ethanol aufgenommen und in einem Schnappdeckelglas bei Raumtemperatur getrocknet. Lösungsmittelfreie Proben wurden mit abs. Ethanol für 24 Stunden Soxhlet-extrahiert und danach im Vakuum getrocknet.

Für anschließende Beschichtungen wurde die Aufarbeitung des Materials leicht abgewandelt. Statt nach dem letzten Reinigungsschritt den MOF in abs. Ethanol zu dispergieren und zu trocknen, wurde das gesamte Präzipitat in 50, 200 und 400 mL dest. Wasser redispergiert. Daraus konnten stabile Dispersionen mit Massenkonzentrationen von etwa 2.4, 0.6 und 0.3 mg mL⁻¹ mit einer blauen Farbe erhalten werden und waren im Weiteren Verlauf sehr gut prozessierbar.

4.2.3 Simulation der Kristallstruktur des Cu_3hhtp_2

Da zum Cu_3hhtp_2 -MOF keine Einkristallstrukturdaten zur Verfügung standen, wurde die Kristallstruktur mit Hilfe des Programms Material Studio 2017 simuliert. Generell wird bei den Graphen-analogen zweidimensionalen MOFs davon ausgegangen, dass sich Schichten mit hexagonaler Symmetrie ausbilden, wobei zwei Linkermoleküle das Metallkation quadratisch-planar koordinieren. Diese Schichten können entweder eine AA- oder AB-Stapelfolge aufweisen. Bei der AA-Stapelfolge liegen alle Schichten perfekt übereinander und es liegen keine Verschiebungen untereinander vor. Bei der AB Stapelung sind die aufeinander folgenden Schichten gegeneinander versetzt, sodass diese nicht mehr deckungsgleich sind. Durch diese Anordnung kommt es zu einer Blockierung der Poren durch die benachbarten Schichten, wodurch die MOFs mit einer solchen Stapelfolge unporös sind. In der Literatur wird für diese Verbindungsklasse häufig eine AA-Stapelfolge beobachtet, wobei eine minimale Verschiebung der einzelnen Schichten möglich ist.^[45,102,111]

Für die Simulation wurden zunächst zwei Linkermoleküle mit einem Kupferkation in eine Simulationszelle mit der Raumgruppe $P6/mmm$ eingefügt und anschließend eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Die Gitterkonstanten a und b wurden danach manuell an die experimentellen Reflexpositionen bei 4.7 , 9.5 , 12.6 und $16.5^\circ 2\theta$ angepasst. Für die Gitterkonstante c erfolgte die Verfeinerung an der Reflexposition des sehr breiten Reflexes bei $28.2^\circ 2\theta$ und entspricht einem Abstand von 3.16 \AA zwischen den Schichten. Dieses Strukturmodell entspricht einer perfekten AA-Stapelfolge. Für den Vergleich mit experimentellen Daten wurde ein Diffaktrogramm eines Pulvers aus einer Synthese mit Kupfernitrat und 50 Äq. Ammoniak verwendet.

4.3 Dreidimensionale Zirkonium-MOFs für Sprühbeschichtungen

Die, in diesem Abschnitt behandelten, dreidimensionalen Zirkonium-MOFs dienen, in dieser Arbeit, ausschließlich als Separatorschicht in vollständig porösen MOF-Kondensatoren aus Abschnitt 4.4.5. Hierfür wurden der *Zr-fum*-MOF, sowie UiO-66-NH₂ ausgewählt, da diese in der Arbeitsgruppe Behrens sehr gut bekannt sind und die entsprechende Expertise genutzt werden konnte. Um ausreichend stabile MOF-Dispersionen zu erhalten, wurden die Synthesen zusätzlich so gewählt, dass Nanopartikel des entsprechenden MOFs verwendet werden konnten. Bei Zirkonium-MOF-Synthesen mit DMF als Lösungsmittel kann die Partikelgröße häufig durch die Zugabe von Wasser gesteuert werden.^[163] Da mit diesem Produkt keine hochkonzentrierte und stabile Dispersion für Sprühbeschichtungen erhalten werden konnte, wurde eine Synthesereihe des *Zr-fum*-MOFs mit abs. Ethanol als Lösungsmittel und den Modulatoren Benzoesäure, Essigsäure und Ameisensäure durchgeführt.

4.3.1 Synthese des *Zr-fum*-MOFs in Ethanol

Hierzu wurden 120 mg (0.52 mmol, 1 Äq.) ZrCl₄ in 10 mL abs. Ethanol gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe des jeweiligen Modulators (50 – 200 Äq.). Danach wurden 180 mg (1.55 mmol, 3 Äq.) Fumarsäure hinzugefügt, das Reaktionsgefäß verschlossen, kurz im Ultraschallbad homogenisiert und anschließend in einen vorgeheizten Umluftofen bei 120 °C gestellt. Das Einsetzen der Kristallisation kann schon nach wenigen Minuten bei Reaktionstemperatur beobachtet werden. Nach 24 Stunden wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Produkt nach Zentrifugation für 15 Minuten bei 6000 rpm und zweimaligem Waschen mit abs. Ethanol geborgen. Die Trocknung des Pulvers erfolgte bei Raumtemperatur im Vakuum.

Für die Verwendung als Sprühlösung wurde ein Ansatz mit 150 Äq. Essigsäure ausgewählt und das gesamte Pulver nach der Reinigung mittels Zentrifugation in 50 mL abs. Ethanol redispergiert, wodurch eine stabile Dispersion mit einer Massenkonzentration von etwa 2.4 mg mL⁻¹ erhalten wurde. Diese Dispersion kann ohne weitere Additive zum Sprühen mit dem automatisierten Sprühsystem verwendet werden kann.

4.3.2 Synthese von UiO-66-NH₂-Nanopartikeln

Im Falle des UiO-66-NH₂ konnte mit Hilfe einer DMF-basierten Synthese und dem Zusatz von Wasser eine stabile Dispersion mit hoher Konzentration erhalten werden.

Die Syntheseparameter entstammen einer Syntheseriehe von Hendrik Albert Schulze, weshalb an dieser Stelle ausschließlich das Material mit 50 Äq. H₂O betrachtet wird.

Für die Synthesen wurden 100 mg (0.43 mmol, 1 Äq.) ZrCl₄ in 25 mL DMF gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 81 µL (2.15 mmol, 5 Äq.) Ameisensäure zusammen mit 386 µL (21 mmol, 50 Äq.) dest. Wasser. Danach wurden 78 mg (0.43 mmol, 1 Äq.) 2-Aminoterephthalsäure hinzugefügt, das Reaktionsgefäß verschlossen, kurz im Ultraschallbad homogenisiert und in einen vorgeheizten Umluftofen bei 120 °C gestellt. Nach 24 Stunden wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Produkt nach Zentrifugation für 15 Minuten bei 6000 rpm und zweimaligem Waschen mit abs. Ethanol geborgen. Für die Verwendung als Sprühlösung wurde ein Ansatz mit 150 Äq. Essigsäure ausgewählt und das gesamte Präzipitat nach der Reinigung mittels Zentrifugation in 50 mL abs. Ethanol redispergiert. Dieser Dispersion wurde mit 2.6 mL einer 12 Gew.% ethanolischen Span[®] 80-Lösung versetzt, wodurch eine stabile Dispersion mit einer Massenkonzentration von etwa 2.4 mg mL⁻¹ erhalten werden konnte, die zum Sprühen mit dem automatisierten Sprühsystem verwendet wurde.

4.4 Präparation von MOF-Beschichtungen

Die Beschichtung von Oberflächen mit dem leitfähigen Cu_3hhtp_2 erfolgte im Hinblick auf Sensoranwendungen und als potentiell Elektrodenmaterial. Bei solchen Beschichtungen sind sowohl Dicke und Gleichmäßigkeit von zentraler Bedeutung. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen an verschiedenen Beschichtungs-techniken vorgenommen, um die beste Methode für die Anwendung zu finden. Voruntersuchungen wurden dabei im Rahmen der Bachelorarbeiten von Kaan Menekse^[164] und Karen Hindricks^[165] durchgeführt.

4.4.1 Schleuderbeschichtung

Im Allgemeinen sind Beschichtungen, die mit dieser Methode hergestellt werden, sehr dünn. Allerdings ist häufig zu beobachten, dass die Schichtdicke in den Randbereichen eine andere Stärke aufweist als in der Mitte des Substrates. Um durchgängige Beschichtungen zu erreichen, wurde die verwendete MOF-Dispersion bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 6000 rpm auf das Substrat getropft. Die Zugabe mehrerer Tropfen erfolgte durch eine Öffnung im Deckel des Gerätes mit Hilfe einer Spritze. Die Beschichtung wurde auf zuvor mit dest. Wasser und abs. Ethanol gereinigten quadratischen Glassubstraten mit einer Kantenlänge von 2 cm abgeschieden. Dazu wurden 500 μL abs. Ethanol zu 1 mL einer Dispersion einer Massenkonzentration von etwa 2.4 mg mL^{-1} Cu_3hhtp_2 -MOF hinzugefügt. Ohne den Zusatz von Ethanol konnte keine vollständige Benetzung des Substrates erreicht werden. Die Präparation erfolgte mit einem WS-400BZ-6NPP/AS Spin Coater der Firma Laurell Technologies Corporation.

4.4.2 Tauchbeschichtung

Im Gegensatz zu den nachfolgenden Beschichtungsmethoden, wurde bei dieser Variante der MOF während bzw. kurz vor dem Aufbringen auf die gewünschte Oberfläche an einer Grenzphase zwischen Wasser und Essigsäureethylester synthetisiert. Dazu wurden zunächst 10 mg (0.05 mmol, 1 Äq.) Kupfer(II)acetat Dihydrat in 40 mL dest. Wasser gelöst, 3 mg (0.05 mmol, 1 Äq.) NaCl hinzugegeben und vorsichtig mit 35 mL Essigsäureethylester überschichtet. Parallel wurden 7.2 mg (0.05 mmol) H_6hhtph mittels eines Ultraschallbades in 10 mL Essigsäureethylester gelöst. Zur Einstellung der Schichtdicke wurden 5 – 0.5 ml (0.025 – 0.0025 mmol) der resultierenden Lösung (5 mmol L^{-1}) vorsichtig zu der organischen Phase gegeben. Nach einer Weile diffundierte der Linker zu der Zwei-Phasen-Grenze, wo die Bildung einer dunkelblauen Grenzphase beobachtet werden konnte. Nach vollständigem Verdunsten des Essigsäureethylesters konnte der gebildete Cu_3hhtp_2 -MOF durch

Eintauchen und Herausziehen der zu beschichtenden Oberfläche in die wässrige Phase immobilisiert und an Luft bei Raumtemperatur getrocknet werden. Die Beschichtung erfolgte auf zuvor mit dest. Wasser und abs. Ethanol gereinigten quadratischen Glassubstraten mit einer Kantenlänge von 1 oder 2 cm.

4.4.3 Tropfbeschichtung

Diese Beschichtungsmethode ermöglichte vergleichsweise dicke Beschichtungen hoher Qualität. Außerdem wurden höher konzentrierte Dispersionen verwendet. Soweit nicht anders beschrieben, diente eine wässrige Dispersion mit einer Massenkonzentration von 2.4 mg mL^{-1} als Basis für diese Versuchsreihen. Die Qualität der Beschichtung war sehr stark abhängig von den Trocknungseigenschaften der verwendeten Dispersion. Um diese und damit die Beschichtungsqualität zu beeinflussen, wurden der Basisdispersion verschiedene Zusätze wie Ethanol und das Polymer Polyvinylpyrolidon (*kurz: PVP*) hinzugefügt. Dazu wurde zu einem Volumen von 1 mL der Basisdispersion 0.2 mL abs. Ethanol bzw. 0.1 mL einer wässrigen 5 Gew.% PVP-Lösung gegeben und anschließend mit Hilfe eines Vortexers für mindestens 2 Stunden bei 1400 rpm homogenisiert. Anschließend wurden 200 μL der jeweiligen Dispersion auf ein zuvor mit dest. Wasser und abs. Ethanol gereinigtes Glassubstrat getropft. Für diese Versuche wurden quadratische Glassubstrate mit einer Kantenlänge von 2 cm verwendet. Die Substrate wurden danach bei Raumtemperatur getrocknet, sodass eine gleichmäßig dunkelblaue Beschichtung resultierte.

4.4.4 Sprühbeschichtung

Die gleichmäßige Beschichtung von großflächigen Bereichen mit dem leitfähigen Cu_3hhtp_2 erfolgte mit Hilfe von Sprühbeschichtungen. Dazu wurden sowohl Beschichtungen manuell mit einer Airbrush Sprühpistole AFC-101A der Firma Sogolee als auch mit einem automatisierten Sprühsystem der Firma Walter Systemtechnik durchgeführt, welches mit einem elektropneumatischen Sprühventil SMS-02 ausgestattet ist und als Basis einen Tischroboters TT TableTop 1 D der Firma IAI Industrieroboter hat.

Für die manuellen Beschichtungen wurden wässrige Dispersionen einer Massenkonzentration von etwa 2.4 mg mL^{-1} ohne Zusätze verwendet. Das zu beschichtende Glassubstrat mit einer Kantenlänge von 2 cm wurde zunächst mit dest. Wasser und abs. Ethanol gereinigt und danach auf einer Heizplatte auf eine Oberflächentemperatur von etwa 50°C erhitzt. Anschließend erfolgte die Beschichtung mit der Dispersion, wobei möglichst gleichmäßige Hin- und

Zurückbewegungen der Sprühpistole über das Substrat als ein Beschichtungsdurchgang angesehen werden. Für prinzipielle Untersuchungen wurden 10 – 50 Durchgänge durchgeführt, um Filme unterschiedlicher Schichtdicke zu erhalten. Während dieses Vorgangs musste darauf geachtet werden, dass die Oberflächentemperatur durch die Sprühlösung nicht zu stark reduziert wird, da dadurch die Trocknungseigenschaften stark beeinflusst wurden.

Die automatisierten Beschichtungen wurden mit Hilfe eines Systems der Firma Walter Systemtechnik hergestellt, welches durch die Verwendung der XSEL-Steuerung exakte und reproduzierbare Sprühbeschichtungen lieferte. Neben der Konzentration der Sprühlösung, der Oberflächentemperatur der zu beschichtenden Substrate und der Anzahl an Sprühvorgängen, waren der Druck auf dem Behälter der Sprühlösung, der Zerstäuberdruck, die Zerstäubergeometrie, die Sprühgeschwindigkeit und die Einstellung des Rastenventils an der Sprüheinheit für die Dicke und Qualität der Beschichtung von entscheidender Bedeutung. Aufgrund von Voruntersuchungen mit Kohlenstoff-basierten Materialien konnte gezeigt werden, dass ein Druck von 0.8 bar an der Sprühlösung sowie 1.2 bar Zerstäuberdruck gute Beschichtungen ermöglichen, wobei das Sprühventil senkrecht zu der Substratoberfläche ausgerichtet war.^[166,167] Im Gegensatz zu diesen Arbeiten wurde jedoch eine Flachstrahl Zerstäuberdüse mit 4 Luftauslässen verwendet, wodurch ein ovales Sprühprofil erhalten wurde (Abbildung 4.2 C). Mit einem solchen Profil ist die Beschichtung von länglichen Objektträgern sehr gut und reproduzierbar durchführbar. Durch die Wahl eines konstanten Abstandes von Substrat zu Ventil von 6.3 cm konnte zudem sichergestellt werden, dass die verwendeten Objektträger über die ganze Breite gleichmäßig beschichtet wurden. Zusätzlich wurden Schablonen aus Aluminium verwendet, wodurch eine Beschichtung von 5 Objektträgern parallel ermöglicht werden konnte (Abbildung 4.2 rechts). Die Oberflächentemperatur betrug stets etwa 60 °C, um sowohl ein gutes Verdampfen des Wassers als auch Stabilität des Materials zu gewährleisten. Dabei konnten die Objektträger entweder mit einer konstanten oder einer individuellen Geschwindigkeit beschichtet werden. Bei Untersuchung bezüglich der Beschichtungsqualität wurden Dispersionen mit 2.4, 0.6 und 0.3 mg mL⁻¹ sowie Beschichtungsgeschwindigkeiten von 80, 100, 120, 140 und 160 mm s⁻¹ verwendet. Soweit nicht anders angegeben, wurden 100 Beschichtungsdurchgänge durchgeführt, wobei für einen Durchgang die Beschichtung von oben nach unten und anschließend von unten nach oben definiert wurde. Die Bewegung der Sprüheinheit ist ebenfalls in Abbildung 4.2 rechts dargestellt. Die auf diese Weise hergestellten Proben wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

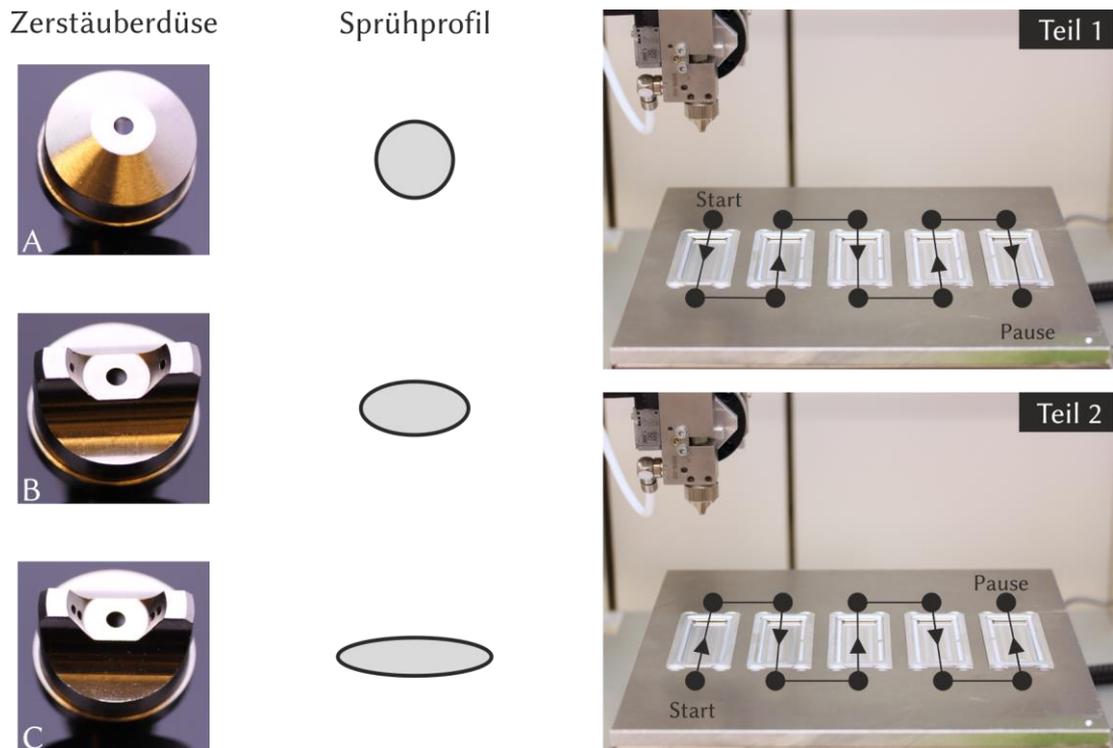


Abbildung 4.2: Links) Zerstäuberaufsätze mit dem jeweils zugehörigen Sprühprofil. Soweit nicht anders angegeben, wurde für die Beschichtungen Aufsatz C verwendet. Rechts) Für gleichzeitige Beschichtungen von 5 Proben verwendetes Setup. Der eingezeichnete Fahrweg garantiert eine gleichmäßige und reproduzierbare Beschichtung, da Warte- und Trockenzeiten für jede Probe gleich sind. Alternativ kann für jede Probe eine individuelle Beschichtungsgeschwindigkeit definiert werden. Fahrweg aus Teil 1 und Teil 2 ergibt zusammen ein Beschichtungsdurchgang.

Zur Verbesserung der Beschichtungsqualität wurde den Dispersionen eine ethanolische Lösung mit 12 Gew.% des Tensids Span[®] 80 hinzugefügt. Dabei wurden zu 50 mL der MOF-Dispersion 2.63 mL (2.4 mg mL^{-1}), 0.66 mL (0.6 mg mL^{-1}), bzw. 0.33 mL (0.3 mg mL^{-1}) der Tensidlösung gegeben und vor der Beschichtung mindestens für eine Stunde gerührt, um eine vollständige Durchmischung des Materials zu gewährleisten. Die, mit der Hilfe von Span[®] 80 hergestellten, Beschichtungen wurden nach dem Sprühen in abs. Ethanol getaucht und an der Luft getrocknet. Anschließend wurde ein weiterer Waschvorgang durchgeführt, bei dem die Beschichtung mit abs. Ethanol aus einer Spritzflasche abgewaschen wurde. Die Trocknung erfolgte erneut an der Luft. Eine zu schnelle Trocknung mit Druckluft führte häufig zu einer Rissbildung. Ebenso konnte durch das sofortige Spülen mit abs. Ethanol noch tensidhaltiges Material abgewaschen werden.

Diese Methode wurde durch die Verwendung von Sprühschablonen erweitert, um eine Strukturierung der Beschichtung zu erreichen. Neben konventioneller Airbrush-Schablonen mit verschiedenen geometrischen Mustern, wurden auch maßgeschneiderte Aluminium-Masken sowie ein dreiteiliges Testmuster mit Leiterbahnen verwendet (siehe Anhang Abbildung 8.6). Soweit nicht anders angegeben,

wurde für diese Beschichtungen stets eine Dispersion mit einer Konzentration von 2.4 mg mL^{-1} und einem Zusatz von Span[®] 80 genutzt. Als Substrat diente neben Glas auch Polycarbonat-Folie (*kurz*: PC).

4.4.5 Heterogene Sprühbeschichtung

Neben einfachen und einheitlichen Beschichtungen, deren Schichtdicke über die Konzentration der Sprühdispersion sowie die Anzahl der Sprühdurchgänge gesteuert werden konnte, waren mit dem gewählten Setup auch heterogene Beschichtungen mit unterschiedlichen Materialien möglich. Dadurch konnte eine individuelle Schichtfolge unterschiedlicher Komponenten erreicht werden. Zunächst wurde dieses Konzept für eine Dotierung der MOF-Beschichtungen ausgewählt, indem eine zusätzliche Schicht Graphitoxid (*kurz*: GO) oder Poly(4-vinylpyridin) (*kurz*: P4P) aufgetragen wurde. An dünnen CNT-Beschichtungen konnte bereits gezeigt werden, dass eine zusätzliche Schicht GO, aufgrund der funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Materials und des damit verbundenen elektronenziehenden Effektes, zu einer *p*-Dotierung führt und damit die elektrische Leitfähigkeit der CNT-Filme verbessert werden kann.^[167] Eine Beschichtung mit P4P hingegen sollte, aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom der Pyridin-Funktionen, einen elektronenschiebenden Effekt zeigen und damit zu einer *n*-Dotierung führen. Gleichzeitig sollten beide zusätzliche Schichten zu einer stärkeren Fixierung der MOF-Beschichtung auf dem Substrat ermöglicht werden.

Dotierung mit GO und P4P

Für die Dotierungsversuche wurde, analog zu den reinen MOF-Beschichtungen in Abschnitt 5.3.5, das automatisierte Sprühsystem mit einer Dispersion einer Konzentration von 2.4 mg mL^{-1} verwendet. Da es trotz der Automatisierung bei unterschiedlichen Chargen bzw. Beschichtungsdurchgängen zu Abweichungen (z.B. in der Schichtdicke) kommen kann, wurden mehrere Substrate in einem Durchgang und damit unter vergleichbaren Bedingungen beschichtet. Aus jedem Durchgang blieb ein Substrat als Referenz ohne zusätzliche Dotierungsschicht. Für diese Versuche wurden dünne MOF-Filme mit 25 Sprühdurchgängen verwendet. Für die Dotierung wurde auf eine manuelle Sprühbeschichtung mittels Airbrush zurückgegriffen. Die GO-Synthese erfolgte nach einer verbesserten Hummers-Methode^[168–170] mit Kaliumpermanganat in einem Gemisch aus Schwefelsäure und Phosphorsäure (Volumenverhältnis 90:10) und wurde von Hendrik Albert Schulze durchgeführt. Aus dem gefriergetrockneten GO wurde eine Dispersion einer Konzentration von 2.5 mg mL^{-1} in Wasser hergestellt und diese vor der Beschichtung mindestens 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, um eine homogene und stabile

Dispersion zu erhalten. Die Dotierung erfolgte durch 30 Sprühdurchgänge. Für die Dotierung mit P4P wurde eine ethanolische Lösung mit einer Konzentration von $12.7 \mu\text{g mL}^{-1}$ gewählt und 10 bzw. 20 Beschichtungsvorgänge durchgeführt.

Heterostrukturen mit Zr-MOFs

Neben den Dotierungsversuchen wurden auch heterogene Beschichtungen mit nicht leitfähigen MOFs als elektrisch isolierende Zwischenschicht durchgeführt. Durch eine leitfähige Grund- sowie eine leitfähige Oberschicht war auf diese Weise prinzipiell ein vollständig poröser MOF-Kondensator realisierbar. Der generelle Aufbau ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Für die Separatorschicht wurden Nanopartikel des Zr-*fum*-MOFs sowie des UiO-66-NH₂ aus Abschnitt 4.3 ausgewählt, deren ethanolische Dispersionen ebenfalls mit der automatisierten Sprühbeschichtung abgeschieden werden konnten. Für die Beschichtungen mit den leitfähigen MOFs wurden 50 und für die Zirkonium-MOFs 40 Beschichtungsdurchgänge durchgeführt. Zwischen den jeweiligen MOF-Schichten erfolgte stets ein Reinigungsschritt in abs. Ethanol, um überschüssiges Span® 80 zu entfernen.

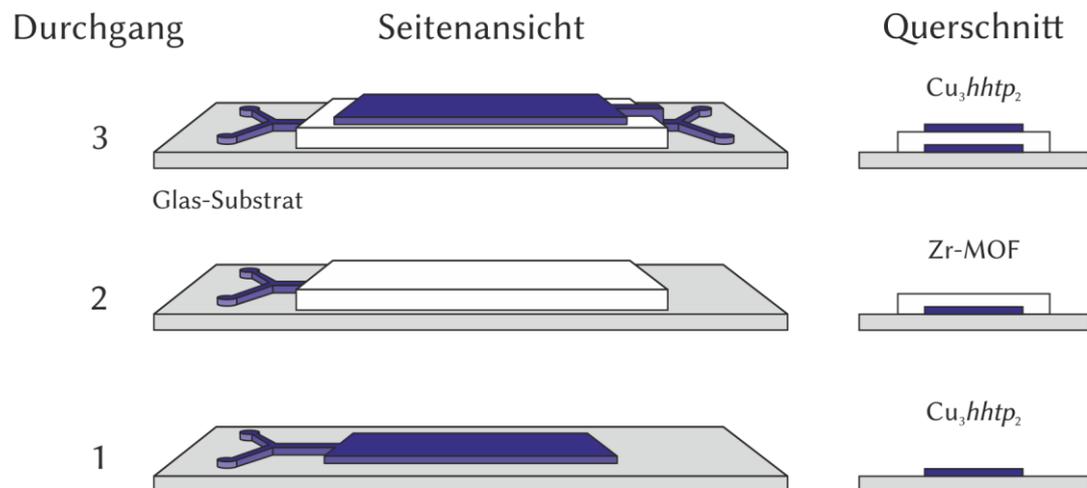


Abbildung 4.3: Prinzipielle Sprühsequenz und Aufbau eines vollständig porösen MOF-Kondensators als Seitenansicht (Mitte) und Querschnitt (rechts).

4.5 Leitfähigkeitsuntersuchungen und Sensoriktests

Die Leitfähigkeit sowie Sensoreigenschaften der untersuchten MOFs sind von zentralem Interesse für diese Arbeit. Deswegen wurden sowohl an Pulverproben als auch Beschichtungen Untersuchungen bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit ohne und mit Analyt durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurde ein Versastat 4 Potentiostat der Firma Ametek verwendet.

4.5.1 Leitfähigkeitsmessungen von gepressten Pulverproben

Für prinzipielle Untersuchung der Leitfähigkeit wurden zuvor Soxhlet-extrahierte und im Vakuum getrocknete Pulver der jeweiligen Probe mit Hilfe einer Hydraulikpresse in Tabletten eines Durchmessers von 8 mm gepresst. Soweit nicht anders angegeben, wurde mit einem Gewicht von einer Tonne (1.95 kbar) für eine Minute gepresst. Bei einer Verwendung von 14 bis 32 mg Probenmenge wurden Tabletten mit 0.13 bis 0.41 mm Dicke erhalten. Die Tabletten wurden in einer Glovebox mit Argon-Atmosphäre in eine selbstgebaute Testzelle aus Teflon eingesetzt und verschraubt. Als Kontakte wurden Messingelektroden verwendet. Die Messzelle wurde in einen Exsikkator überführt und die Proben anschließend außerhalb der Glovebox charakterisiert. Eine Messzelle, sowie ein schematischer Aufbau sind in Abbildung 4.4 gezeigt.

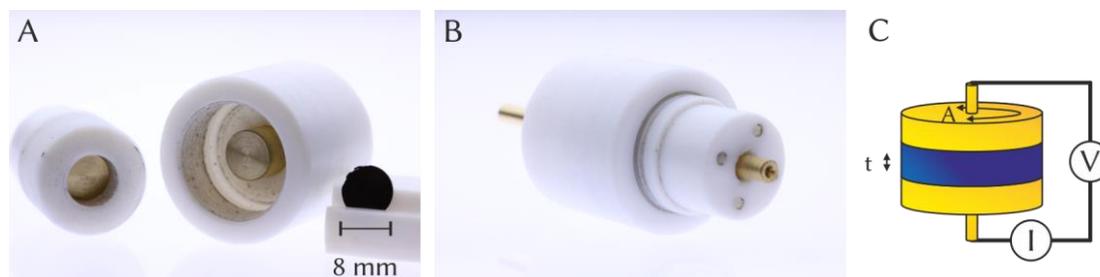


Abbildung 4.4: A) Geöffnete Messzelle aus Teflon und Messingelektroden mit gepresster Tablette B) verschlossene Messzelle. Stromabnehmer werden mit Krokodilklemmen kontaktiert. C) schematischer Aufbau des hier verwendeten 2-Kontakt-Messaufbaus.

Zur Charakterisierung der Proben wurden zunächst lineare Voltammetrie-Messungen mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1} im Bereich von -1 V bis $+1 \text{ V}$ bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei einem ohmschen Verhalten ließ sich aus der Steigung der Widerstand R und mit Hilfe der Probendimension die spezifische Leitfähigkeit σ des Materials ableiten. Um die Konstanz dieser Werte zu überprüfen, wurden an vereinzelt Proben Cyclovoltammetrie-Messungen mit den gleichen Parametern und 50 Durchgängen durchgeführt.

Der zuvor geschilderte Aufbau ist gemäß Abbildung 2.2 als 2-Kontakt-Messmethode einzuordnen. Damit ist der hierdurch erhaltene spezifische Widerstand und die

elektrische Leitfähigkeit durch Kontakt- und Kabelwiderstand verfälscht. Um den reinen Messwert des Materials zu erhalten, wurde für Tabletten die van der Pauw-Methode verwendet. Hierzu wurden die gepressten Tabletten mit Edelstahlmessspitzen in der Glovebox kontaktiert (Abbildung 4.5) und der elektrische Widerstand mit einem Keithley 2100: 6 ½ Multimeter gemessen. Die Daten wurden mit der Software LabView ausgelesen. Die Messung wurde bei gleicher Kontaktierung und zyklischer Vertauschung der Messkontakte dreimal wiederholt, um die Korrekturfaktoren zu bestimmen. Mit Gleichung 8 konnte im Anschluss der spezifische elektrische Widerstand die elektrische Leitfähigkeit bestimmt werden.

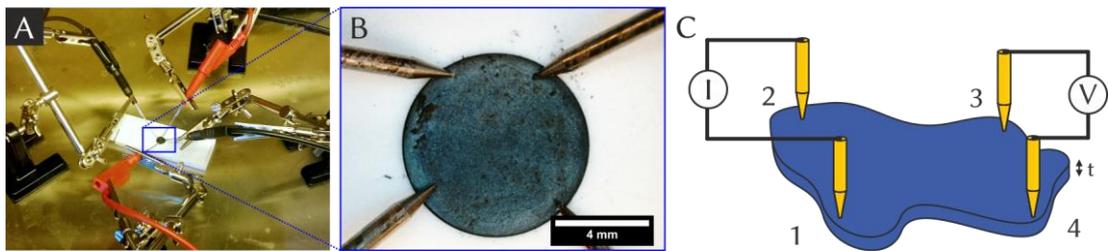


Abbildung 4.5: A) van der Pauw Aufbau in der Glovebox zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes von gepressten Proben. B) Lichtmikroskop Aufnahme der Kontaktierung einer exemplarischen Probe. C) schematische Darstellung der van der Pauw-Methode.

4.5.2 Sensormessungen von gepressten Pulverproben

Die Charakterisierung der Sensoreigenschaften von gepressten Pulverproben erfolgte in einer modifizierten Testzelle aus Teflon. Für geringe Analytkonzentrationen wurde vor der Zelle ein Dreihalskolben mit Septum positioniert, sodass die Analyten direkt in den Trägergasstrom injiziert werden können. Die Zu- und Ableitung war so an der Zelle angebracht, dass das Trägergas und Analyt das zu testende Material durchströmen konnten. Als Trägergas diente für diese Versuche Argon. Der Messaufbau ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Die Messungen erfolgten bei einem angelegten Strom von 500 mV. Als Messgröße wurde die Änderung des Widerstandes des Systems gegen die Zeit aufgetragen. Die erste Injektion des Analyten erfolgte nach Einstellen eines möglichst konstanten Anfangswertes.

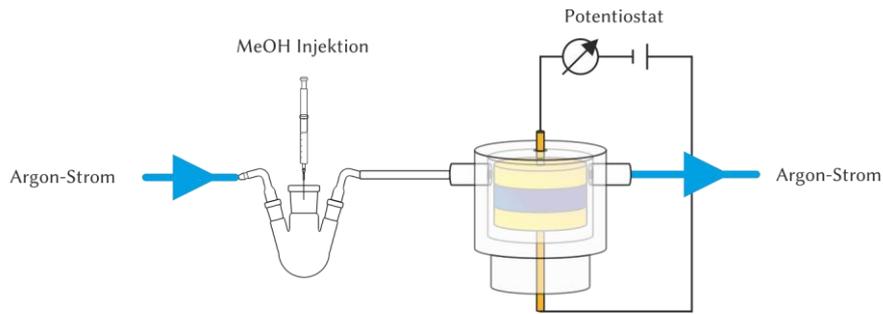


Abbildung 4.6: Messaufbau für prinzipielle Sensorik-Messungen mit Hilfe einer 2-Kontakt-Messzelle zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes von gepressten Proben in Anwesenheit von geringen Mengen eines Analyten.

Zur Abschätzung der Reaktion dieser Beschichtungen auf andere Testgase und größere Mengen, wurde eine Gasentwicklungsapparatur anstelle des Dreihalskolbens mit Septum verwendet. Um Wasser, welches bei der Gasentwicklung freigesetzt wurde, aus dem Gasstrom zu entfernen, wurde dieser zusätzlich durch eine Trocknung geleitet, um die Messwerte nicht zu verfälschen. Bei der Entwicklung von Ammoniak wurde konz. NH_4OH -Lösung langsam zu NaOH -Plätzchen getropft, wodurch NH_3 -Gas gebildet wurde. Zur Trocknung des Gasstromes wurde ein Trockenturm mit Kaliumhydroxid gefüllt und hinter der Gasentwicklung platziert. Die Entwicklung von Kohlenstoffdioxid erfolgte durch das Zutropfen von halbkonz. HCl zu Calciumcarbonat. Der Gasstrom wurde mittels konz. Schwefelsäure entwässert. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 4.7 gezeigt.

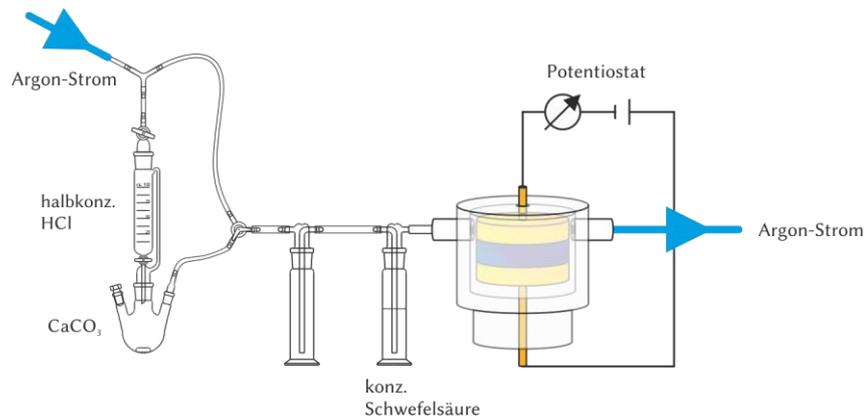


Abbildung 4.7: Modifizierter Messaufbau für prinzipielle Sensorik-Messungen mit Hilfe einer 2-Kontakt-Messzelle zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes von gepressten Proben in Anwesenheit von größeren Mengen eines Analyten. Dieser wurde zuvor durch eine Gasentwicklungsapparatur chemisch bereitgestellt (hier ist die Entwicklung von Kohlenstoffdioxid gezeigt) und der Gasstrom durch eine entsprechende Trocknung entwässert.

4.5.3 Leitfähigkeitsmessungen von Beschichtungen

Die elektrische Charakterisierung von beschichteten Oberflächen erfolgte mit Hilfe eines 4-Kontakt-Messstandes. Hierbei wurden federgelagerte Prüfspitzen verwendet, um mögliche Inhomogenitäten der Oberflächen auszugleichen und einen gleichmäßigen Druck auf die zu charakterisierende Beschichtung zu gewährleisten. Für die Messungen wurde ein Keithley 2100: 6 ½ Multimeter verwendet und die Daten mit der Software LabView ausgelesen. Diese Messungen wurden meist in einem offenen System an der Laborluft und bei Raumtemperatur durchgeführt. Ausgewählte Proben wurden zusätzlich in einer Glovebox mit Argon-Atmosphäre charakterisiert, sodass ein Partialdruck von Wasser und Sauerstoff unter 0.5 ppm gewährleistet werden konnte. Aus den so ermittelten Oberflächenwiderständen konnte, unter Berücksichtigung der Beschichtungsdicke, die spezifische Leitfähigkeit des Materials ermittelt werden. Zur Berechnung wurden die, durch Konfokalmikroskopie oder Rasterelektronenmikroskopie erhaltenen, Schichtdicken verwendet.

Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen

Der beschriebene 4-Kontakt-Messstand konnte für temperaturabhängige Messungen erweitert werden. Dazu wurde eine Heizfolie mit einer Leistung von 10 W auf einem thermisch isolierenden Block aus Teflon fixiert. Über die Heizfolie wurde Kupferblech als Heizplatte gelegt und ebenfalls fixiert, sodass eine gut heizbare Oberfläche entsteht. Mit Hilfe eines Temperaturschalters TSM 125 der Firma H Tronic konnte die Oberflächentemperatur des Kupferbleches bis zu einer Temperatur von 70 °C eingestellt werden. Der Temperaturfühler wurde dazu zwischen Kupferblech und Heizfolie eingebracht. Die Überprüfung der Probenoberfläche erfolgte mittels eines Kontaktthermometers direkt auf der Probenoberfläche. Um durch Gastmoleküle hervorgerufene Effekte zu vermeiden, wurden diese Messungen ebenfalls in der Glovebox mit Argon-Atmosphäre durchgeführt. Durch eine Auftragung der Leitfähigkeit gegen die inverse Temperatur in einem Arrhenius-Plot, konnte anhand dieser Messungen die fundamentale Bandlücke des Materials bestimmt werden. Eine schematische Darstellung des verwendeten Messaufbaus ist in Abbildung 4.8 gezeigt.

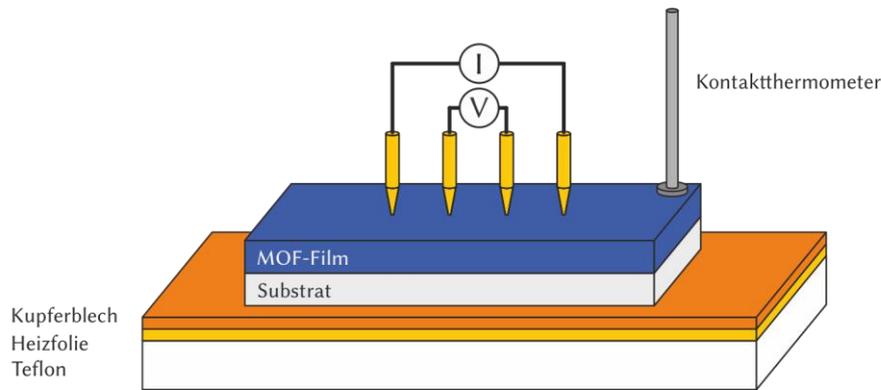


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des 4-Punkt-Messaufbaus. Eine selbst gebaute Heizplatte diente der Temperierung der Proben für Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit der Substrattemperatur.

Leitfähigkeitsmessung gebogener Polycarbonat-Folien

Aufgrund der Möglichkeit, leitfähige MOF-Beschichtungen auf flexiblen Substraten abscheiden zu können, wurde auch der Einfluss des Biegewinkels einer PC-Folie auf den elektrischen Widerstand der Beschichtungen analysiert. Dazu wurden vier Drähte gemäß der 4-Kontakt-Methode aus Abbildung 2.2 mit Silberleitlack auf einem beschichteten Substrat kontaktiert und anschließend in der Glovebox zwischen zwei Stativen mit Klammern horizontal fixiert. Durch das Bewegen der Stative erfolgte ebenso das Biegen der Probe. Die Bestimmung des Widerstandes wurde mit einem Keithley 2100: 6 ½ Multimeter und der Software LabView durchgeführt. Die Auslenkung wurde mittels Millimeterpapier im Hintergrund und Digitalfotos bestimmt. Für diese Auswertung wurde die Software CorelDRAW 2017 der Firma Corel verwendet.

Leitfähigkeitsmessungen unter Beleuchtung

Aufgrund der Halbleiter-Eigenschaften des Cu_3hhtp_2 -MOFs wurde die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des eingestrahlt Lichtes gemessen. Um jegliche Biegung des Materials auszuschließen, wurde dafür ein beschichtetes Glassubstrat ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) verwendet. An den vier Ecken wurde jeweils ein Kontakt mit Hilfe von Silberleitlack fixiert und die Probe anschließend in der Glovebox vermessen. Neben der Belichtung der Lampen innerhalb der Glovebox erfolgte auch eine direkte Beleuchtung mit einer weißen LED-Lampe. Für eine Messung unter Lichtausschluss wurde ein Polymergehäuse über der Probe platziert. Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes erfolgte alle 10 Sekunden durch ein Keithley 2100: 6 ½ Multimeter und der Software LabView.

4.5.4 Sensormessungen mit beschichteten Glassubstraten

Für qualitative Untersuchungen der Sensoreigenschaften von beschichteten Oberflächen wurde der, in Abbildung 4.6 gezeigte, Aufbau leicht modifiziert. Die Messzelle aus Teflon wurde durch ein Rohr aus Quarzglas ersetzt, sodass die Probe direkt dem Gasstrom ausgesetzt wird. Als Elektroden dienten zwei gebogene Kupferbleche am Rand des Substrates. Um eine möglichst guten Kontakt zwischen Elektroden und Probe zu gewährleisten, wurde die Kontaktfläche mit Silberleitlack bestrichen. Als Trägergas diente Argon und die Messungen wurden bei einem angelegten Strom von 500 mV durchgeführt. Als Messgröße wurde die Änderung des elektrischen Widerstandes des Systems gegen die Zeit aufgetragen. Die erste Injektion des Analyten in den Dreihalskolben erfolgte nach Einstellen eines möglichst konstanten Anfangswertes. Soweit nicht anders angegeben, wurden 20 μL Methanol in Abständen von 20 Minuten injiziert. Der modifizierte Aufbau inklusive Kontaktierung ist in Abbildung 4.9 gezeigt.

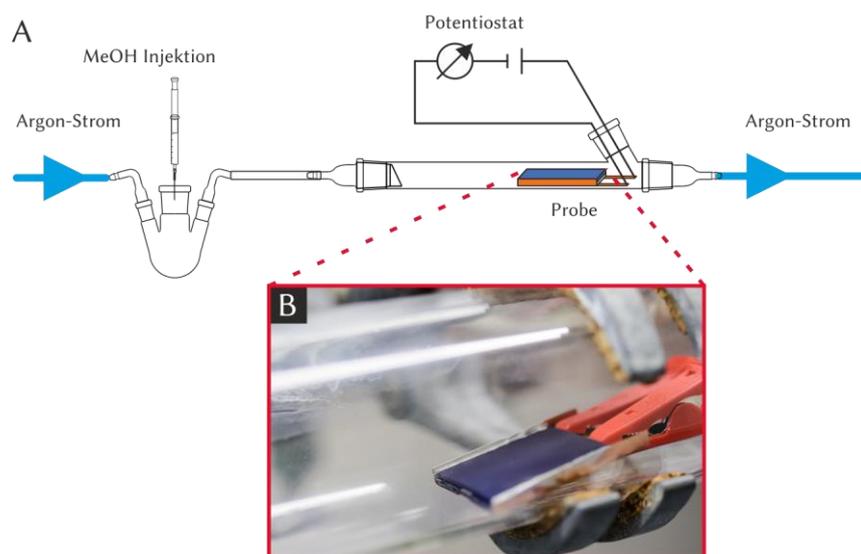


Abbildung 4.9: A) Schematischer Aufbau und B) Digitalfotografie des MOF-Sensors im Messaufbau für qualitative Sensorik-Messungen von beschichteten Substraten.

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in drei größere Abschnitte zu unterteilen. Zunächst werden die eindimensionalen Koordinationspolymere hinsichtlich ihrer Kristallinität und ihren elektrischen Eigenschaften untersucht. Danach werden die unterschiedlichen Synthesestrategien für den zweidimensionalen und elektrisch leitfähigen Cu_3hhtp_2 -MOF im Hinblick auf die resultierende Partikelmorphologie diskutiert. Abschließend werden die hergestellten Beschichtungen hinsichtlich allgemeiner Aspekte wie der elektrischen Leitfähigkeit und der Sensoreigenschaften betrachtet.

5.1 Eindimensionale Koordinationspolymere

Die Synthesen der eindimensionalen Koordinationsverbindungen gehen auf Arbeiten zu Silber-basierten LCPs^[43,44] von F. L. Kempf zurück. Diese Arbeiten dienten primär zur strukturellen Aufklärung von Einkristallen dieser Verbindungen, wobei verschiedene Linkermoleküle, Anionen und Ringliganden untersucht wurden. Aufgrund der strukturellen Analogie dieser linearen Koordinationsverbindungen zu den in Abschnitt 2.2.5 beschriebenen elektrisch leitfähigen Phtalocyanin-basierten Materialien wurde für diese Arbeit die Verbindungen $[\text{Ag}(\text{18K6})\text{bipy}]\text{X}$ (X: ClO_4^- - und BF_4^- -Anion) ausgewählt, um zunächst prinzipielle Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit dieser Koordinationspolymere zu charakterisieren. Für den Ladungsausgleich wurden hierbei sowohl das Perchlorat- als auch das Tetrafluoroborat-Anion verwendet. Ebenso wurden auf analoge Weise Porphyrin-basierte lineare Koordinationsverbindungen mit Cobalt als Metallkation und 4,4'-Bipyridin als Linkermolekül hergestellt und charakterisiert. Da diese eine stärkere Analogie zu den genannten Phtalocyanin-basierten Verbindungen haben, werden die Porphyrin-basierten linearen Koordinationspolymere zuerst behandelt.

5.1.1 Porphyrin-basierte LCPs

Im Gegensatz zu den Silber-basierten Verbindungen, geht bei der Synthese linearer Koordinationsverbindungen auf Basis von Porphyrinen die Komplexierung des Metallkations durch den Ringliganden in einer eigenen Stufe der Synthese des Koordinationspolymers voraus. Zur Insertion des Metallkations wird das Cobalt(II)acetat als Metallquelle verwendet. In einem weiteren Schritt erfolgt die Oxidation unter sauren Reaktionsbedingungen zu Cobalt in der Oxidationsstufe +3. Das Chloridion der Salzsäure ist hierbei am Metallkation koordiniert und dient gleichzeitig als Gegenion zum Ladungsausgleich. Das resultierende CoTPPCl dient

anschließend als Edukt für die Synthese des Koordinationspolymers oder weiterer Zwischenstufen. Die Berechnung der Bindungswerten (siehe Anhang Tabelle 1-5) erfolgte nach der Bestimmung der Kristallstrukturen (siehe Anhang Tabelle 6-15) anhand der Bindungslängen zwischen zentralem Cobalt-Kation und den koordinierenden Atomen der Liganden und tabellierten Literaturwerten.^[171,172]

Synthese von Vorläuferverbindungen

Zunächst wird der Syntheseverlauf vom freien Porphyrin bis zu dem CoTPPCL näher beleuchtet. Aufgrund der zum Teil deutlichen Farbwechsel während der Reaktionssequenz ist die UV/Vis-Spektroskopie eine sehr aussagekräftige Methode zur Charakterisierung der einzelnen Reaktionsstufen. Die Spektren sind zusammen mit den zugehörigen Strukturformeln in Abbildung 5.1 dargestellt. Charakteristisch für ein freies Tetraphenylporphyrin in Chloroform ist die sehr intensive Soret-Bande^[173-175] bei einer Wellenlänge von 418 nm in Kombination mit vier weniger intensiven Q-Banden^[173-175] bei 514 nm, 548 nm, 591 nm und 645 nm. Nach der Insertion des Cobalts ändert sich die Farbe der Lösung von rosa zu dunkelrot. Ebenso ist eine Änderung des Spektrums zu beobachten. Die Soret-Bande ist leicht zu einer geringeren Wellenlänge von 416 nm verschoben und es ist nur noch eine einzelne Q-Bande bei 528 nm zu beobachten. Die anschließende Oxidation des Cobalts führt zu einer Verschiebung beider Banden zu 431 nm bzw. 546 nm, was auch mit einer Farbänderung zu rot-orange einhergeht. Im Gegensatz zu dem freien Porphyrin ist das CoTPPCL sowohl in unpolaren Lösungsmitteln, wie Toluol und Chloroform, als auch in polaren Lösungsmitteln, wie DMF und Ethanol, löslich, was für die Synthese nachfolgender Verbindungen von Vorteil ist.

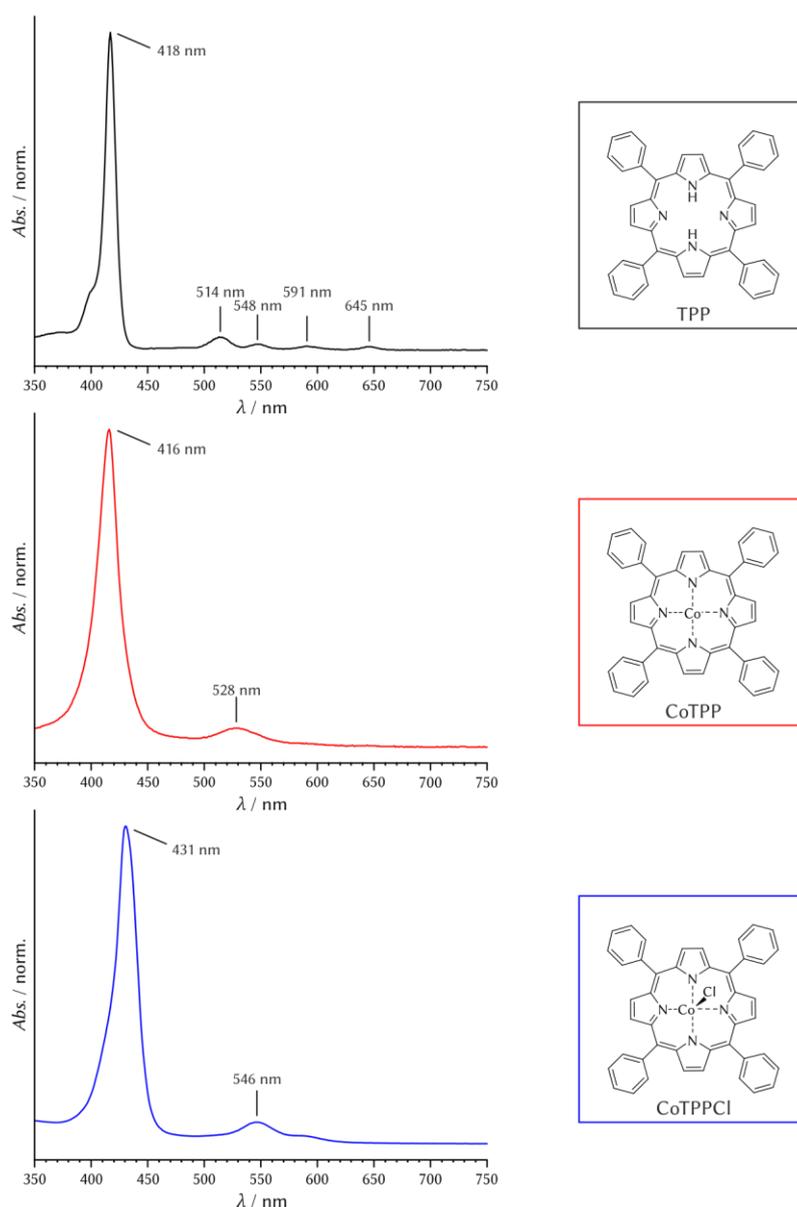


Abbildung 5.1: UV/Vis-Absorptionsspektren molekularer Vorläuferverbindungen von TPP (schwarz) CoTPP (rot) und CoTPPCL (blau).

Zunächst erfolgte die Synthese von Koordinationspolymeren in Chloroform als Lösungsmittel. Um die Reaktivität der potentiellen Modulatoren Pyrazol und Pyridin abschätzen zu können, wurden Kristallisationsversuche mit CoTPPCL in Anwesenheit beider Modulatoren durchgeführt. Es zeigte sich bei diesen Versuchen schnell, dass Pyrazol sehr stark an das Cobaltzentrum des Porphyrins koordiniert und es zur Kristallisation von in Chloroform unlöslichen Komplexen kommt. Es konnte in einer Reaktionslösung mit einem Verhältnis von 1 Äq. CoTPPCL zu 0.9 Äq. Pyrazol bereits nach kurzer Reaktionszeit von 1 – 2 Stunden die Kristallisation von gut definierten Kristallen bei Raumtemperatur beobachtet werden. Nach einem weiteren Kristallwachstum wurden Einkristalle aus der Reaktionslösung isoliert und die Kristallstruktur konnte mit Hilfe der Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie

ermittelt werden. In Abbildung 5.2 B ist der Ausschnitt der Strukturlösung dieses Komplexes zu sehen. Auffällig ist, dass der resultierende Komplex zwei Pyrazol-Moleküle beinhaltet und damit vom Verhältnis der Edukte abweicht. Diese befinden sich in einem Abstand von 1.95 Å symmetrisch auf beiden Seiten des Porphyrin-Ringes. Das Chlorid-Anion liegt mit einem Abstand von 5.41 Å zum Cobaltzentrum ungebunden im Kristallgitter vor. Ebenso ist auch keine Wechselwirkung zwischen dem Chloroform-Molekül und dem Porphyrin-Komplex zu beobachten. Neben der Anwesenheit des Chlorids als Gegenion ist auch die Bindungswertsumme^[43,44,171] eines Komplexes ein guter Hinweis auf den Oxidationszustand des Metallions sowie die Verteilung der Bindungsanteile zwischen Ringligand und Modulator bzw. Linker. Bei diesem Komplex ist bei einer Bindungswertsumme^[171] von 3.3 von Cobalt in der Oxidationsstufe +3 auszugehen, wobei sich 32% der gesamten Valenz auf die beiden Pyrazol-Moleküle verteilt. Im Vergleich dazu entfallen bei den Silber-LCPs mit Kronenether als Ringliganden etwa 55% der Gesamtvalenz^[43] auf die beiden Linkermoleküle. Allerdings wird bei diesen Verbindungen Silber in der Oxidationsstufe +1 verwendet, weshalb die Valenz der einzelnen Bindung vom Betrag her geringer ist als beim Porphyrin-Komplex. In einem Überschuss an Pyridin ist keine Kristallisation eines Produktes mehr zu beobachten. Die Farbänderung der Reaktionslösung zu einem dunkleren Rot deutet jedoch darauf hin, dass ein neuer Komplex mit Pyridin gebildet wurde. Eine nähere Untersuchung dazu wurde allerdings nicht durchgeführt.

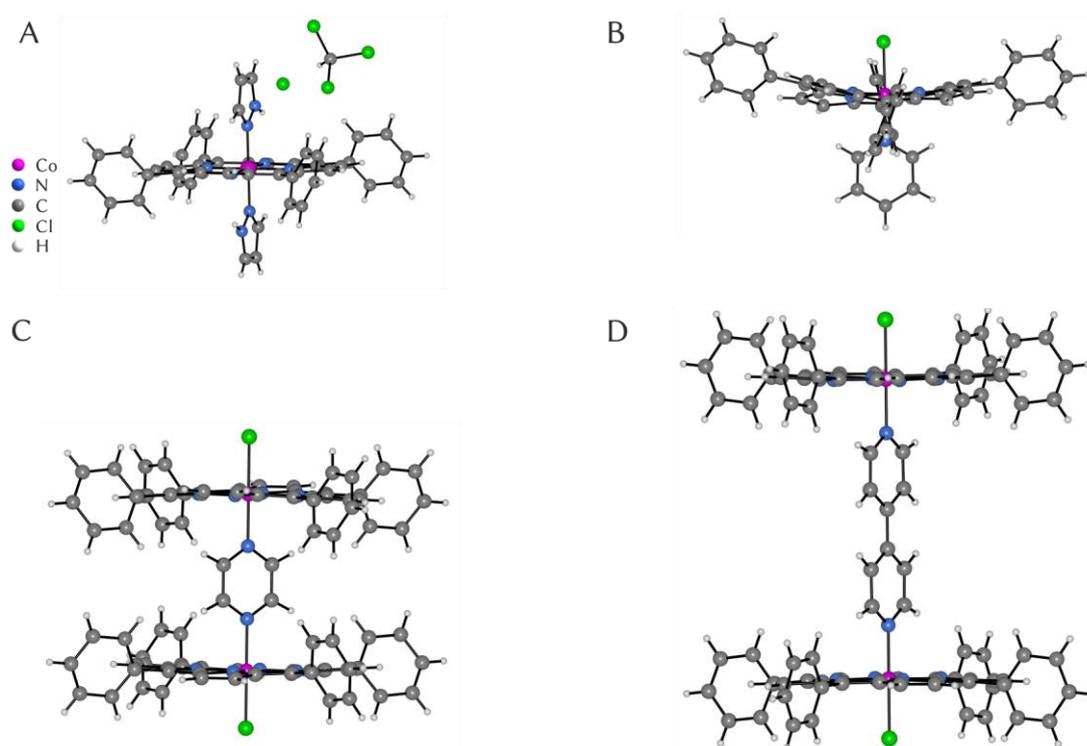


Abbildung 5.2: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von komplexierten Cobalt-Porphyrin-Vorläuferverbindungen mit A) Pyrazol, B) Pyridin und C) Pyrazin und D) Bipyridin.

Die Verwendung von Pyrazol als Modulator scheint aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse nicht vorteilhaft zu sein, da die resultierenden Komplexe schwerlöslich sind. Aus diesem Grund wurde für weitere Versuche ausschließlich Pyridin als Modulator verwendet. Ebenso führte der Gebrauch von Chloroform häufig zu leicht zerbrechlichen Kristallen. Daher wurde für weitere Versuche auf Toluol als unpolares Lösungsmittel zurückgegriffen. In dieser Versuchsreihe wurden CoTPPCL und Bipyridin in einem Verhältnis von 1 : 1 verwendet. Ohne den Zusatz eines Modulators konnte ausschließlich die Bildung eines Pulvers beobachtet werden. Mit zunehmender Menge zugesetzten Pyridins bildeten sich deutlich definiertere Kristalle, wobei diese zum Teil stark verwachsen waren. Bei diesen handelte es sich größtenteils um die kristalline Nebenphase des in Abbildung 5.2 B gezeigten Porphyrin-Modulator-Komplexes. Auffällig ist hierbei, dass das Cobalt von einer Seite durch ein Pyridin-Molekül und von der gegenüberliegenden Seite durch das Chlorid-Anion koordiniert ist. Außerdem ist das Porphyrin-Molekül nicht vollständig planar. Auch bei diesem Komplex kann durch die Anwesenheit des Chlorids und der Bindungswertsumme von 3.3 (Anteil der Liganden 34%) auf Cobalt in der Oxidationsstufe +3 geschlossen werden. Bei einer äquimolaren Zugabe von Pyridin zum Reaktionsgemisch konnten auch die in Abbildung 5.2 C und D gezeigten hantelförmigen Dimere aus zwei Porphyrin-Einheiten und einem Linkermolekül (C: Pyrazin und D: Bipyridin) isoliert werden. Auch hier ist das Chlorid-Anion an das zentrale Cobaltzentrum gebunden, sodass kein weiteres Polymerwachstum möglich ist. In Kombination mit einer Bindungswertsumme von 3.3 (Pyrazin) und 3.1 (Bipyridin) kann auch hier von Cobalt in der Oxidationsstufe +3 ausgegangen werden. In beiden Verbindungen entfallen 35% der Bindungswertsumme auf die jeweiligen Liganden. Durch weitere Variationen der Reaktionsparameter war es nicht möglich, Kristalle eines linearen Koordinationspolymers zu isolieren.

Porphyrin-Koordinationspolymer - [CoTPP(*bipy*)](Co_{0.1}((H₂)_{0.9}TPP)

Im Gegensatz zu den Kristallisationsversuchen in den unpolaren Lösungsmitteln Chloroform und Toluol konnten aus einem Gemisch aus DMF und abs. Ethanol im Verhältnis 2.3 : 1 Kristalle eines Porphyrin-basierten Koordinationspolymers isoliert werden. Die Kristallstruktur dieser Verbindung ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Raumgruppe dieser Struktur konnte mit $C2/c$, die Zellparameter zu $a = 25.2990(10) \text{ \AA}$, $b = 11.8215(5) \text{ \AA}$, $c = 24.1100(10) \text{ \AA}$, $V = 7199.0(5) \text{ \AA}^3$ und $\beta = 93.255(2)^\circ$ sowie $Z = 4$ bestimmt werden. Das Cobaltzentrum des Porphyrins ist beidseitig durch zwei Bipyridin-Linkermoleküle in einem Abstand von 2.32 \AA bzw. 2.39 \AA koordiniert. Das Porphyrin-Molekül ist dabei vergleichsweise stark gebogen und weicht mit einem Winkel von 156.03° stark von den idealen 180° eines perfekt planaren π -Systems ab. Die Polymerstränge verlaufen alle parallel entlang der b -Achse, während die

Porphyrin-Einheiten leicht gegeneinander verdreht sind, um eine optimale Raumerfüllung zu ermöglichen. Neben den Polymersträngen sind außerdem unkoordinierte Porphyrin-Moleküle zwischen die Polymerstränge eingelagert, wobei das Zentrum nur zu 10% durch ein Cobaltatom besetzt sind. Zur besseren Übersicht sind diese Moleküle rot eingefärbt. In Abbildung 5.3 D ist außerdem zu erkennen, dass sich die Verbiegung der Porphyrin-Moleküle innerhalb einer Kette jeweils gleich ist. Bei den direkt benachbarten Ketten ist diese allerdings jeweils entgegengesetzt. Die Abwesenheit eines Chlorid-Anions und die Bindungswertsumme von 2.0 (Anteil der Linker 15%) zeigen allerdings, dass sich das Cobalt in dieser Verbindung in der Oxidationsstufe +2 befindet. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um eine Nebenphase handelt, die durch Verunreinigungen bzw. nicht vollständig umgesetzte Vorläuferverbindungen gebildet wurde. Eine Reproduktion dieser Kristalle war mit einer zweiten Charge des Porphyrins nicht mehr zu beobachten. Ein Koordinationspolymer mit Cobalt in der Oxidationsstufe +3 war auch durch die Variation weiterer Reaktionsparameter nicht zu erhalten.

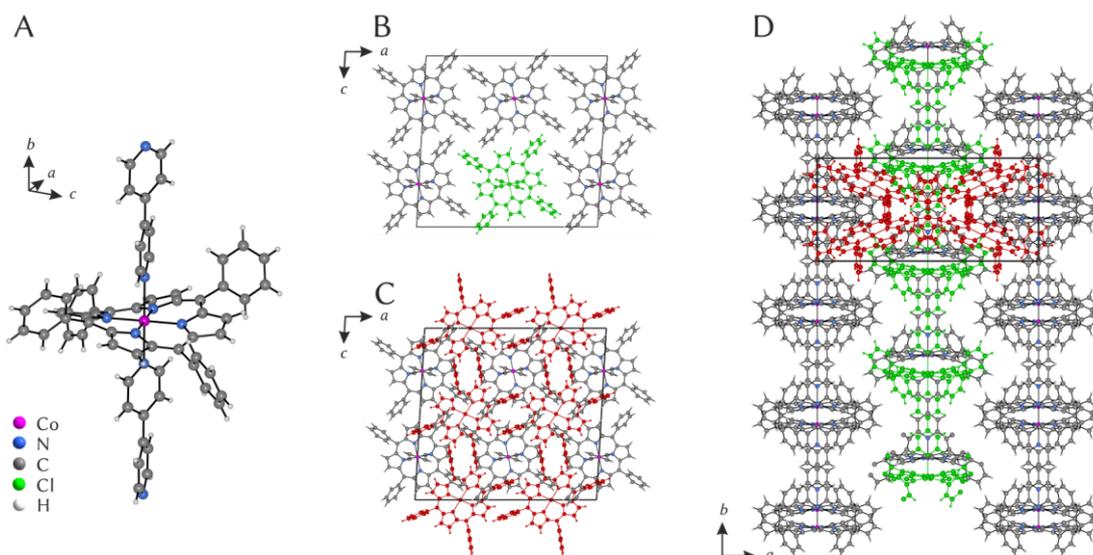


Abbildung 5.3: A) Ausschnitt aus der Kristallstruktur des [CoTPP(*bipy*)]-Koordinationspolymers. Zu sehen ist eine mit Bipyridin beidseitig komplexierte CoTPP-Einheit. Zur besseren Übersicht sind keine Wasserstoffatome gezeigt. B) Darstellung des Elementarzelleninhaltes mit Blickrichtung entlang der *b*-Achse. Ein Koordinationspolymer ist zur besseren Übersicht grün eingefärbt. C) Darstellung des Elementarzelleninhaltes mit Blickrichtung entlang der *b*-Achse. In rot sind unkomplezierte Porphyrin-Einheiten dargestellt, die sich in den Hohlräumen zwischen den Polymersträngen befinden. D) Darstellung des vollständigen Elementarzelleninhaltes mit Blickrichtung entlang der *c*-Achse.

5.1.2 Silber-basierte LCPs

Da die Synthesen von größeren Mengen eines Porphyrin-basierten linearen Koordinationspolymers nicht erfolgreich waren, wurde auf die bekannten Kronenether-basierten Materialien für prinzipielle Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit dieser Verbindungsklasse zurückgegriffen. Die Kristallstruktur^[43] dieser Materialien mit Bipyridin als Linkermolekül ist in Abbildung 5.4 A gezeigt. Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Verbindungen, welche mit Silber(I)perchlorat und Silber(I)tetrafluoroborat erhalten werden können, strukturell sehr ähnlich sind.^[43] Auf diese Weise ist es möglich, den Einfluss des Anions auf Eigenschaften wie der elektrischen Leitfähigkeit näher zu charakterisieren. Ebenso wurden die jeweiligen Materialien ohne Kronenether untersucht. Die Kristallstruktur des $[Agbipy]BF_4$ konnte bereits aus Einkristallstrukturdaten^[44] ermittelt werden. Ein Ausschnitt aus dieser Struktur ist in Abbildung 5.4 B gezeigt. Im Vergleich beider Strukturen fällt auf, dass die Anordnung der Polymerketten in beiden Materialien in Schichten erfolgt, wobei aufeinanderfolgende Ketten in der nächsten Schicht gegeneinander verdreht sind. Im Falle des $[Ag(18K6)bipy]ClO_4$ beträgt die Verdrehung etwa 106° . Während bei diesem Material die Anionen in die resultierenden Zwischenräume eingebaut sind, bilden die Tetrafluoroborat-Anionen im $[Agbipy]BF_4$ eine vollständige Schicht zwischen den Koordinationspolymerketten aus. Die Fluoratome befinden sich dabei im direkten Kontakt mit den Silberatomen ($d_{Ag-F} \approx 3.0 \text{ \AA}$).

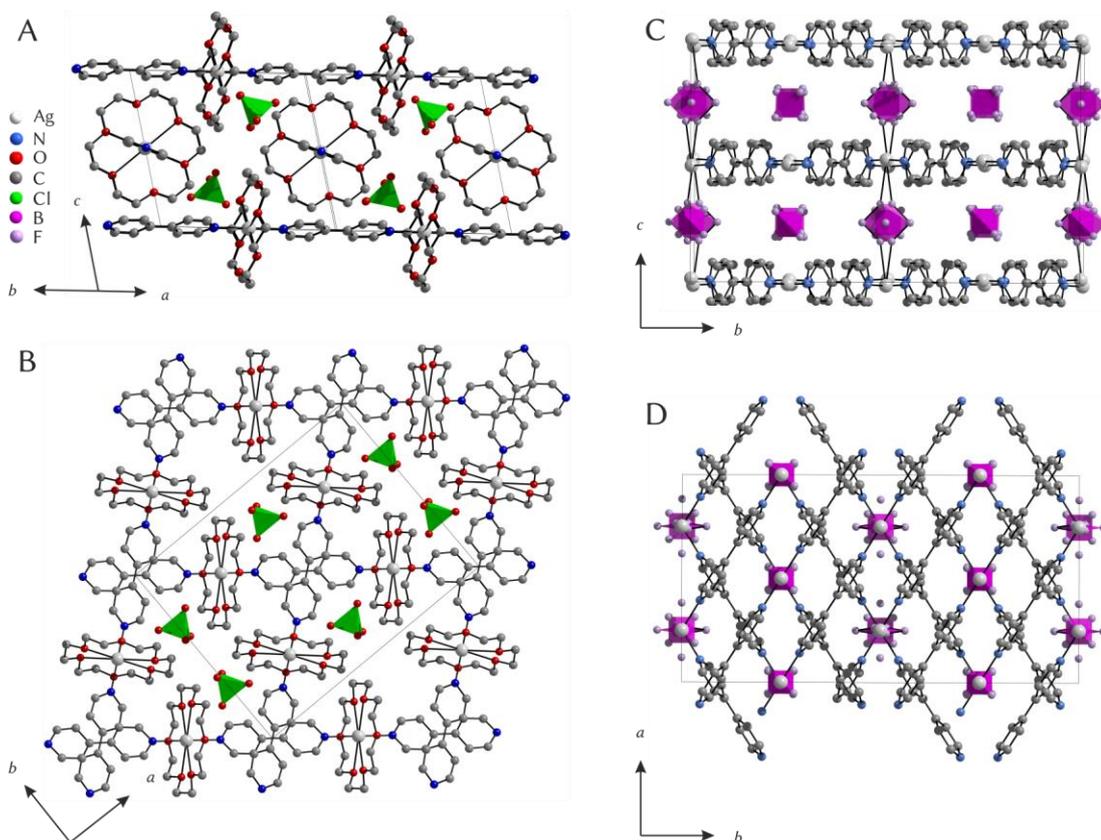


Abbildung 5.4: A-B) Ausschnitte der Kristallstruktur des synthetisierten linearen Koordinationspolymers $[\text{Ag}(18\text{K}6)\text{bipy}]\text{ClO}_4$. Aufgrund der strukturellen Analogie wurde an dieser Stelle auf die grafische Darstellung des $[\text{Ag}(18\text{K}6)\text{bipy}]\text{BF}_4$ verzichtet. Zur besseren Übersicht sind keine Wasserstoffatome dargestellt. C-D) Ausschnitte der Kristallstruktur des Koordinationspolymers $[\text{Agbipy}]\text{BF}_4$. Aufgrund der strukturellen Analogie wurde an dieser Stelle auf die grafische Darstellung des $[\text{Agbipy}]\text{ClO}_4$ verzichtet. Zur besseren Übersicht sind keine Wasserstoffatome dargestellt.

Röntgenografische Untersuchungen

Da die beschriebene Synthese^[43] für die Kristallisation von Einkristallen optimiert wurde, musste diese zunächst angepasst werden, um ein phasenreines Pulver der gewünschten Verbindung für die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften des Materials zu erhalten. In Abbildung 5.5 A sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der vier zuvor beschriebenen LCPs dargestellt. Es zeigte sich hierbei, dass ein Überschuss von bis zu 20% Kronenether notwendig ist, um ein phasenreines Material zu erhalten (siehe Anhang Abbildung 8.2). Bei äquimolarer Zugabe ist ansonsten, besonders bei der Synthese mit Silber(I)perchlorat, das Material ohne Ringligand zu beobachten. Die Ausbeuten dieser Synthesen liegen bei über 80% bezogen auf das eingesetzte Silbersalz.

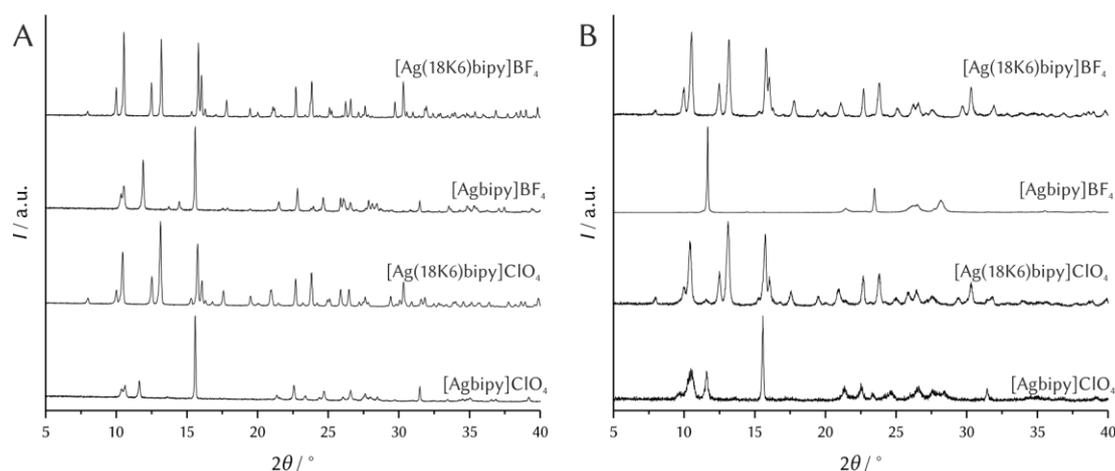


Abbildung 5.5: A) Röntgen-Pulverdiffraktogramme der synthetisierten Pulverproben von Ag B) Röntgen-Pulverdiffraktogramme nach dem Pressen in Tablettenform mit 10 Tonnen (19.5 kbar).

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften dieser LCPs wurde die Impedanzspektroskopie an gepressten Pulverproben ausgewählt. Dazu wurden die Pulver mit Hilfe einer Presse in Tablettenform gebracht. Da solche Koordinationsverbindungen sehr sensibel auf hohe Drücke reagieren, wurden die Tabletten nach den Messungen wiederholt röntgenografisch untersucht. Diese Röntgen-Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 5.5 den ungepressten Pulverproben gegenübergestellt. Beide Koordinationspolymere mit Kronenether als Ringligand zeigen eine sehr gute strukturelle Übereinstimmung mit dem Ausgangsmaterial. Trotz kleinerer Änderungen in den relativen Intensitäten kann davon ausgegangen werden, dass die Kristallstruktur dieser Materialien auch nach einer solchen Druckbehandlung intakt ist. Im Gegensatz dazu zeigen die Materialien ohne Kronenether deutliche Änderungen in den Diffraktogrammen. Während das Material mit dem Perchlorat-Anion lediglich ein deutlich schlechteres Signal zu Rausch Verhältnis aufweist, ist beim Material mit dem Tetrafluorborat-Anion eine vollständig andere Kristallstruktur zu beobachten. Auf eine Aufklärung dieser Struktur wurde an dieser Stelle jedoch verzichtet.

Elektrische Leitfähigkeitsuntersuchungen von gepressten Proben

Trotz der strukturellen Änderung der Koordinationspolymere ohne Kronenether wurden alle Materialien mit der Impedanzspektroskopie in einem Frequenzbereich zwischen 10^{-2} und 10^8 Hz untersucht. Die Spektren sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die ermittelten elektrischen Widerstände in die entsprechende Leitfähigkeit umgerechnet. Es zeigt sich, dass die Kronenether-basierten Koordinationspolymere, trotz ihrer strukturellen Analogie, ein deutlich unterschiedliches Verhalten aufweisen. Das Material mit dem Perchlorat-Anion besitzt bei kleinen Frequenzen ein Plateau bei etwa 10^{-7} S cm^{-1} . Ein solches

Verhalten kann bei dem Koordinationspolymer mit Tetrafluoroborat-Anion nicht beobachtet werden. Dieses Material ist mit bis zu $10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ auch deutlich weniger leitfähig. Da diese Materialien strukturell sehr ähnlich sind und auch nach dem Pressen keine deutlichen Unterschiede aufweisen, ist dieses divergente Verhalten wahrscheinlich auf das jeweilige Anion zurückzuführen. Gleichzeitig zeigen die Koordinationspolymere ohne Kronenether ein sehr ähnliches Verhalten und die ermittelten Leitfähigkeiten sind über den gesamten Frequenzbereich nahezu gleich. Aufgrund der deutlichen strukturellen Unterschiede nach dem Pressen der Tabletten, ist dieses nicht zu erwarten gewesen. Das Plateau beider Materialien liegt bei etwa $2 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Sie sind damit leitfähiger als die jeweiligen Kronenether-basierten Koordinationspolymere. Angesichts der strukturellen Instabilität können die Kristallstrukturen aus Einkristalldaten^[44] an dieser Stelle allerdings nur eingeschränkt für eine Argumentation herangezogen werden. Dennoch kann an dieser Stelle vermutet werden, dass die Schichten der Anionen möglicherweise einen größeren Einfluss auf den Ladungstransport innerhalb des Materials haben, als die Ketten des jeweiligen linearen Koordinationspolymers. Generell bleibt allerdings festzuhalten, dass alle hier untersuchten Materialien vergleichsweise geringe elektrische Leitfähigkeiten aufweisen. An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass die ermittelten Werte, mit Ausnahme von denen des $[\text{Ag}(18\text{K6})\text{bipy}]\text{BF}_4$, über den berichteten Leitfähigkeiten des $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ ($\sigma = 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$)^[58] und $\text{Mn}_2(\text{DSBCD})$ ($\sigma = 2.5 \cdot 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$)^[94] liegen. Jedoch handelt es sich bei diesen Verbindungen, wie in Abschnitt 2.2.5 beschrieben, um permanent poröse Materialien. Da eine Porosität bei den hier zugrundeliegenden Kristallstrukturen nicht zu erwarten ist, wurde eine Charakterisierung mittels Physisorption an dieser Stelle nicht durchgeführt. Ebenso kann bei den Porphyrin-basierten linearen Koordinationspolymeren^[87] erst nach einer Dotierung eine höhere elektrische Leitfähigkeit von bis zu $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ beobachtet werden. Ohne Dotierung liegen die elektrischen Leitfähigkeiten dieser Materialien ebenfalls im Bereich zwischen 10^{-10} und $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$.

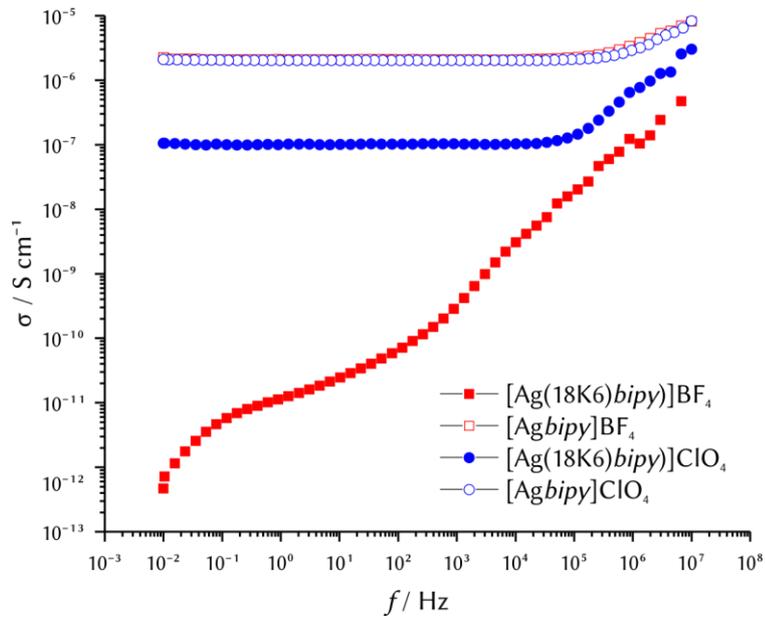


Abbildung 5.6: Impedanzspektren der gepressten Proben von $[\text{Ag}(18\text{K}6)\text{bipy}]\text{BF}_4$, $[\text{Ag}(18\text{K}6)\text{bipy}]\text{ClO}_4$, $[\text{Agbipy}]\text{BF}_4$ und $[\text{Agbipy}]\text{ClO}_4$.

5.2 Cu_3hhtp_2 -MOF-Partikel mit unterschiedlicher Morphologie

In diesem Abschnitt der Arbeit wird der zweidimensionale und elektrisch leitfähige MOF Cu_3hhtp_2 behandelt. Zunächst erfolgt eine kurze Diskussion der simulierten Kristallstruktur und der damit verbundenen Eigenschaften des untersuchten Cu_3hhtp_2 -MOFs. Danach folgen die Beschreibung der prinzipiellen Synthesen und Syntheserouten, sowie die Charakterisierung der erhaltenen Materialien in Abhängigkeit der Partikelmorphologie. Anschließend werden die Ergebnisse gegenübergestellt und diskutiert.

5.2.1 Generelle Aspekte und Kristallstruktur

Wie bereits in den Abschnitten 2.1 und 4.2.1 beschrieben, wurde die Synthese des Cu_3hhtp_2 -MOFs zuerst von Yaghi und Mitarbeitern^[45] gezeigt. Diese erfolgte allerdings ohne Kontrolle der Partikelmorphologie, wie Dincă und Mitarbeiter zeigen konnten.^[118] Die Sensoreigenschaften wurden ausschließlich und ausdrücklich hinsichtlich der Zusammensetzung und im Vergleich mit den analogen MOFs Cu_3hitp_2 und Ni_3hitp_2 in Abhängigkeit der getesteten Analyten untersucht. Da bei der Kristallstruktur dieser Graphen-analogen MOFs von einer zweidimensionalen Schichtstruktur mit einem eindimensionalen Porensystem senkrecht zu diesen Schichten ausgegangen wird, ist die Betrachtung der Partikelmorphologie nicht vernachlässigbar. Dieses ist besonders bei der Betrachtung kinetischer Effekte bei der Verwendung als Sensormaterial wichtig.

Da Einkristallstrukturdaten von diesen Graphen-analogen MOFs nur sehr schwer zu erhalten sind, erfolgt die Aufklärung der Kristallstruktur meist über Simulation und Vergleich mit experimentellen röntgenografischen Daten. Bezogen auf den Cu_3hhtp_2 -MOF ist davon auszugehen, dass das Kupferkation von zwei Catecholat-Funktionen quadratisch-planar koordiniert wird, wodurch eine hexagonale Schichtstruktur erwartet werden kann. Eine solche Schicht ist in Abbildung 5.7 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass in diesen Schichten Kavitäten mit einem Durchmesser von etwa 1.79 nm vorliegen. Unter Berücksichtigung des van der Waals-Radius von Wasserstoff (0.12 nm) ergibt sich ein Porendurchmesser von etwa 1.55 nm.

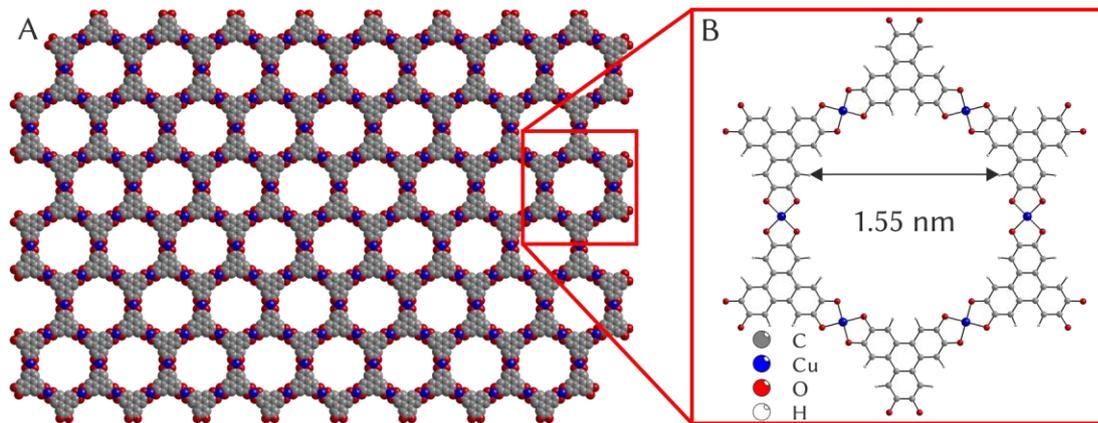


Abbildung 5.7: A) Monolayer des Cu₃hhtp₂-MOF mit Honigwabenstruktur und B) Porenfenster einer einzelnen Pore von 1.55 nm unter Berücksichtigung des van der Waals-Radius der Wasserstoffatome.

Zwischen den Schichten liegen wiederum keine kovalenten Bindungen vor, weshalb die Verschiebung einzelner Schichten, relativ zueinander, vergleichsweise energetisch einfach ist. Daher sollte die in Abschnitt 4.2.3 simulierte Kristallstruktur mit AA-Stapelung als ideale Strukturvariante angesehen werden. Minimale Verschiebungen um diese idealen Atompositionen haben nur einen sehr geringen Einfluss auf das resultierende Röntgen-Pulverdiffraktogramm. Ein tiefergehender Vergleich von experimentellen und simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen erfolgt in Abschnitt 5.2.3.

Bei der Betrachtung der Kristallstruktur fällt auf, dass das Porensystem senkrecht zum ausgedehnten, konjugierten π -System innerhalb der Schichten steht, welches für die elektrische Leitfähigkeit des Materials notwendig ist. Unter endlichen Randbedingungen bedeutet dies, dass je stärker ausgeprägt das Wachstum in Stapelrichtung ist, desto länger sind die Poren, aber desto kürzer ist gleichzeitig das π -System. Außerdem sind, bezogen auf eine konstante Stoffmenge, weniger Poren in dem Material vorhanden. Sollte eine dieser Poren beispielsweise durch ein Gastmolekül blockiert sein, ist das gesamte dahinterliegende Porenvolumen nicht mehr zugänglich für weitere Gäste und die Sensitivität wird herabgesetzt. Außerdem sollte die Diffusion innerhalb des Porensystems langsamer sein als zwischen den Partikeln. Aus diesen Gründen sollten Partikel mit einer Stäbchenmorphologie, bei denen das Wachstum entlang der Stapelrichtung erfolgt, für Sensorikmessungen weniger geeignet sein als Partikel mit Plättchenmorphologie, bei denen das Kristallwachstum entlang der MOF-Schichten erfolgt. Wird davon ausgegangen, dass die elektrische Leitfähigkeit entlang des konjugierten π -Systems schneller ist als zwischen den Schichten, sollten bei Partikeln mit einer solchen Morphologie Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit schneller und effektiver zu messen sein. Bei einem solchen Material sind bei gleicher Stoffmenge mehr Poren im Kristall vorhanden, die allerdings kürzer sind. Ein Blockieren einer Pore hat demnach keinen

so großen Einfluss auf die Sensitivität des Materials. Ebenso ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Analyten innerhalb des Porensystems deutlich langsamer als außerhalb der Partikel. Daher sind aus kinetischen Betrachtungen des Sensorvorgangs kurze Poren wesentlich besser geeignet. Diese Überlegungen zeigen, dass die Partikelmorphologie ein nicht zu vernachlässigender Faktor dieser Graphen-analogen MOFs darstellt, wodurch es möglich sein sollte, die Eigenschaften auf die gewünschte Anwendung anzupassen. In Abbildung 5.8 sind die beiden prinzipiell unterschiedlich ausgeprägten Partikelmorphologien schematisch dargestellt.

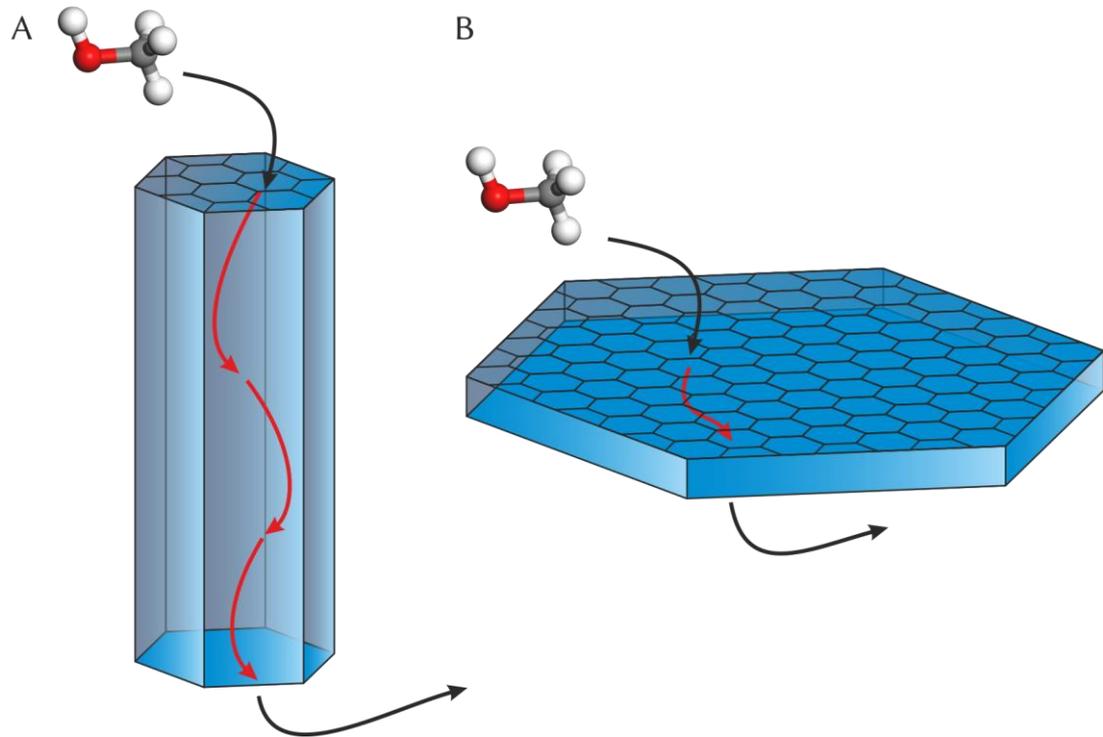


Abbildung 5.8: Beide prinzipiell möglichen Partikelmorphologien des Cu_3hhtp_2 . A) Bei Stäbchenpartikeln sind lange Poren zu erwarten, wodurch die Aufenthaltszeit eines potentiellen Analyten innerhalb des Partikels deutlich erhöht wird. B) Bei Plättchenpartikeln sind deutlich mehr Poren vorhanden, die gleichzeitig kürzer sind, weshalb die Aufenthaltszeit eines potentiellen Analyten innerhalb des Partikels reduziert ist und damit die Kinetik des Sensorvorgangs verbessert wird.

5.2.2 Partikel mit Stäbchenmorphologie

In Abschnitt 5.2.1 wurde anhand einer Betrachtung der Kristallstruktur vermutet, dass ein Material mit Stäbchenmorphologie weniger für eine mögliche Anwendung als Sensormaterial geeignet sein sollte, als die entsprechenden Partikel mit Plättchenmorphologie. Um dieses zu überprüfen, sollte die aus der Literatur bekannte Synthese von Yaghi und Mitarbeitern^[45] optimiert werden, sodass ein phasenreines Material aus Stäbchenpartikeln erhalten werden kann. Da diese Synthese nur ca. 1 mg Produkt lieferte, war eine Charakterisierung des Materials nur sehr eingeschränkt möglich. Ebenso gestaltet sich die durchgängige und homogene Beschichtung von Oberflächen mit einer so geringen Menge an Material als schwierig. Die Synthesen in diesem Abschnitt wurden mit Kupfer(II)acetylacetonat durchgeführt. Das Acetylacetonat-Anion koordiniert wesentlich stärker an das Kupfer-Kation, als das im nächsten Abschnitt verwendete Nitrat-Anion, wodurch der Austausch mit dem Linkermolekül wesentlich langsamer ablaufen sollte. Als Verbesserungsansatz wurde hier die Synthese mit Hilfe von Ultraschall durchgeführt. Dies führt zu einem homogenen Energieeintrag, einem damit verbundenen einheitlicheren Partikelwachstum und einer größeren Produktausbeute.

Solvothermalsynthese

Die solvothermalen Synthesen dienten als Ausgangspunkt und als Referenz für die Synthesen des Cu_3hhtp_2 -MOFs. Sowohl das Kupfer(II)acetylacetonat als auch der *hhtph*-Linker sind nur sehr schlecht in Wasser löslich. Um diese zu erhöhen und gleichzeitig ein homogenes Reaktionsgemisch zu erhalten, wurden diesem 45 Äquivalente (bezogen auf *hhtph*) NMP hinzugefügt. Vor der Behandlung bei 80 °C im Umluftofen wurde das Gemisch zusätzlich für 5 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurde so eine dunkelblaue Dispersion erhalten. Diese war so stabil, dass auch nach 60 Minuten Zentrifugation nur sehr wenig Produkt (ca. 1 mg, 13% Ausbeute bezogen auf die eingesetzte Menge Kupfersalz, an der Luft getrocknet) abgetrennt werden konnte. Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde der Dispersion ein Tropfen gesättigte Natriumchlorid- oder Natriumhydrogencarbonat-Lösung hinzugefügt. Nach kurzer Zeit war eine Präzipitation des Produktes zu beobachten und konnte mittels Zentrifugation nahezu quantitativ (8.4 mg, 108% Ausbeute bezogen auf die eingesetzte Menge Kupfersalz, an der Luft getrocknet) isoliert werden. In Abbildung 5.9 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme dieser drei Produkte gezeigt. Als Referenz dient das simulierte Diffraktogramm des Cu_3hhtp_2 -MOFs aus Abschnitt 5.2.1. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei allen drei Synthesen der MOF hergestellt werden konnte und die Produkte kristallographisch vergleichbar sind. Ebenso können keine Nebenphasen

beobachtet werden. Allerdings fällt auf, dass die Reflexe bei kleineren Winkeln, im Gegensatz zum simulierten Diffraktogramm, aufgespalten sind. Da diese $hk0$ -Reflexe ausschließlich Strukturinformationen der Cu_3hhtp_2 -Schichten beinhalten, kann an dieser Stelle davon ausgegangen werden, dass diese Aufspaltung durch Abweichungen von den idealisierten Schichten hervorgerufen werden. Eine solche Abweichung kann zum Beispiel durch eine nicht vollständige Planarität der einzelnen Schichten und damit einhergehend durch eine nicht ideale Periodizität in diesen kristallographischen Richtungen gegeben sein. Ebenso ist das Maximum des 001-Reflexes geringfügig zu kleineren Winkeln verschoben. Der Beugungswinkel von 28.05° 2θ entspricht einem Schichtabstand von 3.18 \AA .

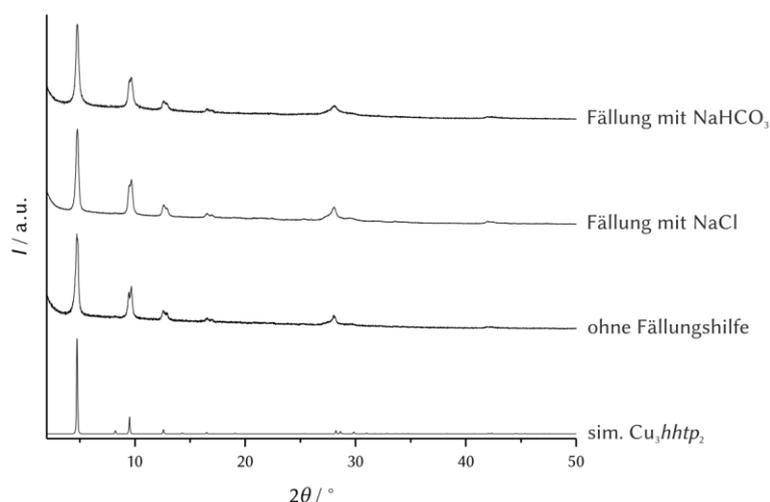


Abbildung 5.9: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte mit Kupfer(II)acetylacetonat und hhtph als Linker nach Yaghi und Mitarbeitern sowie durch das Fällung mit NaCl und NaHCO_3 . Zum Vergleich ist das simulierte Röntgen-Pulverdiffraktogramm aus Abschnitt 5.2.1 dargestellt.

Zur Überprüfung der Morphologie der Partikel wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Produkte angefertigt, welche in Abbildung 5.10 gezeigt sind. Hierbei fällt auf, dass die Partikel, welche ohne die Hilfe eines Zusatzes erhalten wurden, eine sehr ausgeprägte Stäbchen-Morphologie mit über 500 nm Partikellänge und etwa 60 nm Breite aufweisen. Eine hexagonale Struktur kann vereinzelt an den Enden der Stäbchen beobachtet werden. Das deutet darauf hin, dass die Schichten des MOFs parallel zur kurzen Seite der Stäbchen angeordnet sind und sich nach Abbildung 5.8 das resultierende Porensystem parallel zur langen Seite der Stäbchen verläuft. Damit einhergehend überwiegt bei der Kristallisation des MOFs die Stapelung der Schichten dem Schichtwachstum. Die Oberfläche der Stäbchen wirkt zunächst vergleichsweise glatt. Bei genauerer Betrachtung sind an der Oberfläche allerdings Unebenheiten zu erkennen, die möglicherweise auf ein nicht-einheitliches Schichtwachstum zurückgeführt werden können. Die Zugabe von Natriumchlorid führt neben der Fällung des Produktes auch zu einer Anlagerung von Material an der Oberfläche der Stäbchen. Zum Teil ist sogar eine sehr ausgeprägte

Bildung von dünnen Plättchen senkrecht zu deren Oberfläche zu beobachten. Auffällig hierbei ist, dass diese Plättchen durchgängig die gleiche Ausrichtung relativ zu den Stäbchen besitzen. Wird von der zuvor beschriebenen Anordnung der Schichten innerhalb der Partikel ausgegangen, ist zu vermuten, dass die Ränder der einzelnen Schichten als Kristallisationskeime für noch nicht koordinierte Edukte dienen könnten. Im Gegensatz dazu ist bei der Fällung mit Natriumhydrogencarbonat kein gerichtetes sekundäres Wachstum zu beobachten. Das Material lagert sich so an die vorhandenen Stäbchen an, dass die ursprüngliche Morphologie der Partikel nicht mehr beobachtet werden kann. Es bleibt festzuhalten, dass die Zugabe sowohl von Natriumchlorid als auch von Natriumhydrogencarbonat zu einem sekundären Wachstum an den ursprünglich gebildeten Stäbchenpartikeln führt und die zuvor gewählte Reaktionszeit für einen vollständigen Umsatz der Edukte nicht ausreichend zu sein scheint.

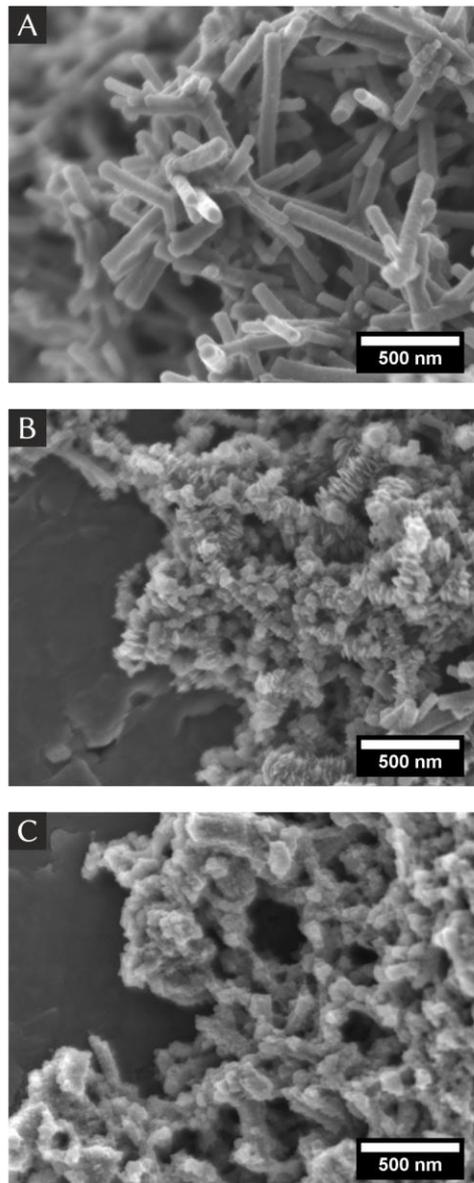


Abbildung 5.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Partikel A) ohne Zusatz eines Hilfsmittels. B) Nach der Fällung mit Hilfe von Natriumchlorid. C) Nach der Fällung mit Natriumhydrogencarbonat.

Aufgrund der geringen Ausbeuten ohne den Zusatz eines Fällungshilfsmittels, wurde die Reinigung des unbehandelten Rohproduktes durch Zentrifugation auf eine Reinigung mittels Dialyse umgestellt. Gleichzeitig wurde der Ansatz um den Faktor 6.5 hochskaliert, um im Anschluss ausreichend Produkt für weitere Analysen zu erhalten. Da die resultierende Produktdispersion weiterhin sehr stabil ist, wurde das Produkt durch Gefriertrocknung isoliert. Auf diese Weise ist eine höhere Produktausbeute realisierbar als durch Zentrifugation der Reaktionslösung. Zusätzlich war das Dialysewasser nach einem Tag stark blau verfärbt, weshalb auch dieses weiter untersucht wurde. In Abbildung 5.11 sind die Aufnahmen des eigentlichen Produktes und des Dialysewassers gezeigt. Es ist sehr gut zu erkennen, dass eine Skalierung

dieser Synthese unter diesen Bedingungen nicht zu dem gewünschten Produkt führt. Es sind zwar zum Teil Stäbchen zu erkennen, allerdings sind auch Partikel ohne definierte Morphologie zu beobachten. Außerdem liegen hier vereinzelt Partikel vor, die eher als Plättchen zu beschreiben sind und gleichzeitig eine sehr raue Oberfläche besitzen. Interessanterweise sind im Dialysewasser ausschließlich stark verwachsene Stäbchenpartikel zu beobachten. Aufgrund der Größe dieser Partikel ist ein Durchtreten des gesamten Partikels durch den Dialyseschlauch sehr unwahrscheinlich, weshalb davon auszugehen ist, dass diese erst in der sehr verdünnten Umgebung des Dialysewassers bei Raumtemperatur gebildet wurden. Zusätzlich ist zu beobachten, dass die Stäbchen aus einem Kern, der wahrscheinlich als Kristallisationskeim dient, herausgewachsen sind. Die Größe dieses Kerns ist möglicherweise abhängig von der Dauer der vorherigen Temperaturbehandlung. Gleichzeitig ist das Stäbchenwachstum beim größeren Kern (Abbildung 5.11 D) weniger stark ausgeprägt. Wird davon ausgegangen, dass nur unreaktierte Edukte durch den Dialyseschlauch treten können, ist eine solche Beobachtung wahrscheinlich auf unterschiedliche Konzentrationen der Edukte im Dialysewasser zurückzuführen. Generell ist eine solche Partikelgeometrie nicht für die Sensorik geeignet, da die Blockierung einer Seite des Porensystems zu einer deutlich reduzierten Diffusion der Analyten führen würde. Zudem sind dichte Beschichtungen mit diesen Partikeln wahrscheinlich nicht möglich. Auch der unvorteilhafte Kontakt der Partikel untereinander führt zu einem vergleichsweise schlechten Übergang von Ladungsträgern, weshalb elektrische Anwendungen mit diesem Material nicht als effektiv angesehen werden. Andererseits ist, aufgrund der Bildung der Partikel bei Raumtemperatur, zu vermuten, dass für die Synthese der Stäbchen keine erhöhte Temperatur zwingend erforderlich ist. Wenngleich Keime, welche zuvor durch die Temperaturbehandlung erzeugt wurden, die Kristallisation begünstigen sollten.

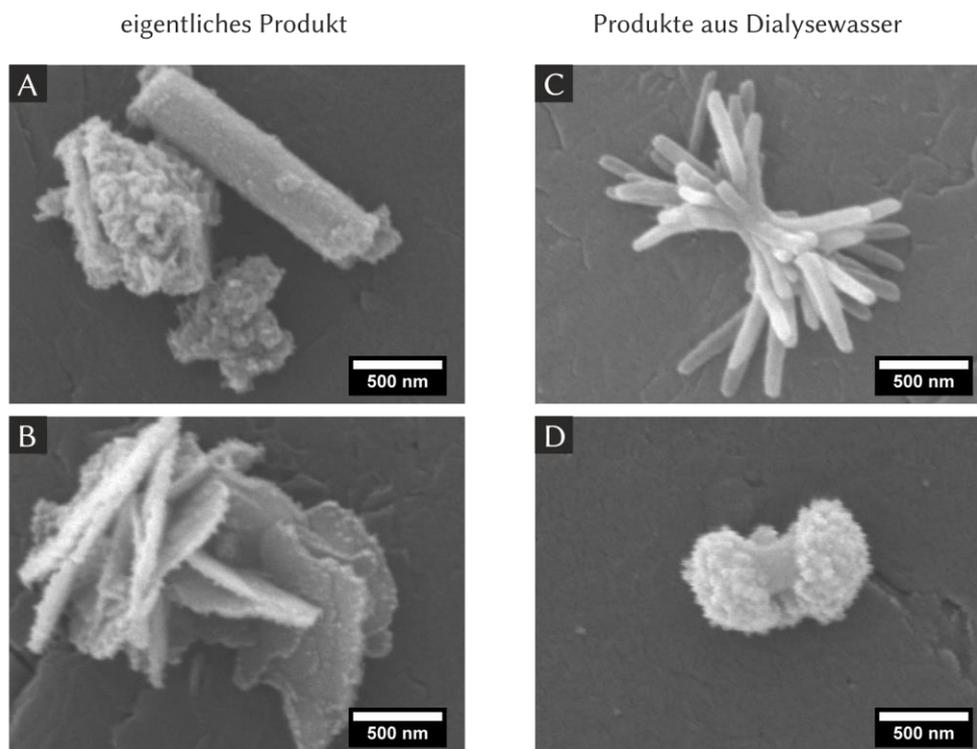


Abbildung 5.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des A-B) Produkte nach Dialyse und Gefriertrocknung. C) Partikel aus dem Dialysewasser (Tag 1) nach einer Temperaturbehandlung für 16 Stunden. D) Partikel aus dem Dialysewasser (Tag 1) nach einer Temperaturbehandlung für 72 Stunden.

Synthese mittels Ultraschallbad

Für diese Synthesereihe wurde zunächst der ursprüngliche Ansatz mit 28 μmol Kupfer(II)acetylacetonat, 1 mL dest. Wasser und 0.1 mL NMP verwendet und dient an dieser Stelle als Referenz. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Synthesen, erfolgt der Energieeintrag in die Reaktionsmischung ausschließlich über die Ultraschallwellen des Ultraschallbades in Kombination mit der einhergehenden Temperaturerhöhung des darin befindlichen Wassers. Nach 6 Stunden ununterbrochener Behandlung war eine Maximaltemperatur des Wasserbades von 45 °C zu messen. Gleichzeitig erfolgte eine Skalierung des Ansatzes auf 280 μmol Kupfer(II)acetylacetonat, 10 mL dest. Wasser und 1 mL NMP, um eine erhöhte Ausbeute zu erhalten. Hierbei wurde neben einer längeren Behandlung im Ultraschallbad von 10 Stunden, auch kombinierte Ultraschall- und Temperaturbehandlungen durchgeführt. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte dieser Synthesen sind in Abbildung 5.12 A dargestellt. Es ist sehr gut zu erkennen, dass in jeder der höher skalierten Ansätze eine kristalline Nebenphase auftritt. Diese kann allerdings leicht mittels einer Soxhlet-Extraktion (Abbildung 5.12 B) entfernt werden. Generell ist zu beobachten, dass auf allen Syntheserouten der Cu_3hhtp_2 hergestellt werden kann. Analog zu den zuvor beschriebenen Synthesen, sind auch

bei diesen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen aufgespaltene Reflexe zu beobachten, welche auf eine gewisse Unordnung innerhalb der MOF-Schichten zurückzuführen sind. Der 001-Reflex ist bei diesen Produkten bei einem Beugungswinkel von $27.86^\circ 2\theta$ zu beobachten und entspricht damit einem Schichtabstand von 3.20 \AA . Die Ausbeute der Synthese nach 10 Stunden Ultraschallbehandlung und anschließender Soxhlet-Extraktion beträgt 55 mg (71% bezogen auf die eingesetzte Menge Kupfer(II)acetylacetonat).

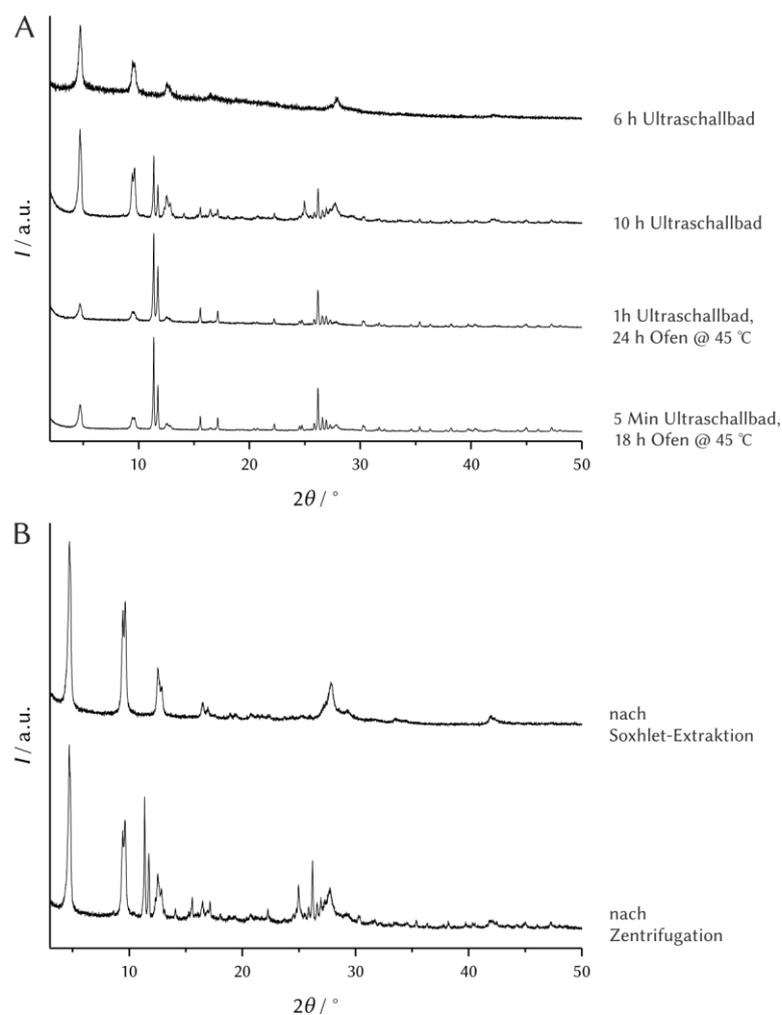


Abbildung 5.12: A) Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte aus Synthesen mit Hilfe des Ultraschallbades. Die unteren beiden Diffraktogramme zeigen eine Kombination aus einer Ultraschallbad- und einer thermischen Behandlung bei 45°C . B) Reinigung der Produkte mittels Soxhlet-Extraktion zur Entfernung der kristallinen Nebenphase der skalierten Synthese mit 10 Stunden Reaktionszeit

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 5.13 zeigen die Produkte des konventionellen sowie des höher skalierten Ansatzes. In beiden Synthesen können Partikel mit Stäbchenmorphologie beobachtet werden. Allerdings scheinen die Stäbchen der Synthese mit $280 \mu\text{mol}$ Kupfersalz verwachsen zu sein und ähneln in ihren Dimensionen den Partikeln aus der Solvothermalsynthese. Im

Gegensatz dazu sind die Partikel mit 28 μmol Kupfersalz deutlich voneinander separiert. Jedoch sind an dieser Stelle auch Partikel ohne charakteristische Morphologie zu beobachten. Diese sind möglicherweise auf unreaktierte Edukte oder auf eine zweite Phase zurückzuführen. Die Stäbchen haben eine Länge von 200 bis 300 nm bei einer Breite von etwa 40 nm und sind damit deutlich kleiner als die Partikel aus der Solvothermalsynthese. Generell kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass mit Hilfe des Ultraschallbades Produkte mit vergleichbarer und zum Teil optisch besserer Qualität im Vergleich zur Solvothermalsynthese erhalten werden konnten. Gleichzeitig konnte die Produktausbeute erhöht werden. Bei der Skalierung neigen die Partikel allerdings zum Verwachsen, was für eine anschließende Beschichtung stark hinderlich ist. Ebenso erschweren die unvorteilhaften Partikelkontakte einen möglichen Ladungsträgertransport. Aus diesen Gründen wurde auf eine weitere Charakterisierung des Materials verzichtet.

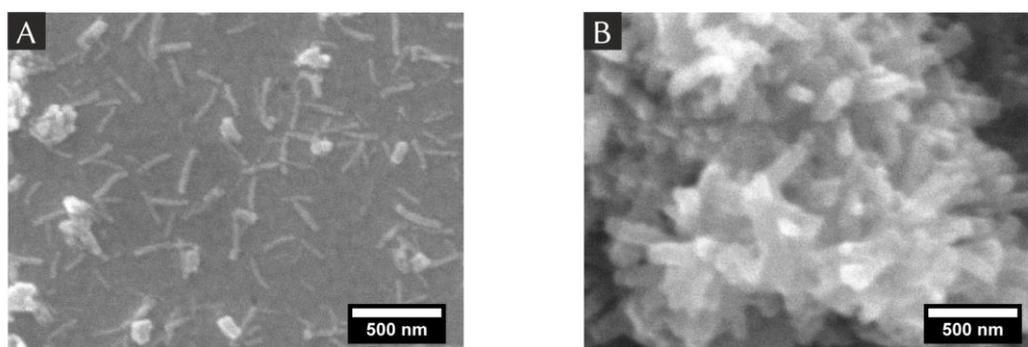


Abbildung 5.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Synthese mit A) 28 μmol Kupfer(II)acetylacetonat und 6 Stunden Reaktionszeit sowie B) 280 μmol Kupfer(II)acetylacetonat und 10 Stunden Reaktionszeit.

Synthese mittels Sonotrode

Die Synthesen mittels Sonotrode wurden durchgeführt, da durch diesen Aufbau ein wesentlich besser steuerbarer Energieeintrag in die Reaktionslösung erfolgen kann als mit dem Ultraschallbad. Die Ultraschallquelle wird direkt in das Reaktionsgemisch eingetaucht, sodass die Schallwellen nicht durch Reaktionsgefäßwände absorbiert werden können. Gleichzeitig ist die Intensität deutlich erhöht, weshalb das Reaktionsgemisch von außen mit Eiswasser gekühlt werden muss, um eine Überhitzung der Sonotrode zu verhindern. Außerdem lässt sich die Amplitude einstellen, wodurch ein weiterer Syntheseparameter zugänglich ist.

Für diese Synthesen wurde der Standardansatz angepasst und die Konzentration des Reaktionsgemisches, die Menge an zugesetztem NMP sowie die Leistung der Sonotrode variiert, wobei das Verhältnis von Linker zu Metallsalz stets mit 1.22 zu 1 beibehalten wurde. Die Ausbeuten konnten mit Hilfe dieses Aufbaus im Vergleich

zur ursprünglichen Synthese gesteigert werden. So konnten vom Ansatz mit 14 mmol L^{-1} Kuper(II)acetylacetonat und 45 Äq. NMP 17 mg Produkt und damit etwa 72% Ausbeute des Cu_3hhtp_2 erhalten werden. Die Röntgen-Pulver-diffraktogramme dieser Versuchsreihen sind in Abbildung 5.14 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass mit Hilfe dieses Aufbaus der Cu_3hhtp_2 -MOF ebenfalls hergestellt werden konnte. Allerdings ist auch bei diesen Synthesen das Auftreten der aufgespaltenen Reflexe zu beobachten, was auf eine nicht ideale Planarität der Schichten hindeutet. In Abbildung 5.14 A kann zusätzlich beobachtet werden, dass mit der Erhöhung der Ausgangsleistung der Sonotrode auch definiertere Reflexe und damit möglicherweise Produkte mit einer besseren Kristallinität erhalten werden können. An dieser Stelle muss allerdings angemerkt werden, dass die Synthese mit 30% Leistung eine Synthesezeit von nur 30 Minuten hatte, da sich die Sonotrode trotz der aktiven Kühlung des Reaktionsgefäßes wegen Überhitzung ausgeschaltet hat. Aus diesem Grund wurden auch für die beiden anderen Synthesereihen keine Versuche mit dieser Leistung mehr durchgeführt. Eine zu geringe Ausgangsleistung der Sonotrode kann außerdem zur Bildung einer kristallinen Nebenphase führen. Diese wurde vereinzelt auch bei den Synthesen mit Hilfe des Ultraschallbades beobachtet und kann durch eine Soxhlet-Extraktion entfernt werden. Der 001-Reflex dieser Produkte ist, im Vergleich zur simulierten Struktur, ebenfalls leicht zu kleineren Winkeln verschoben. Der Beugungswinkel von $27.86^\circ 2\theta$ entspricht einem Schichtabstand von 3.20 \AA .

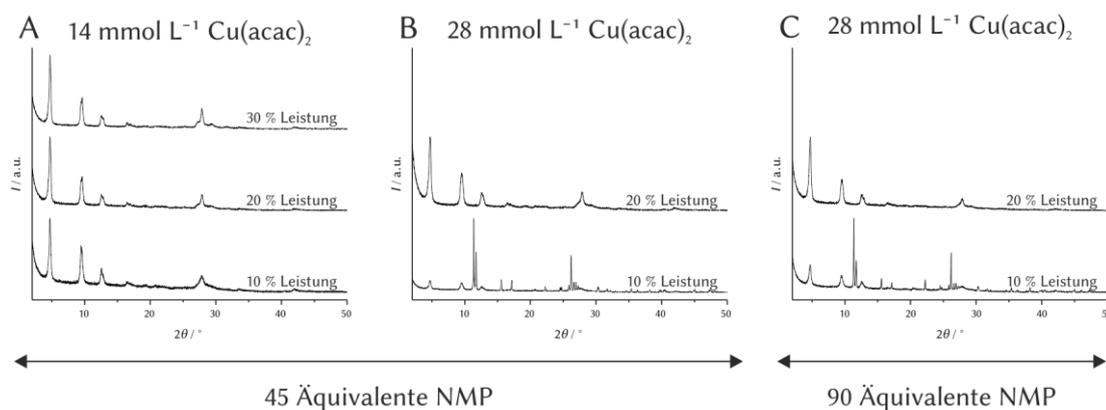


Abbildung 5.14: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte, welche mit Hilfe der Sonotrode erhalten wurden. A) Synthese mit 14 mmol L^{-1} Kuper(II)acetylacetonat und 45 Äq. NMP. B) Synthese mit 28 mmol L^{-1} Kuper(II)acetylacetonat und 45 Äq. NMP. C) Synthese mit 28 mmol L^{-1} Kuper(II)acetylacetonat und 90 Äq. NMP.

Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Produkte, welche mit 20% Ausgangsleistung erhalten werden konnten, mittels der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Aufnahmen sind in Abbildung 5.15 gezeigt. In allen Synthesen sind sehr kleine Partikel hergestellt worden. Allerdings können einzig bei der Synthese mit 14 mmol L^{-1} Kuper(II)acetylacetonat und 45 Äq. NMP eindeutig

Partikel mit Stäbchenmorphologie beobachtet werden. Diese besitzen eine Breite von etwa 80 nm und eine Länge über 500 nm. Aus den Synthesen mit höher konzentrierten Reaktionslösungen sind eher Partikel undefinierter Form mit einer Größe von etwa 80 nm zu erhalten.

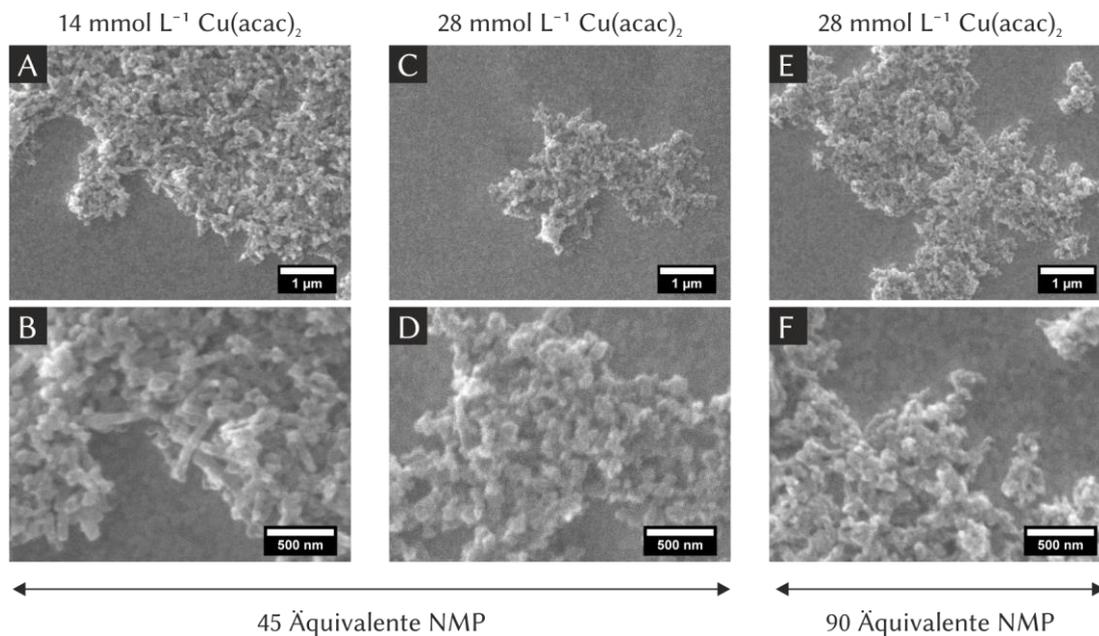


Abbildung 5.15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Produkte, welche mit Hilfe der Sonotrode erhalten wurden. A-B) Synthese mit 14 mmol L^{-1} Kuper(II)acetylacetonat und 45 Äq. NMP. C-D) Synthese mit 28 mmol L^{-1} Kuper(II)acetylacetonat und 45 Äq. NMP. E-F) Synthese mit 28 mmol L^{-1} Kuper(II)acetylacetonat und 90 Äq. NMP.

Zur genaueren Untersuchung dieser Stäbchenpartikel wurden von den Partikeln mit 14 mmol L^{-1} Kuper(II)acetylacetonat und 45 Äq. NMP höher aufgelöste REM- sowie TEM-Aufnahmen angefertigt. Diese sind in Abbildung 5.16 gezeigt. Auf allen Aufnahmen ist gut zu erkennen, dass neben den Stäbchenpartikeln auch kleine Partikel vorhanden sind. Generell ist die Partikelgröße sehr inhomogen, wobei die Stäbchen eine Breite zwischen 40 und 65 nm aufweisen. Auf den TEM-Aufnahmen dieser Partikel ist sehr gut zu erkennen, dass sich das Porensystem parallel zur längsten Seite der Stäbchenpartikel befindet. Der Porendurchmesser kann mit 1.75 nm abgeschätzt werden. Dieser Wert ist im Einklang mit den 1.79 nm der simulierten Struktur (ohne Berücksichtigung des van der Waals-Radius der Wasserstoffatome). Aufgrund dieser Beobachtungen kann die eingangs aufgestellte Hypothese bestätigt werden, dass die hier hergestellten Partikel mit Stäbchenmorphologie über ein vergleichsweise langes Porensystem verfügen. Ebenso ist das Schichtwachstum entlang der kristallografischen *a*- und *b*-Achse bei diesen Synthesen weniger stark ausgeprägt, als die Stapelung dieser entlang der kristallografischen *c*-Achse.

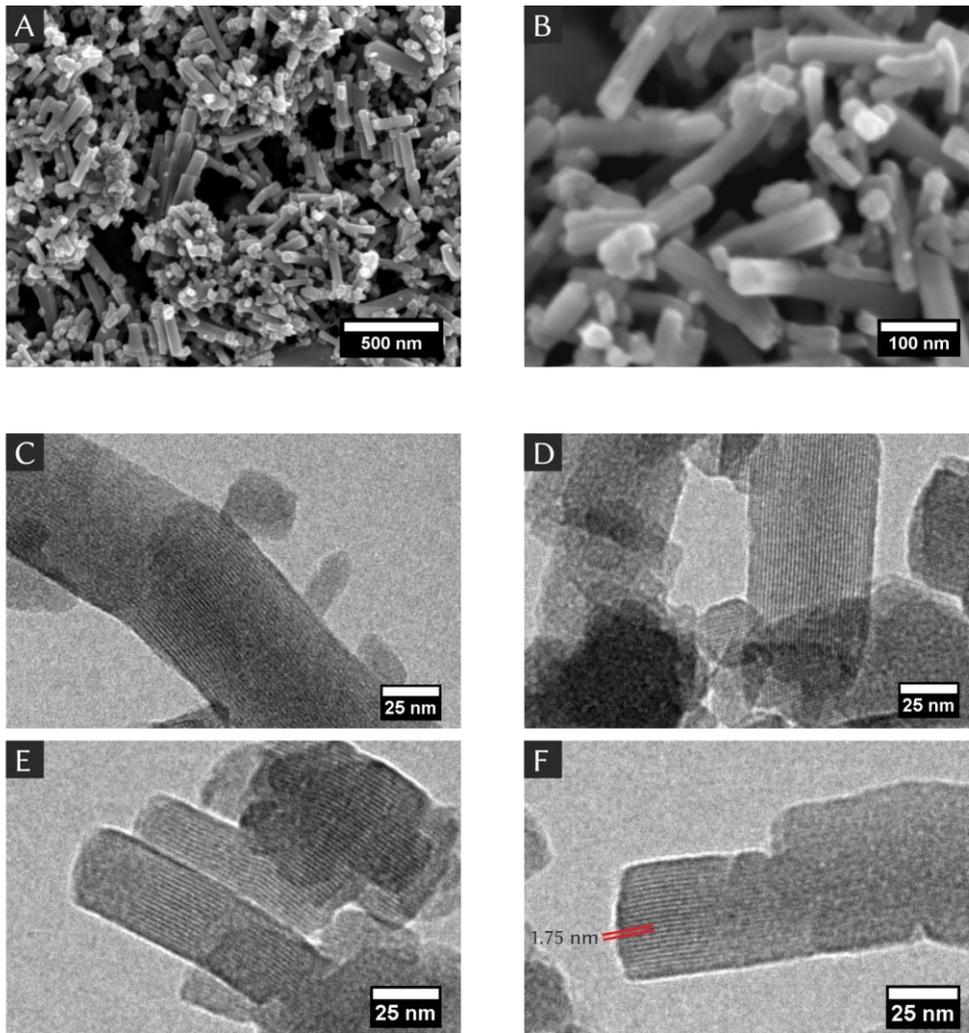


Abbildung 5.16: A-B) Rasterelektronenmikroskopische und C-F) Transmissions-elektronenmikroskopische Aufnahmen der Partikel aus der Synthese mit 14 mmol L^{-1} Kuper(II)acetylacetonat und 45 Äq. NMP.

5.2.3 Partikel mit Plättchenmorphologie

Wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, sind Partikel des Cu_3hhtp_2 -MOFs mit Plättchenmorphologie, insbesondere im Hinblick auf die Anwendung als Sensormaterial, von besonderem Interesse. Durch die gute Zugänglichkeit vieler Poren und der damit verbundenen schnellen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, sollte dieses Material besser geeignet für diese Anwendung sein. Die Synthese von Partikeln mit Plättchenmorphologie erfolgte zunächst unter Zuhilfenahme verschiedener potentieller Modulatoren. Hierfür wurden die von Dincă und Mitarbeitern beschriebenen Vorschriften für die Synthese Graphen-analoger MOFs auf Basis des Hexaaminotriphenylen-Linkers modifiziert.^[27,102] Im Verlauf der Bachelorarbeit von Kaan Menekse hat sich außerdem Kupfer(II)nitrat als geeigneter Präkursor herausgestellt und wurde deswegen in diesen Synthesereihen verwendet.^[164] Als Modulatoren wurden zunächst einfache Alkohole, Amine sowie die Lösungsmittel DMF und THF getestet. Hierbei stellte sich Ammoniak schnell als optimaler Modulator heraus. Die Syntheseroute liefert eine hohe Ausbeute von etwa 120 mg je Ansatz und ermöglicht dadurch die vollständige Charakterisierung des Cu_3hhtp_2 .

Röntgenografische Untersuchungen

Wie im vorangegangenen Abschnitt 5.2.2 zu den Stäbchenpartikeln des Cu_3hhtp_2 , ist für die Charakterisierung dieser Materialien die Röntgen-Pulverdiffraktometrie eine sehr wichtige Methode, da die Kristallinität und damit die Ordnung innerhalb des Materials für die Ausdehnung des Poren- sowie des π -Systems ein besonders wichtiges Kriterium ist. Ebenso ist die Phasenreinheit für die Einschätzung der Synthese von fundamentaler Bedeutung.

Wie bereits beschrieben, wurde zunächst eine Synthesereihe mit verschiedenen potentiellen Modulatoren durchgeführt. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der jeweiligen Produkte mit 50 Äq. des jeweiligen Modulators sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Für einen besseren Vergleich sind sowohl das experimentelle Diffraktogramm des Linkers H_6hhtph , als auch das berechnete Diffraktogramm der simulierten Kristallstruktur gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Verwendung von Alkoholen, DMF, THF und Pyrazol nicht zur Bildung des Cu_3hhtp_2 führen. Zum Teil kann die Bildung des MOFs nur als Nebenphase beobachtet werden. Der Hauptbestandteil der Syntheseprodukte ist als unreaktiertes H_6hhtph zu identifizieren. Im Gegensatz dazu konnte bei Synthesen mit weiteren stickstoffhaltigen Modulatoren das gewünschte Produkt erhalten werden. Dieses unterschiedliche Verhalten ist möglicherweise auf die höhere Löslichkeit des Linkers unter basischen Bedingungen zurückzuführen. Im Vergleich zu den Synthesen mit

NMP und Kupfer(II)acetylacetonat sind die $hk0$ -Reflexe dieser Produkte vergleichsweise scharf und zeigen auch keine aufgespaltenen Reflexe, weshalb von einer höheren Ordnung innerhalb der einzelnen Schichten ausgegangen werden kann. Gleichzeitig ist der 001-Reflex bei allen hier betrachteten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen sehr breit und wenig intensiv, was auf eine hohe Unordnung bzw. eine geringe Periodizität entlang der kristallografischen c -Achse hindeutet, wie es für dünne Partikel zu erwarten ist. Allerdings kann bei der Verwendung von länger-kettigen Aminen das Auftreten von elementarem Kupfer, als Nebenphase, beobachtet werden. Gerade im Hinblick auf die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des Cu_3hhtp_2 ist dieses Nebenprodukt unter allen Umständen zu vermeiden, da ansonsten durch das Metall verfälschte Messwerte erhalten werden. Mit Pyridin und Ammoniak kann hingegen phasenreines Material mit einer hohen Kristallinität und nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen werden.

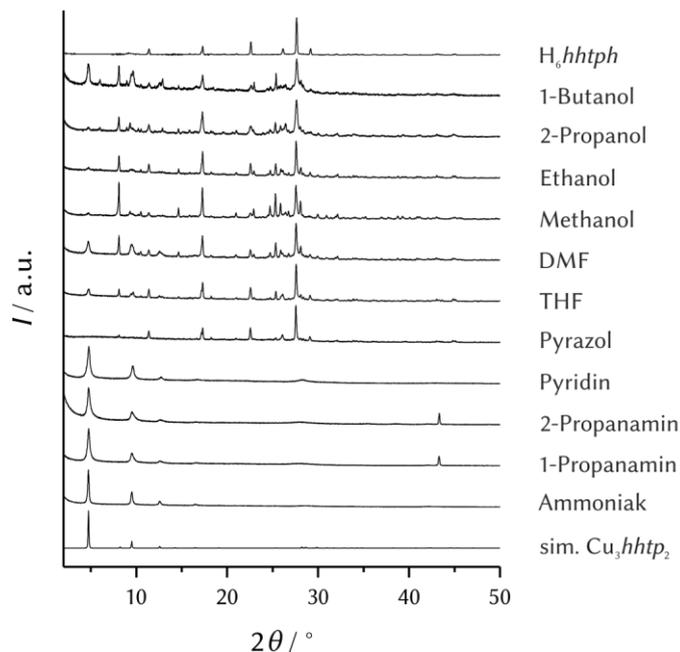


Abbildung 5.17: Experimentelle Röntgen-Pulverdiffraktogramme unter Verwendung von Kupfer(II)nitrat und verschiedener Modulatoren. Als Vergleich sind das experimentelle Röntgen-Pulverdiffraktogramm des H_6hhtp_h und das berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm der simulierten Kristallstruktur angegeben.

Die Produkte aus den Synthesen mit Ammoniak und Pyridin sollen an dieser Stelle näher betrachtet werden. Dazu sind in Abbildung 5.18 die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der jeweiligen Produkte mit 10 – 50 Äq. Modulator gezeigt. Im direkten Vergleich scheinen die Produkte relativ ähnlich zu sein. Neben dem zuvor beschriebenen sehr breiten 001-Reflex sind die $hk0$ -Reflexe bei allen Produkten vergleichsweise scharf und zeigen keine Aufspaltung. Im Produkt mit 10 Äq. Pyridin sind allerdings vereinzelte Reflexe des H_6hhtp_h zu erkennen, weshalb das Produkt nicht als phasenrein angesehen werden kann. In beiden Versuchsreihen scheint der

001-Reflex mit größerer Menge Modulator breiter und weniger intensiv zu werden, sodass dieser beim Produkt mit 50 Äq. fast nicht mehr zu erkennen ist. Das könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Partikel mit steigender Modulatormenge dünner werden bzw. das Kristallwachstum entlang der kristallografischen c -Richtung langsamer abläuft und damit die gewünschte Plättchenmorphologie realisiert werden konnte. Dennoch kann anhand der Position dieses Reflexes ein Schichtabstand von 0.316 nm bestimmt werden. Dieser ist etwas geringer als bei den Stäbchenpartikeln. In Kombination mit den scharfen und nicht aufgespaltenen $hk0$ -Reflexen kann diese Beobachtung möglicherweise auf ideal planare Cu_3hhtp_2 -Schichten innerhalb des Materials zurückgeführt werden.

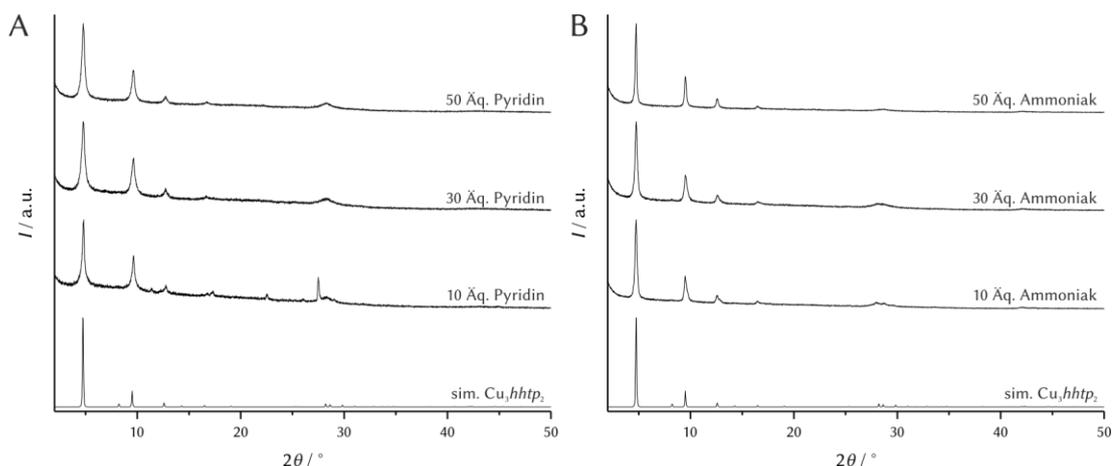


Abbildung 5.18: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Synthesen mit 10 – 50 Äquivalente A) Pyridin und B) Ammoniak. Als Vergleich sind berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm der simulierten Kristallstruktur angegeben.

Aufgrund der zunächst sehr guten Übereinstimmung des aus der simulierten Kristallstruktur berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramms mit den experimentellen Daten, soll an dieser Stelle ein detaillierter Vergleich erfolgen. Hierfür wurde das experimentelle Röntgen-Pulverdiffraktogramm unter Verwendung von 50 Äq. Ammoniak als Vergleich gewählt, da dieses Produkt die höchste Kristallinität aller charakterisierten Produkte aufweist und im weiteren Verlauf der Arbeit als Standardansatz angesehen wird. Die beiden Diffraktogramme sind in Abbildung 5.19 gegenübergestellt. Generell stehen, wie zuvor bereits beschrieben, sowohl die Reflexpositionen als auch die relativen Intensitäten aller Reflexe in einem sehr guten Einklang, sodass an dieser Stelle bestätigt werden kann, dass der Cu_3hhtp_2 eine Schichtstruktur mit AA-Stapelung aufweist. Daraus ergibt sich, dass die Reflexe mit den Beugungswinkeln von 4,7, 9,5, 12,6 und 16,5 $^\circ 2\theta$ den Gitterebenen mit den Millerschen Indizes [100], [200], [210], [220] zuzuordnen sind und damit als $hk0$ -Reflexe ausschließlich Informationen über die Ordnung innerhalb der Schichten geben. Aufgrund der geringen Halbwertsbreiten dieser Reflexe ist zu vermuten, dass die Kristallite entlang der kristallografischen a und b Richtung eine sehr gute

Ordnung aufweisen. Auch ist davon auszugehen, dass die Kristallitgröße entsprechend groß ist, da ansonsten eine deutlich stärkere Reflexverbreiterung zu erwarten wäre. Diese ist im Gegensatz dazu bei den Reflexen bei 28.2 bzw. $28.6^\circ 2\theta$ zu beobachten und sind den Gitterebenen mit den Millerschen Indizes $[001]$ bzw. $[101]$ zuzuordnen. Da die Reflexe sich gegenseitig überlagern, ist effektiv nur ein sehr breiter Reflex zu beobachten. Diese Verbreiterung kann auf mehrere zurückzuführen sein. Zum einen wird die Reflexverbreiterung nach Scherrer auf eine geringe Ausdehnung der Kristallite entlang der c -Achse zurückzuführen sein, wodurch eine Partikelmorphologie in Plättchenform wahrscheinlich ist. An dieser Stelle kann allerdings keine Aussage darüber getroffen werden, ob diese Plättchen einzeln vorliegen oder ungeordnet in einem großen Agglomerat. Des Weiteren können strukturelle Gründe für eine entsprechende Reflexverbreiterung führen. Besonders bei zweidimensionalen Strukturen sind translatorische und rotatorische Fehlordnungen möglich, wodurch kleine Veränderungen des Schichtabstandes, und damit einhergehend eine Verbreiterung des 001 -Reflexes, hervorgerufen werden. Da die beobachteten Reflexe keine wesentlichen Asymmetrien aufweisen, kann allerdings von einer geringen Fehlordnung entlang der Schichtfolge ausgegangen werden, obwohl die Reflexe der hkl -Gruppe, welche Informationen über entsprechende Fehlordnungen liefern könnten, nur sehr geringe Intensitäten aufweisen. Dennoch können einige dieser Reflexe deutlich in der Schulter des 211 -Reflexes bei $31.0^\circ 2\theta$ beobachtet werden. Daher kann bestätigt, dass die simulierte Struktur mit einer AA-Stapelfolge im Einklang mit den experimentellen Daten ist.

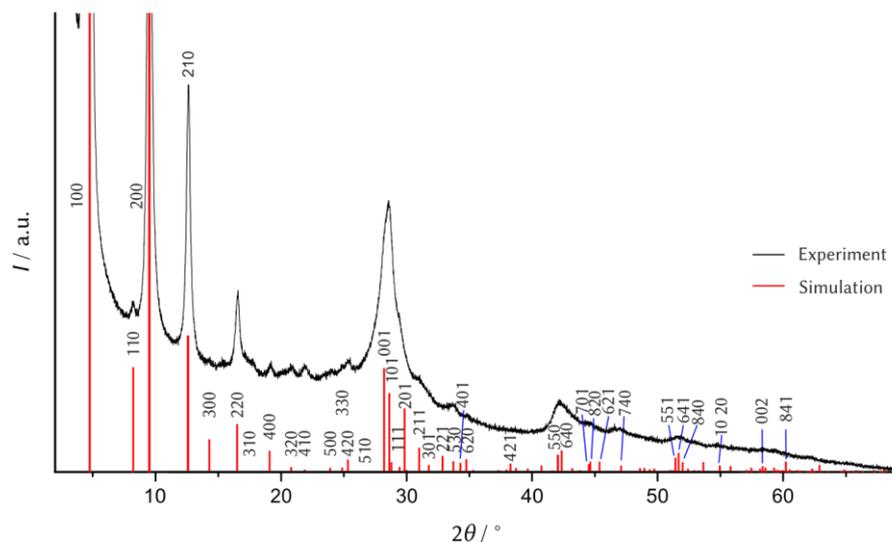


Abbildung 5.19: Detaillierter Vergleich des experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramms des Produktes unter Verwendung von 50 Äq. Ammoniak mit dem berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramm der simulierten Kristallstruktur.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Zusätzlich zu den zuvor aufgeführten röntgenografischen Betrachtungen des Kristallwachstums ist die Charakterisierung der Partikelmorphologie mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie unumgänglich. Dazu wurden zunächst die aus Abbildung 5.18 röntgenografisch verglichenen Produkte ebenfalls mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie gegenübergestellt. Die zugehörigen Aufnahmen sind in Abbildung 5.20 gezeigt. Zum besseren Vergleich ist zusätzlich das Produkt ohne die Verwendung eines Modulators, aber ansonsten analoger Reaktionsführung gezeigt. Zunächst ist zu erkennen, dass dieses Produkt, wie bei den Synthesen im vorangegangenen Abschnitt, Stäbchenpartikel aufweist, welche tendenziell noch stärker verwachsen zu sein scheinen. Gleichzeitig zeigen die Partikel der Pyridin-basierten Synthesen keine eindeutige Morphologie. Mit steigender Menge an verwendetem Pyridin scheint der Plättchencharakter stärker ausgeprägt zu sein. Gleichzeitig ist bei zu geringen Mengen Pyridin auf der Oberfläche der gebildeten Plättchen die Bildung noppenartiger Strukturen zu erkennen, welche wiederum als sehr kurze Stäbchen interpretiert werden können. Im Gegensatz dazu kann bei allen Ammoniak-basierten Synthesen die gewünschte Plättchenmorphologie beobachtet werden. Auch in dieser Synthesereihe scheint das Produkt mit 10 Äq. Modulator qualitativ schlechter zu sein, da die Partikel dieser Synthese kleiner und zum Teil löchrig sind. Die Partikel der Synthesen mit 30 und 50 Äq. Ammoniak sind rein optisch vergleichbar. Bei beiden Produkten können sehr dünne Partikel mit mehreren Mikrometer Ausdehnung beobachtet werden. Durch zufällig senkrecht zur Beobachtungsrichtung stehende Partikel kann eine Schichtdicke von etwa 30 nm abgeschätzt werden. Allerdings ist auf diesen Aufnahmen nicht auszuschließen, dass es sich hierbei um mehrere übereinander gestapelte Plättchen handelt und demnach die Partikeldicke eines einzelnen Plättchens möglicherweise sogar unter diesem Wert liegt.

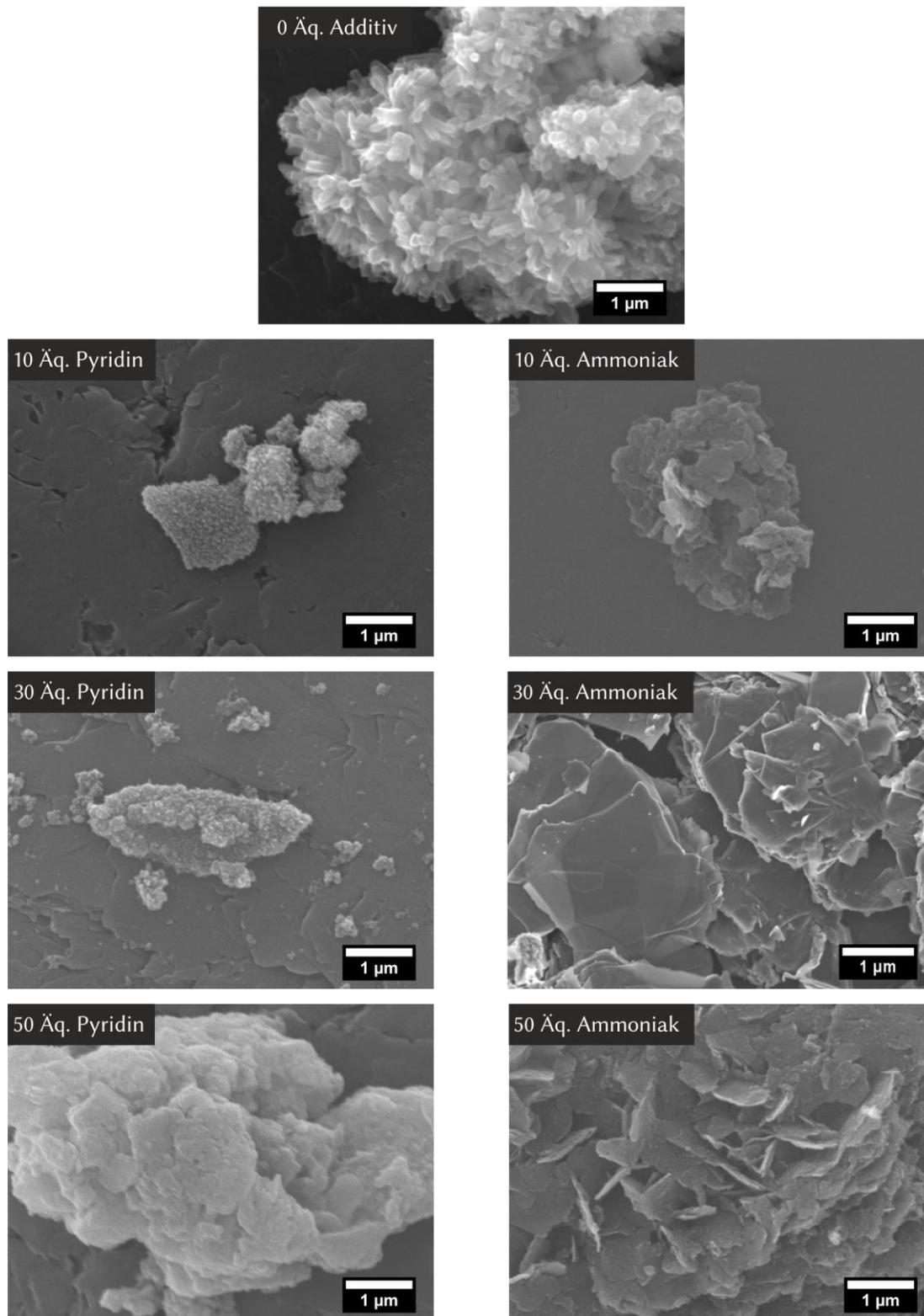


Abbildung 5.20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Produkte aus den Synthesen mit 10 – 50 Äquivalente Ammoniak und Pyridin. Als Referenz ist das Produkt ohne Zusatz eines Modulators gezeigt.

Im weiteren Verlauf der Arbeit hat sich gezeigt, dass wässrige Dispersionen für Sprühbeschichtungen, die ohne Trocknungsschritt hergestellt wurden, wesentlich

weniger zur Aggregation der Partikel neigen und die Betrachtung einzelner Partikel und deren Partikelmorphologien damit ermöglicht wird. In Abbildung 5.21 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Produkte aus den Ammoniak-basierten Synthesen gezeigt. Als Substrate dienten bei diesen Aufnahmen mit Gold bedampfte Siliciumwafer. Generell kann der zuvor bereits erhaltene Eindruck bestätigt werden, dass bei diesen Synthesen sehr dünne Partikel mit einer Plättchenmorphologie hergestellt werden, wobei die hexagonale Kristallstruktur bei keinem der betrachteten Partikel zu erkennen ist. Vielmehr liegt eine sehr irreguläre Partikelform vor, was auf ein vergleichsweise uneinheitliches Wachstum entlang der kristallografischen *a*- und *b*-Richtung hindeutet. Auch die vielen Löcher der Partikel aus der Synthese mit 10 Äq. Ammoniak sind auf diesen Aufnahmen zu erkennen. Im Gegensatz dazu sind die Partikel der Produkte mit 30 und 50 Äq. Ammoniak sehr breit mit einer Kantenlänge von bis zu 1 μm . Auch anhand dieser Untersuchungen sind beide Produkte als sehr ähnlich anzusehen. In der Regel ist es nur sehr schwer bei rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen Informationen über die Dicke eines Materials zu erhalten, da die Detektion der Sekundärelektronen ausschließlich von Atomen nahe der Oberfläche möglich ist. Dass dennoch die vergleichsweise raue Oberfläche des darunterliegenden Goldes gut zu erkennen ist, zeigt sehr deutlich, dass es sich um sehr dünne Partikel handeln muss. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der sehr ausgeprägten Verbreiterung des 001-Reflexes. Gleichzeitig entsprechen die für diese Untersuchungen hergestellten MOF-Dispersionen weitestgehend den, im weiteren Verlauf der Arbeit verwendeten, Sprühdispersionen. Die deutlich reduzierte Neigung zur Agglomeration mehrerer Partikel ist für diese Anwendung besonders vorteilhaft, da diese zur Verstopfung der Düsen führen kann. Ebenso sollten dadurch eine günstige Packung der Partikel und damit eine dichte Beschichtung der Substrate realisiert werden können.

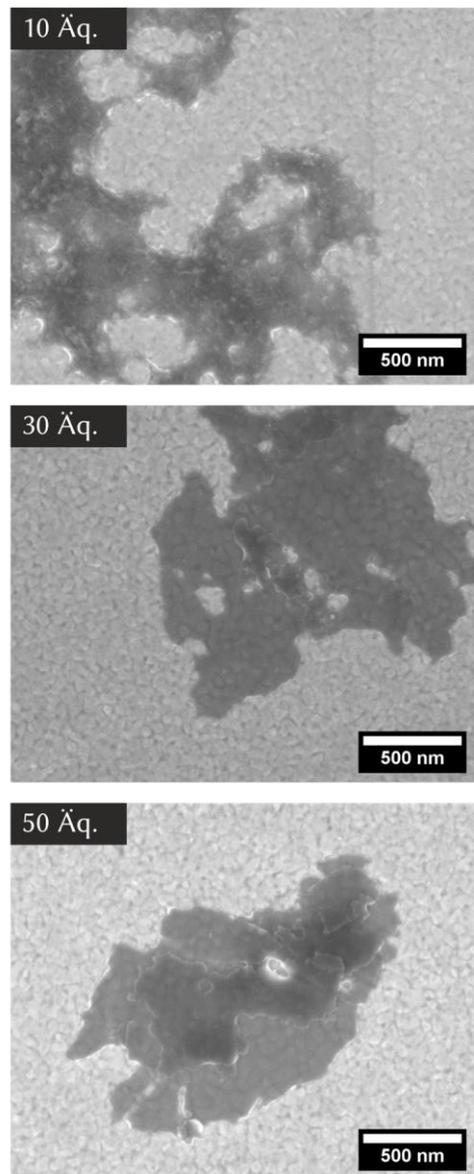


Abbildung 5.21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einzelner Partikel der Ammoniak-basierten Synthesen des Cu_3hhtp_2 auf mit Gold beschichteten Siliciumwafern.

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

Da es sich bei der Rasterelektronenmikroskopie um eine rein oberflächensensitive Analytik handelt, ist es mit dieser Methode nicht möglich, die Orientierung des Porensystems mit der Partikelmorphologie zu korrelieren. Bei ausreichend dünnen Partikeln ist dieses jedoch mit der Transmissionselektronenmikroskopie möglich. Aufgrund des sehr viel höheren Energieeintrags des Elektronenstrahls, im Vergleich zur Rasterelektronenmikroskopie, sind die meisten MOFs allerdings sehr instabil unter den Messbedingungen, weshalb die Bestrahlungsdauer des Materials reduziert werden muss. Aus diesem Grund sind hoch aufgelöste Bilder und damit generelle Informationen über das Porensystem sowie dessen Orientierung innerhalb der

Partikel dieser Materialien nur sehr schwer zu erhalten. Dennoch sind in Abbildung 5.22 die Aufnahmen einer Probe mit 50 Äq. Ammoniak gezeigt. Es handelt sich dabei um eine Dispersion mit etwa 2.4 mg mL^{-1} , die ebenfalls für Sprühbeschichtungen verwendet wurde. Es ist auffällig, dass neben den größeren Partikeln mit Plättchenmorphologie auch sehr kleine sphärische Nanopartikel zu beobachten sind. Diese sind wahrscheinlich auf eine unzureichende Reinigung des Produktes zurückzuführen. Bei genauer Betrachtung der Partikel mit Plättchenmorphologie ist das hexagonale Porensystem der Struktur, trotz der starken Sensitivität des Materials gegenüber dem Elektronenstrahl, sehr gut zu erkennen. Eine Auswertung der Porendurchmesser ist aufgrund der schon teilweise eingetretenen Degradation des Materials nur schwer möglich. Dennoch lassen sich Porendurchmesser von $1.5 - 1.7 \text{ nm}$ bestimmen, die sehr gut zu den zu erwartenden Werten der Kristallstruktur passen. Mit Hilfe der Fourier-Transformation des Bereichs aus Abbildung 5.22 B ist außerdem die hexagonale Symmetrie der vorliegenden Struktur deutlich besser zu erkennen. Besonders im Vergleich mit den TEM-Aufnahmen der Stäbchenpartikel, kann bei diesen Partikeln davon ausgegangen werden, dass das eindimensionale Porensystem entlang der Beobachtungsrichtung liegt. Damit können die Beobachtungen aus der Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestätigt werden, dass die Wachstumsrichtung der Kristalle entlang der kristallografischen a - und b -Richtung stattfindet. Gleichzeitig ist das Wachstum in c -Richtung stark verringert, wodurch dünne Plättchen mit vielen kurzen Poren erhalten werden.

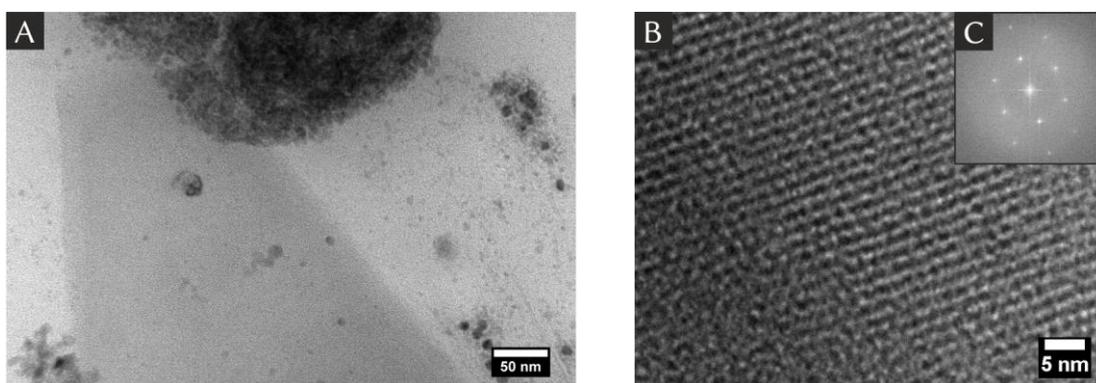


Abbildung 5.22: A) Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Cu_3hhtp_2 -Partikeln aus einer Ammoniak-basierten Synthese unter Verwendung von 50 Äq. Modulator. B) Hochauflöste Aufnahme sowie C) Fourier-Transformation eines dünnen Cu_3hhtp_2 -Partikels.

Es bleibt festzuhalten, dass mit steigendem Anteil eingesetzten Ammoniaks während der Synthese, die Kristallinität des Materials generell zunimmt. Außerdem scheint ein Fortschreiten des Kristallwachstums entlang der kristallografischen c -Achse durch den Einsatz von Ammoniak reduziert werden zu können. Da vor Zugabe des Linkers zur Reaktionslösung der Tetramminkupfer-Komplex gebildet wird, ist ebenso davon auszugehen, dass Ammoniak als Koordinationsmodulator wirkt.^[13-15]

Zusätzlich wird der Linker durch überschüssiges Ammoniak deprotoniert, wodurch die Löslichkeit des Linkers im wässrigen Medium deutlich erhöht wird. Erst im deprotonierten Zustand, als Catecholat oder Semichinon, kann der Linker an das Kupfer koordinieren, wodurch ein Kristallwachstum entlang der Schichten realisiert wird. Dementsprechend kann Ammoniak in dieser Synthese wahrscheinlich auch als Deprotonierungsmodulator angesehen werden.^[18]

Zeta-Potential verdünnter wässriger Dispersionen des Cu_3hhtp_2 MOFs

Aufgrund der zuvor gezeigten elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist zu vermuten, dass die Cu_3hhtp_2 -Partikel mit Plättchenmorphologie in den, zur Präparation der Proben verwendeten, wässrigen Dispersionen weitestgehend separiert voneinander vorliegen und nur geringfügig zur Agglomeration neigen. Im Hinblick auf die Beschichtung von Oberflächen für Elektronik- und Sensoranwendungen ist die Stabilität dieser Dispersionen besonders interessant. Aufgrund der sehr anisotropen Partikelmorphologie ist eine Charakterisierung dieser Dispersionen mit Hilfe der Dynamischen Lichtstreuung nicht vielversprechend, da diese Methode für sphärische Partikel optimiert ist. Um dennoch generelle Informationen über die Stabilität der verwendeten Dispersionen zu erhalten, wurde mit der in Abbildung 5.23 gezeigten Dispersion eine pH-abhängige Zeta-Potential-Messung durchgeführt. Oberhalb eines pH-Wertes von 2 ist die Oberfläche des Cu_3hhtp_2 -MOFs negativ geladen und zeigt ab einem pH-Wert von etwa 4.5 ein Zeta-Potential unter -30 mV. Ab diesem Wert werden Dispersionen generell als stabil angesehen,^[176] wodurch die sehr hohe Stabilität der wässrigen Dispersionen unter neutralen bzw. basischen Bedingungen erklärt werden kann. Aus diesem Grund sind die hier hergestellten wässrigen Dispersionen dieses Cu_3hhtp_2 -MOFs sehr gut für Sprüh-Beschichtung diverser Oberflächen geeignet sind.

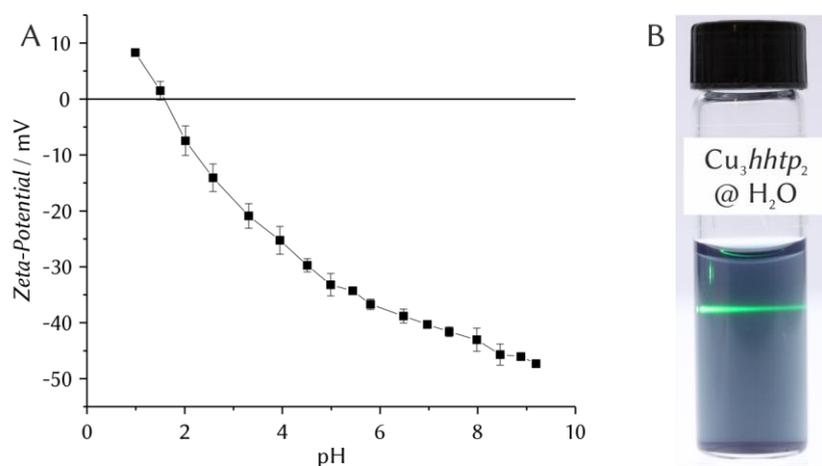


Abbildung 5.23: A) Zeta-Potential-Messung und B) Digitalfotografie einer wässrigen Dispersion des Cu_3hhtp_2 -MOFs mit Tyndall-Effekt.

Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität des Cu_3hhtp_2 wurde an einem Material aus einer Ammoniak-basierten Synthese unter Verwendung von 50 Äq. Ammoniak untersucht. Dazu wurde eine gekoppelte TG/DSC/MS-Analyse in synthetischer Luftatmosphäre durchgeführt und ist in Abbildung 5.24 dargestellt. Die thermogravimetrische Messung zeigt eine geringe Massenabnahme bis zu einer Temperatur von etwa 200 °C. Bei einer Temperatur von 350 °C ist die Verbrennung der organischen Bestandteile des MOFs vollständig und eine Restmasse von 26 Gew.% ist zu beobachten. Das Verbrennungsprodukt konnte mittels XRD (siehe Anhang Abbildung 8.1) als CuO identifiziert werden. Die dynamische Differenzkalorimetrie zeigt ab einer Temperatur von etwa 72 °C eine exotherme Verbrennung des MOFs. Der Massenverlust bis zu dieser Temperatur kann demnach vermutlich als Verdampfen von Gästen interpretiert werden. Dadurch ergeben sich korrigierte Anteile der organischen (73.1 Gew.%) und anorganischen (26.9 Gew.%) Bestandteile. Diese passen sehr gut zu den theoretischen Werten von 72.7 Gew.% bzw. 27.3 Gew.% und liegen im Fehlerbereich der Messmethode. Für diese Messungen wurde eine Atmosphäre von 80/20 Argon/Sauerstoff gewählt, da die Verwendung von Stickstoff zu Überlagerungen von Messsignalen im relevanten Bereich führen könnte. Das Signal für m/z 17 ist auf die Ionen OH^+ und NH_3^+ und damit auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen. Ebenso kann dieses Signal durch im Gerüst schwach gebundenen Ammoniak hervorgerufen werden. Ab einer Temperatur von etwa 56 °C ist ein erster Massenverlust zu beobachten, der wahrscheinlich auf das Entfernen der Gäste im Porensystem zurückzuführen ist. Hierbei kann der Anteil von Ammoniak allerdings als sehr gering angesehen werden, da das Signal für m/z 15, welches mit dem NH^+ -Kation einhergeht, kaum Intensität aufweist. Bei der anschließenden Verbrennung der organischen Bestandteile ist ebenfalls ein Großteil auf das OH^+ -Ion zurückzuführen und stammt wahrscheinlich von den Sauerstofffunktionen des Linkermoleküls. Der größte Anteil des Massenverlustes ist mit dem Signal m/z 28 und damit mit den Ionen C_2H_4^+ und CO^+ korreliert. Diese Ionen sind bei der Verbrennung der organischen Bestandteile zu erwarten. Ein analoges Verhalten ist beim Signal m/z 12 zu beobachten, welches auf das C^+ -Kation und damit ebenfalls auf die Verbrennung der Organik zurückzuführen ist. Diese setzt bei etwa 80 °C ein und ist damit leicht versetzt zum exothermen Signal in der DSC. Basierend auf diesen Ergebnissen ist eine thermische Stabilität des MOFs bis zu einer Temperatur von etwa 70 – 80 °C an synthetischer Luft zu erwarten.

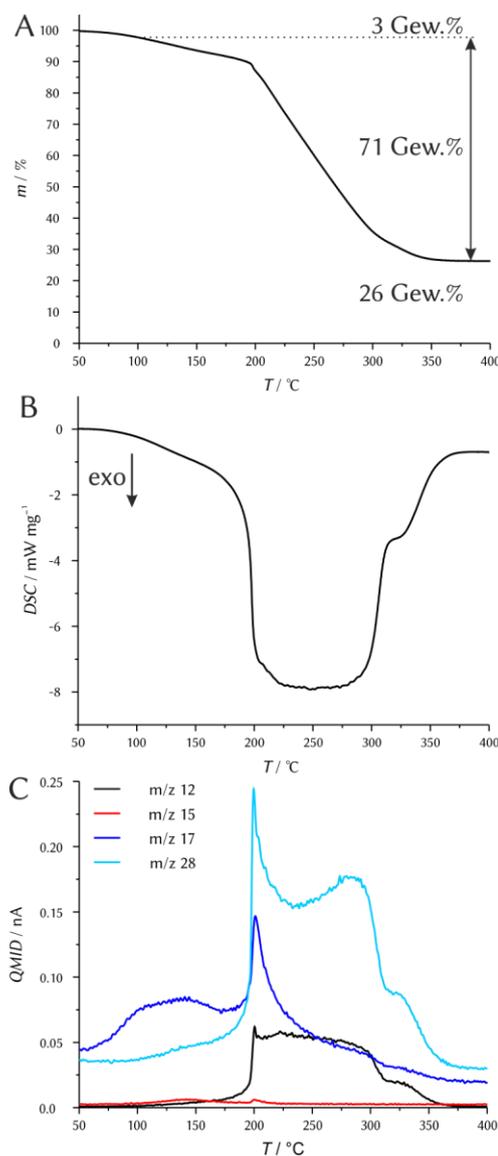


Abbildung 5.24: A) Thermogravimetrie im Bereich von 50 – 400 °C. B) Dynamische Differenzkalorimetrie C) Massenspektrometrie der Verbrennungsprodukte. Es sind ausgewählte Signale charakteristischer m/z Verhältnisse dargestellt.

Die mittels Thermogravimetrie ermittelte Stabilität liegt deutlich unter den berichteten Temperaturen des Ni_3hitp_2 (300 °C)^[101], Co_3hhtp_2 (250 °C)^[45] und Ni_3hhtp_2 (200 °C).^[45] Allerdings erfolgte bei diesen Untersuchungen keine Analytik der Verbrennungsprodukte, sodass diese Werte ausschließlich aufgrund des größten intensivsten Massenverlustes ermittelt werden können. Die Degradation der Kristallstruktur kann allerdings auch schon deutlich früher einsetzen. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen zur thermischen Langzeitstabilität durchgeführt. Dazu wurden jeweils ca. 20 mg einer Soxhlet-extrahierten Probe aus einer Ammoniak-basierten Synthese unter Verwendung von 50 Äq. Ammoniak für 24 Stunden bei Temperaturen zwischen 60 und 200 °C im Umluftofen gelagert.

Anschließend erfolgte die Charakterisierung des Materials mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 5.25 dem Diffraktogramm des Ausgangsmaterials gegenübergestellt. Ab einer Temperatur von 80 °C sind ein deutlicher Intensitätsverlust und eine Verbreiterung der Reflexe zu beobachten. Ab 100 °C ist das Material nicht mehr als kristallin anzusehen, wenngleich die charakteristischen Reflexe noch zu erkennen sind. Auffällig ist, dass der 001-Reflex mit steigender Temperatur zu kleineren Beugungswinkeln verschoben wird, was auf eine Vergrößerung des Schichtabstandes hindeutet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Cu_3hhtp_2 -MOF bis zu einer Temperatur von etwa 80 °C in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre als stabil angesehen werden kann, weshalb diese Temperatur im Folgenden zunächst zur Aktivierung des Materials verwendet wurde. An dieser Stelle sollte allerdings angemerkt werden, dass die reduzierten Intensitäten beim Röntgen-Pulverdiffraktogramm des bei 80 °C behandelten Pulvers möglicherweise auf eine teilweise Degradation des Gerüsts hindeuten könnten. Damit wäre der Massenverlust in den thermogravimetrischen Messungen ab etwa 56 °C zumindest teilweise auch auf OH^+ -Kationen zurückzuführen, die von den Hydroxid-Funktionen des Linkers stammen.

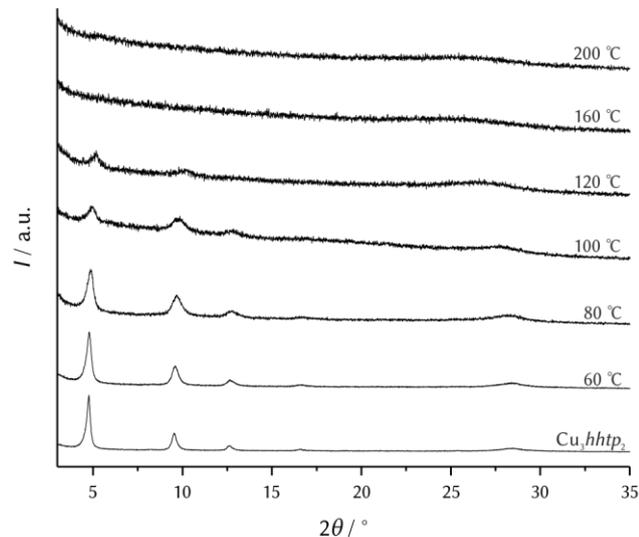


Abbildung 5.25: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Cu_3hhtp_2 nach einer Temperaturbehandlung für 24 Stunden. Als Referenz ist das Diffraktogramm des Ausgangsmaterials angegeben.

Physisorption

Da der Cu_3hhtp_2 -MOF, ausgehend von der simulierten Kristallstruktur, ein offenes Porensystem zeigt, wurden die zuvor röntgenografisch untersuchten Materialien zusätzlich hinsichtlich ihrer Physisorptionseigenschaften charakterisiert. Als Aktivierungstemperatur wurde für die anschließenden Methoden 80 °C gewählt. Zunächst erfolgte die Charakterisierung mit Hilfe von Argon-Physisorption zur

generellen Charakterisierung des Porensystems. Die Isothermen sind in Abbildung 5.26 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem Anteil an Ammoniak während der Reaktion ebenso die Porosität zunimmt. Die maximale BET-Oberfläche beträgt dabei $512 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mit einem Porenvolumen von $0.35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ bei einem Relativdruck (p/p_0) von 0.90.

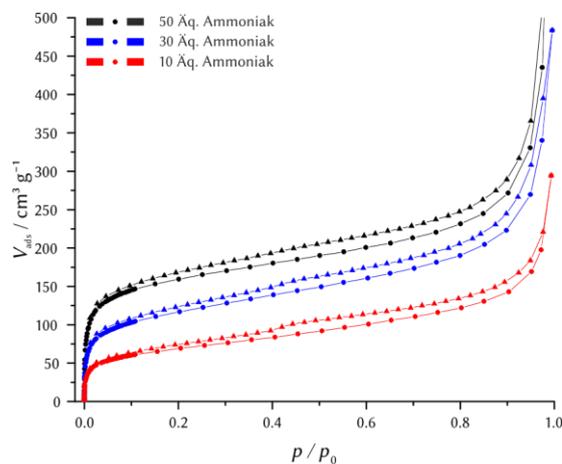


Abbildung 5.26: Argon-Physisorptionsisothermen des Cu_3hhtp_2 in Abhängigkeit der verwendeten Menge Ammoniak während der Reaktion. Punkte stehen jeweils für Messwerte während der Adsorption und Dreiecke für Messwerte während der Desorption.

Die Porengrößenverteilung der Probe mit 50 Åq. Ammoniak während der Reaktion ist mit zugehörigem Fit in Abbildung 5.27 zu sehen und wurde mit Hilfe des DFT-Kernels „Ar at 87K zeolites/silica (spher./cylindr. Pores, NLDFT ads.) ermittelt. Der ermittelte Porendurchmesser ist mit 1.61 nm leicht größer als der kristallografisch zu erwartende Wert mit 1.55 nm aus Abschnitt 5.2. Generell zeigt die Porengrößenverteilung ein vergleichsweise starkes Grundrauschen. Besonders bei geringen Durchmessern zwischen 0.6 und 1 nm kann ebenfalls eine Füllung des Porenvolumens beobachtet werden. Dieses ist möglicherweise durch eine teilweise Besetzung bzw. Blockierung der Poren von nicht entfernten Gästen zu erklären. Außerdem könnten Defekte an der Porenoberfläche dazu führen, dass zusätzliche Adsorptionsplätze mit doppeltem oder dreifachem Schichtabstand (0.62 bzw. 0.95 nm) generiert werden. Zusätzlich müssen bei der Auswertung mittels der Dichtefunktionaltheorie gewisse Annahmen und Randbedingungen angewendet werden. Da der verwendete Kernel für Zeolithe und nicht für MOFs parameterisiert ist, können dadurch signifikante Abweichungen zum realen Verhalten hervorgerufen werden. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass es sich bei dem synthetisierten Material um einen mikroporösen MOF mit zugänglichem Porensystem handelt.

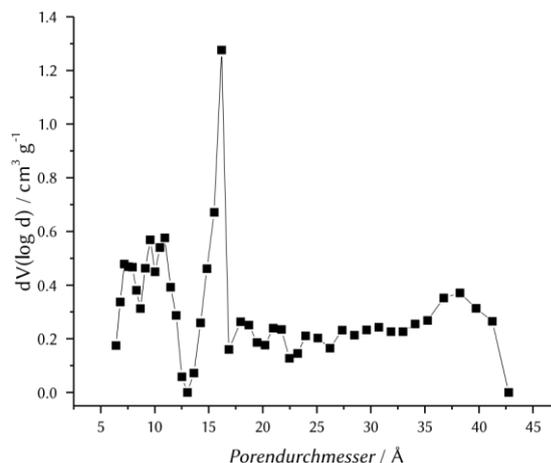


Abbildung 5.27: Porengrößenverteilung der Argon-Physisorptionsisotherme des Materials aus einer Ammoniak-basierten Synthese mit 50 Äq. Ammoniak.

Im Hinblick auf die Sensoreigenschaften des Cu_3hhtp_2 -MOFs wurden zusätzlich auch Physisorptionsuntersuchungen von Kohlenstoffdioxid und Wasser durchgeführt. Die Isothermen sind in Abbildung 5.28 dargestellt. Im Gegensatz zu der Physisorption von Argon verhalten sich die Produkte mit 30 und 50 Äq. Ammoniak sehr ähnlich und sind eigentlich nicht voneinander zu unterscheiden. Besonders die hohe Aufnahme von über 40 Gew.% H_2O ist für eine mögliche Verwendung des Materials als Sensor interessant. Auch bei einer geringen Luftfeuchtigkeit erfolgt bereits die Aufnahme von 10 Gew.% H_2O , was zu einem sehr schnellen Signal führen sollte. Ähnliches gilt für die Physisorption von Kohlenstoffdioxid. Auch bei geringen Relativdrücken können Gastmoleküle leicht aufgenommen und für die Generierung eines Signals verwendet werden. Allerdings kann auch bei diesen Untersuchungen das Produkt mit 10 Äq. Ammoniak weniger Gäste aufnehmen und scheint entsprechend weniger porös zu sein. Generell ist das Porensystem des Materials als hydrophil einzustufen.

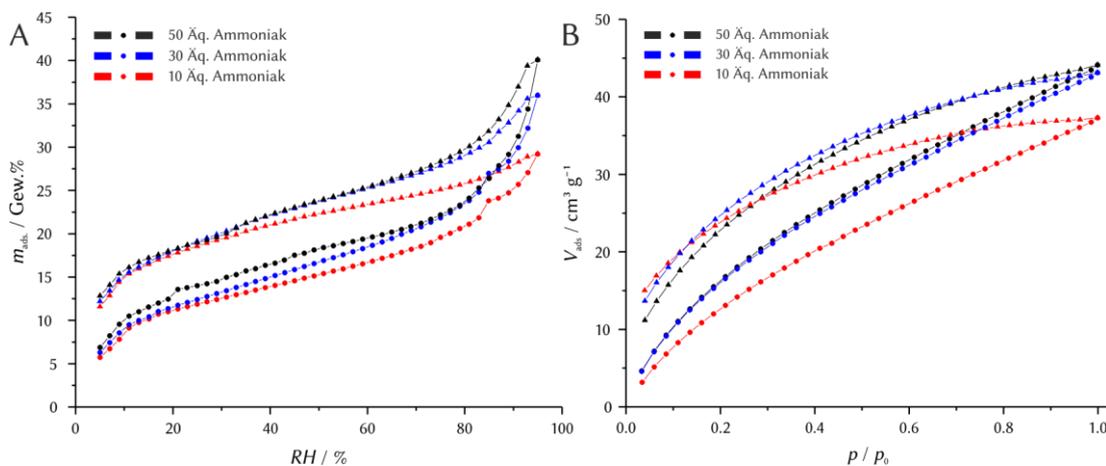


Abbildung 5.28: A) Wasser- und B) Kohlenstoffdioxid-Physisorptionsisothermen des Cu_3hhtp_2 in Abhängigkeit der verwendeten Menge Ammoniak während der Reaktion. Punkte stehen jeweils für Messwerte während der Adsorption und Dreiecke für Messwerte während der Desorption.

Das Material mit 50 Äq. Ammoniak zeigte in den vorangegangenen Untersuchungen die besten Physisorptionseigenschaften. Diese Messungen erfolgten nach einer Aktivierung für 24 Stunden bei 80 °C. Anhand der vorangegangenen röntgenografischen und thermogravimetrischen Untersuchungen konnte die thermische Stabilität des Cu_3hhtp_2 in diesem Temperaturbereich nicht vollständig geklärt werden. Aus diesem Grunde wurde der Einfluss des Aktivierungsprozesses auf die ermittelten Messwerte näher untersucht.

Dafür wurde eine analog synthetisierte Probe für 48 Stunden bei 40 °C im Vakuum aktiviert. Bei dieser Temperatur kann nach den vorangegangenen thermischen Analysen eine Degradation des Materials vollständig ausgeschlossen werden. In Abbildung 5.29 sind die Physisorptionsisotherme und die Porenweitenverteilung dieser Messung gezeigt. Im Vergleich zur vorangegangenen Isotherme nach einer Aktivierung bei 80 °C ist zu erkennen, dass ein stärkerer Anstieg im Mikroporenbereich zu verzeichnen ist, womit auch die höhere BET-Oberfläche von $661 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ zu erklären ist. Zu größeren Relativdrücken gleichen sich die Isothermen an. Allerdings ist auch das Porenvolumen bei einem Relativdruck (p/p_0) von 0.90 mit $0.40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ erhöht. Die Porenweitenverteilung zeigt ein Maximum bei 1.69 nm. Dieser Wert liegt über dem erwarteten Wert von 1.55 nm. Möglicherweise ist die Abweichung zum kristallographischen Wert auf die Wahl des Kerns zurückzuführen, der nicht für MOFs optimiert ist. Im Gegensatz zur vorangegangenen Messung können keine Poren mit Durchmessern über 2 nm beobachtet werden. Allerdings ist auch bei dieser Messung eine Füllung von Poren zwischen 0.6 und 1 nm vorhanden. Diese könnten möglicherweise auf Defekte am Rand des Porensystems zurückzuführen sein. Durch das Fehlen eines Linkers oder Kupferkations, wäre beispielsweise eine zusätzliche Kavität mit einem Durchmesser des doppelten Schichtabstandes von etwa 0.6 nm denkbar. Da diese Effekte unabhängig von der Temperaturbehandlung während des Ausheizprozesses zu sein scheinen, werden diese Defekte bereits bei der Synthese des Produktes gebildet worden sein.

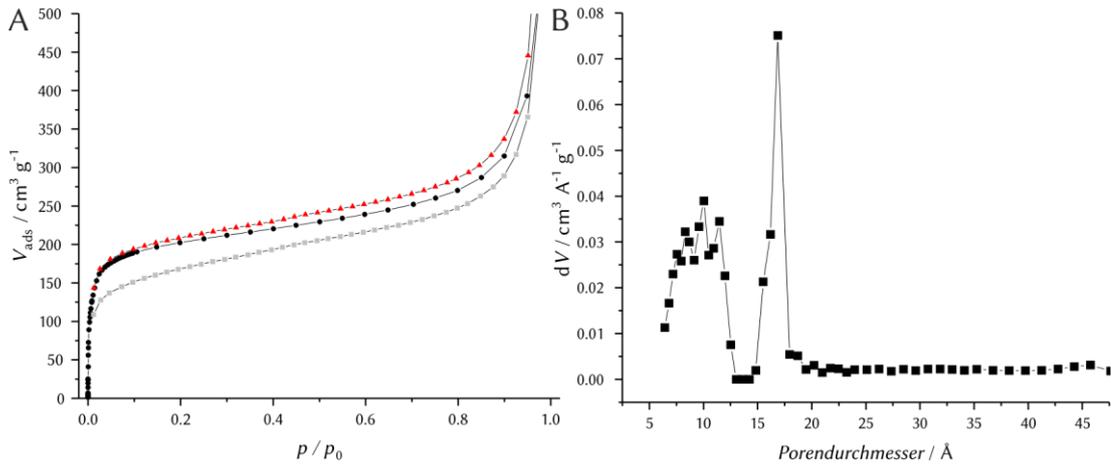


Abbildung 5.29: A) Argon-Physisorptionsisotherme und B) Porenweitenverteilung nach einer Aktivierung bei 40 °C für 48 Stunden. Zum besseren Vergleich ist die vorangegangene Isotherme nach einer Aktivierung bei 80 °C in grau dargestellt. Punkte stehen jeweils für Messwerte während der Adsorption und Dreiecke für Messwerte während der Desorption.

Generell kann mit dieser Messung gezeigt werden, dass die Aktivierung bei 80 °C im Vakuum mit einer Verschlechterung der Physisorptionseigenschaften einhergeht. Diese Beobachtung deutet auf eine teilweise Degradation des Netzwerkes hin. Damit wird der Massenverlust der Thermogravimetrie in Abbildung 5.24 zwischen 56 und 80 °C, neben der Entfernung von Gästen, auch auf die Verbrennung von organischen Anteilen des MOFs zurückzuführen sein. Für weitere Untersuchungen ist daher eine Temperaturbehandlung über 56 °C zu vermeiden.

Rasterkraftmikroskopie

Die bisherigen Untersuchungen einzelner Partikel mit Hilfe elektronenmikroskopischer Methoden haben bereits gezeigt, dass mit der verwendeten Syntheseroute sehr dünne Plättchenpartikel hergestellt werden konnten. Eine Bestimmung der Partikeldicke konnte vereinzelt an zufällig orientierten Partikeln senkrecht zur Beobachtungsrichtung mit etwa 30 nm abgeschätzt werden. Um wesentlich verlässlichere Werte zu erhalten, wurden die Partikel zusätzlich mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (*engl.*: atomic force microscopy, AFM) charakterisiert. Dazu wurden diese auf einem Siliciumwafer mit einer ca. 200 nm dicken Siliciumdioxid-Schicht abgeschieden. Die Messungen erfolgten in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Rolf Haug und wurden von Christopher Belke am Institut für Festkörperphysik durchgeführt. In Abbildung 5.30 ist erneut ein Partikel aus einer Ammoniak-basierten Synthese mit 50 Åq. Modulator zu sehen. Die zu beobachtende Partikelgeometrie deckt sich mit den zuvor rasterelektronenmikroskopisch charakterisierten Proben. Es sind vergleichsweise unregelmäßige Ränder und teilweise sogar Risse in den Partikeln zu beobachten. Die Bestimmung

der Partikelhöhe erfolgte an den Rändern des Partikels und ergibt sich zu 7.5 bis 10.5 nm. Unter Berücksichtigung eines Schichtabstandes von 0.316 nm ist diese Partikelhöhe mit 24 bis 33 übereinander gestapelte Cu_3hhtp_2 Schichten korreliert.

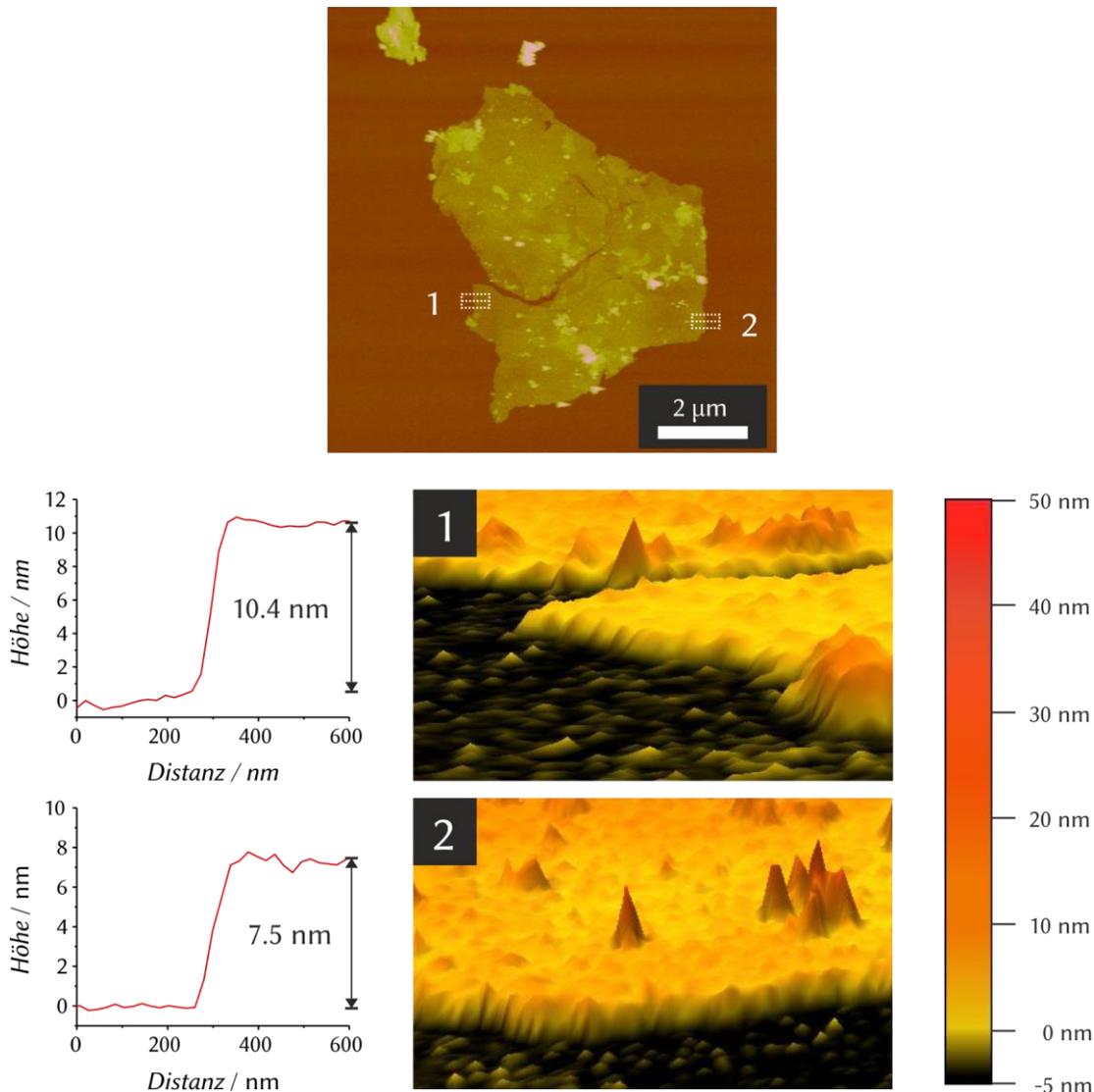


Abbildung 5.30: AFM-Aufnahmen eines einzelnen Cu_3hhtp_2 -Partikels. Die Bestimmung der Partikeldicke erfolgte an den beiden markierten Positionen gegen das Substrat.

Elektrische Leitfähigkeit von gepressten Proben des Cu_3hhtp_2

Um die generellen elektrischen Eigenschaften des Materials zu charakterisieren, wurden zunächst von gepressten Proben cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Das allgemeine Vorgehen und die Probenpräparation sind in Abschnitt 4.5.1 beschrieben. Eine exemplarische Messung ist in Abbildung 5.31 gezeigt. Für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde der Bereich zwischen 500 und -500 mV herangezogen. Generell ist zu erkennen, dass über den gesamten Messbereich ein linearer Verlauf und damit ein Ohmsches Verhalten

vorliegt. Das Material ist damit aufgrund dieser Untersuchungen als schlechter metallischer Leiter zu betrachten, da bei einem Halbleiter eine deutliche Abweichung von der hier beobachteten Linearität zu erwarten ist.

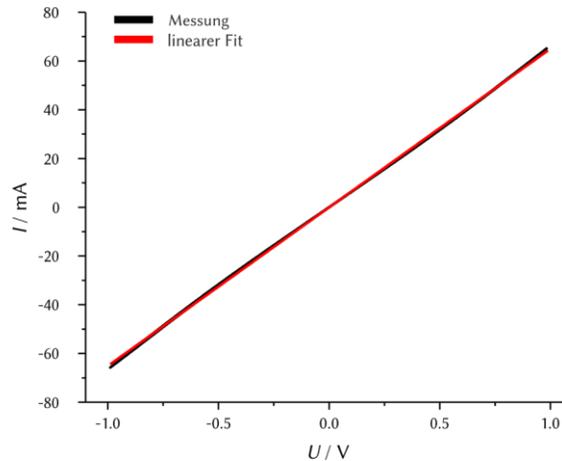


Abbildung 5.31: Voltammetrie einer gepressten Probe des Cu_3hhtp_2 bei Raumtemperatur.

Als sehr problematisch bei der Auswertung dieser Messungen erwies sich der Restwassergehalt in den Proben. Selbst nach Trocknung im Vakuum konnten keine Trends in den spezifischen Leitfähigkeiten beobachtet werden, die auf die verwendete Menge an Ammoniak während der Synthese oder Kristallinität des Materials zurückzuführen sind, da die Werte zwischen $2 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ schwankten. Daher wurden von einer Probe, vor und nach der Trocknung im Vakuum, Cyclovoltammetrie-Messungen mit jeweils 50 Durchgängen durchgeführt. Aus den jeweiligen Steigungen der einzelnen Zyklen konnte anschließend die Leitfähigkeit bestimmt werden. Der resultierende Verlauf in Abbildung 5.32 zu sehen. Bei beiden Messungen ist ein Anstieg der Leitfähigkeit mit der Anzahl an Durchgängen zu beobachten, die anschließend in eine Sättigung übergeht. Für die getrocknete Probe kann damit eine Leitfähigkeit von etwa $5.4 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ und für die ungetrocknete Probe $2.2 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ermittelt werden. Allerdings bleibt festzustellen, dass auch bei den letzten Zyklen noch eine Steigerung der Leitfähigkeit zu beobachten ist. Dennoch kann festgehalten werden, dass die Leitfähigkeit nach dem Trocknen mehr als doppelt so hoch ist wie zuvor. Die Anstiege der Leitfähigkeit können im Wesentlichen durch zwei Effekte hervorgerufen werden. Zunächst ist zu vermuten, dass auch die im Vakuum getrocknete Probe noch eine gewisse Menge Wasser beinhaltet, da diese beim Einbauen in die Messzelle wieder mit Luftfeuchtigkeit in Kontakt kommen kann. Wird außerdem davon ausgegangen, dass sich das Material beim Hindurchleiten eines Stromes erhitzt, kann es zu Desorptionsvorgängen des Wassers im Material kommen. Das Auftreten einer Sättigung könnte dann bedeuten, dass bei der gegebenen Temperatur kein Wasser mehr aus dem Material entfernt werden kann. Wird die Desorption von Wasser

vernachlässigt und nur das Erhitzen des Materials berücksichtigt, entspricht die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Erhöhung der Temperatur dem Verhalten eines Halbleitermaterials. Bei einem metallischen Leiter würde eine Erhöhung der Temperatur mit der Reduzierung der Leitfähigkeit einhergehen. Aufgrund des vorhandenen Wassers im Material kann allerdings an dieser Stelle keine vollständige Aufklärung des Effektes erfolgen.

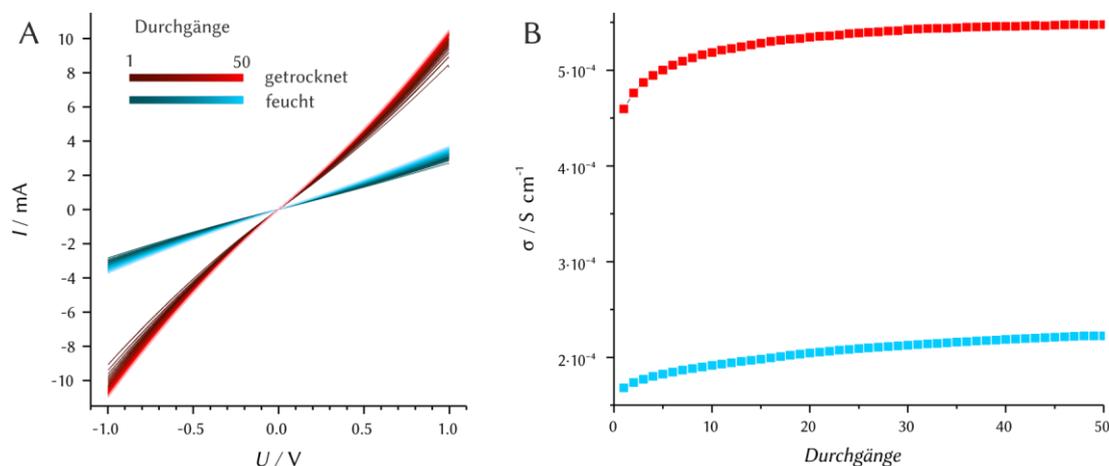


Abbildung 5.32: A) Cyclovoltammetrie einer getrockneten (rot) und einer feuchten (blau) Probe des Cu_3hhtp_2 bei jeweils 50 Durchgängen. B) Resultierender Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit beider Proben in Abhängigkeit der bereits absolvierten Durchgänge.

Da die zuvor beschriebenen Messungen auch bei hohen Zyklenzahlen eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit gezeigt haben, wurde das Messprotokoll leicht angepasst. Nach dem 50. Zyklus wurde eine konstante Spannung von 4 V an die Messzelle angelegt. Anschließend wurden weitere 10 Zyklen aufgenommen, um ein Einstellen des Gleichgewichtes zu beobachten. Gleichzeitig wurde die Zelle in einen Exsikkator überführt und dieser vor der Messung für 24 Stunden evakuiert, wodurch der Einfluss von Wasser auf die Messung reduziert werden konnte. Die ermittelten Leitfähigkeiten dieser Messung sind Abbildung 5.33 gezeigt. Generell kann in den ersten 50 Zyklen ein, zu den zuvor gezeigten Messungen, analoges Verhalten beobachtet werden. Es bleibt allerdings anzumerken, dass die Aktivierung im Vakuum, der im Exsikkator eingebauten Tablette, bereits zu Beginn dieser Messung zu einer Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit um eine Größenordnung geführt hat. Nach den ersten Zyklen kann eine Leitfähigkeit von $3.8 \cdot 10^{-3} S\ cm^{-1}$ ermittelt werden, was eine Steigerung im Vergleich zu den von Dincă und Mitarbeitern berichteten $2 \cdot 10^{-3} S\ cm^{-1}$ bedeutet.^[118] Durch die erhöhte Spannung von 4 V steigt die Leitfähigkeit anschließend kurzzeitig weiter auf bis zu $1.2 \cdot 10^{-2} S\ cm^{-1}$ bis sich bei $4.2 \cdot 10^{-3} S\ cm^{-1}$ ein Gleichgewichtszustand einstellt. Da Wasser weitestgehend bei diesen Messungen ausgeschlossen werden konnte, ist die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit der gepressten Tabletten auf ein

Erwärmen des Materials zurückzuführen. Aus diesem Grund ist das Material als Halbleiter und nicht als schlechter metallischer Leiter einzuordnen.

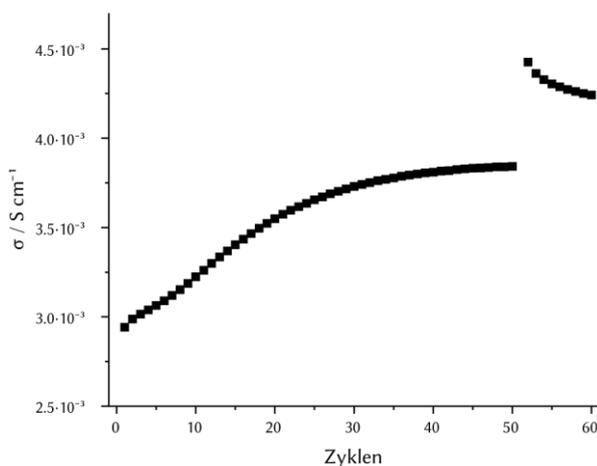


Abbildung 5.33: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit einer gepressten Tablette Cu_3hhtp_2 bei mit anschließender kurzzeitiger Behandlung des Materials mit 4 V.

Einfluss von Gästen auf den elektrischen Widerstand des Cu_3hhtp_2 -MOFs

Eine prinzipielle Untersuchung bezüglich der Sensoreigenschaften des Cu_3hhtp_2 ist durch eine Modifizierung dieses 2-Kontakt-Aufbaus möglich. Mit Hilfe einer Zu- und Ableitung kann die Tablette gemäß Abbildung 4.6 einem beliebigen Analyten ausgesetzt werden. In Abbildung 5.34 ist die mit diesem Setup ermittelte Änderung des elektrischen Widerstandes für verschiedene Analyten gezeigt. Es ist bei allen Versuchen eine deutliche Erhöhung des elektrischen Widerstandes zu beobachten. Auch das sehr rasche Eintreten dieser Änderungen ist sehr gut für den Einsatz des Cu_3hhtp_2 -MOFs als Sensormaterial. Besonders die sehr ausgeprägte Reaktion des Materials auf einen durch Wasser geleiteten Argon-Gasstrom ist für einen solchen Einsatz interessant. Die Erhöhung des elektrischen Widerstandes auf über 350% des Ausgangswertes bestätigt die Ergebnisse der Physisorptionsuntersuchungen und damit die hohe Affinität des MOFs Wasser aufzunehmen. Das Porensystem des MOFs ist demnach als sehr hydrophil zu charakterisieren. Gleichzeitig bedeutet dieses Ergebnis aber auch, dass eine hohe Querempfindlichkeit gegenüber Wasser besteht und dieses vor der Sensorikmessung aus dem Gasstrom entfernt werden muss. Ebenso sollte die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit zur Ermittlung von materialspezifischen Messwerten unter Ausschluss potenzieller Analyten wie Wasser und Kohlenstoffdioxid erfolgen. Da die in diesen Aufbauten realisierbaren Gasentwicklungen unterschiedlich schnell erfolgen, sind die Antwortgeschwindigkeiten des elektrischen Widerstandes auf die jeweiligen Analyten nur sehr eingeschränkt miteinander zu vergleichen. Es kann aber festgehalten werden, dass

der elektrische Widerstand des Cu_3hhtp_2 -MOFs bei den hier getesteten polaren Analyten Wasser, Methanol, Kohlenstoffdioxid und Ammoniak bei Exposition ansteigt.

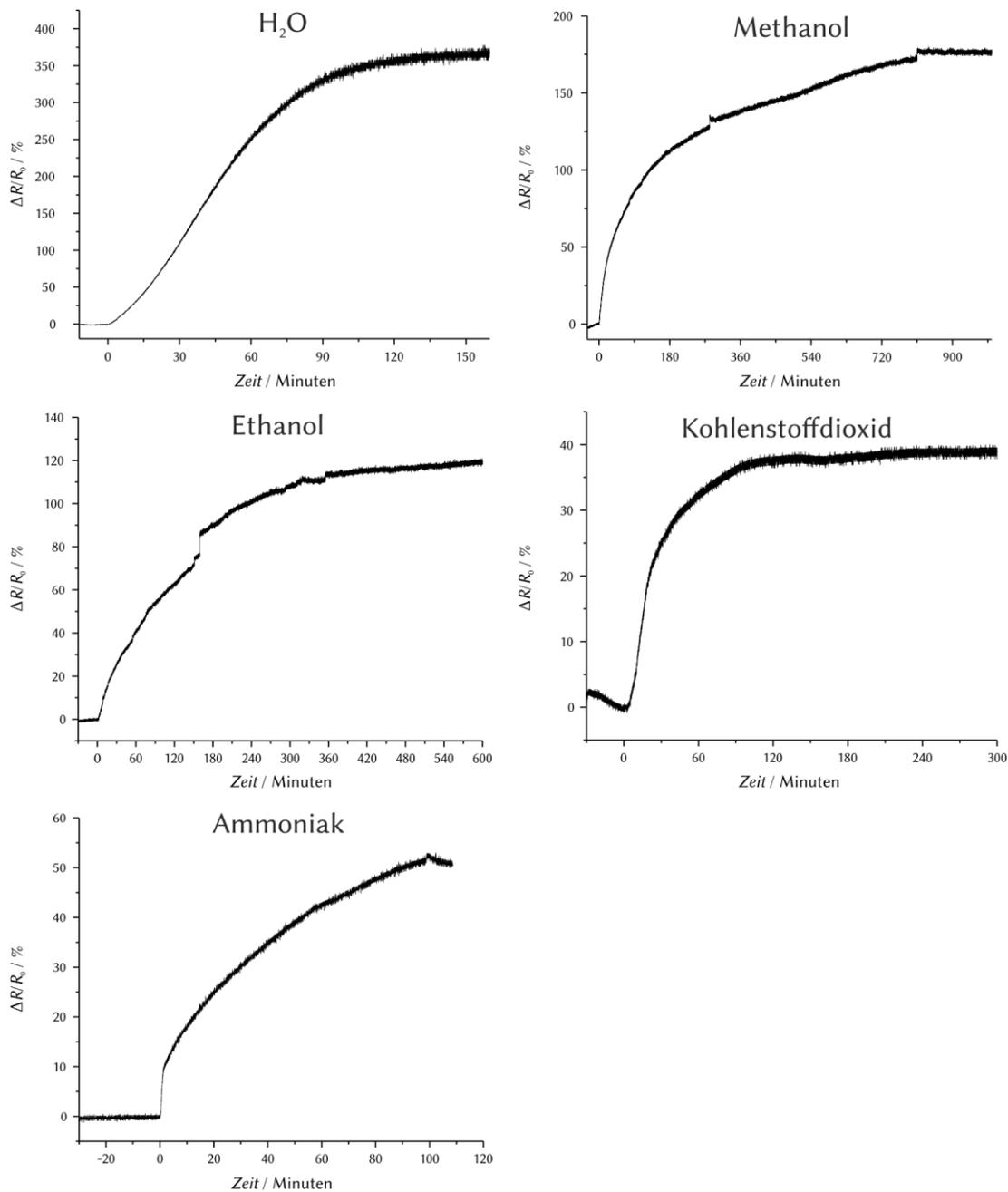


Abbildung 5.34: Widerstandsänderung gepresster Proben des Cu_3hhtp_2 auf die Analyten Wasser, Methanol, Kohlenstoffdioxid und Ammoniak.

Bestimmung der Leitfähigkeit nach der van der Pauw-Methode

Die bisher ermittelten Leitfähigkeiten sind mit Hilfe eines 2-Kontakt-Aufbaus ermittelt worden und sind demnach durch Kontakt- und Leitungswiderstand verfälscht. Um einen exakteren Wert zu erhalten, wurden Messungen gemäß der

van der Pauw-Methode in einer Glovebox mit Argon-Atmosphäre durchgeführt. Der Wasser- und Sauerstoffgehalt dieser Atmosphäre lag jeweils unter 0.5 ppm, wodurch der Einfluss von Gästen auf die Messergebnisse ausgeschlossen werden kann. Um eine statistische Validierung der Messwerte zu erhalten, wurden die Messungen an verschiedenen Tabletten aus unterschiedlichen Synthesereihen durchgeführt, wobei immer 50 Äq. Ammoniak während der Synthese verwendet wurden. Für gepresste Proben des Cu_3hhtp_2 lässt sich auf diese Weise eine Leitfähigkeit von $0.045 \pm 0.010 \text{ S cm}^{-1}$ ermitteln. Dieser Wert übersteigt den zuvor mit dem 2-Kontakt-Aufbau erzielten Messwert um eine Größenordnung. Auch die mittels Layer-by-Layer-Verfahren hergestellten dünnen Filme dieses MOFs weisen mit 0.02 S cm^{-1} eine schlechtere elektrische Leitfähigkeit auf.^[119] Die vergleichsweise hohe Standardabweichung dieser Messungen ist wahrscheinlich der unterschiedlichen Orientierung der Partikel innerhalb der Tablette geschuldet. Beim Befüllen des Pressbestecks kann nicht ausgeschlossen werden, dass einzelne Partikel eine Vorzugsrichtung einnehmen und somit günstigere Transportwege ermöglicht werden. Gleichzeitig ist dadurch zu vermuten, dass die vorliegende Schichtstruktur auch mit einem anisotropen Ladungstransport einhergeht.

5.2.4 Gegenüberstellung der Synthesen des Cu_3hhtp_2 -MOFs

Die Synthese eines phasenreinen Materials des Cu_3hhtp_2 -MOFs, welches ausschließlich Partikel mit Stäbchen-Morphologie aufweist, konnte innerhalb der hier gezeigten Arbeiten nicht realisiert werden. Dennoch war die Skalierung der Synthesen unter Verwendung von Ultraschall zum Teil erfolgreich. Mit Hilfe von TEM-Aufnahmen konnte bestätigt werden, dass bei dieser Reaktionsführung die Stäbchenmorphologie durch eine reduzierte Wachstumsgeschwindigkeit entlang der kristallografischen *a*- und *b*-Achsen der vorliegenden hexagonalen Schichtstruktur hervorgerufen wird. Die Stapelung dieser Schichten führt neben der beschriebenen Morphologie auch zu einem eindimensionalen Porensystem parallel zur längsten Ausdehnung der Kristalle. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme dieser Produkte weisen außerdem durchgängig das Auftreten von zum Teil aufgespaltenen Reflexen auf. Da diese als *hk0*-Reflexe zu indizieren sind, ist dieser Effekt wahrscheinlich auf eine Abweichung der idealen Planarität der MOF-Schichten zurückzuführen. Diese kann zum Beispiel durch verzerrt quadratisch-planar koordinierte Kupferkationen oder durch verdrehte Linkermoleküle hervorgerufen werden. Der mit Hilfe des 001-Reflexes ermittelte Schichtabstand dieser Partikel kann auf etwa 3.20 Å abgeschätzt werden. Dieser Wert ist geringer als die 3.30 Å Schichtabstand, die häufig in der Literatur für vergleichbare MOFs^[101–103] und den Cu_3hhtp_2 ^[119,120] herangezogen werden. Während beim Ni_3hitp_2 dieser Schichtabstand aufgrund des Vergleiches von

experimentellen und simulierten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen als durchaus realistisch anzusehen ist, ist auch beim Cu_3hhtp_2 aufgrund der Abweichungen bei einem analogen Vergleich ein geringerer Schichtabstand als die beschriebenen 3.30 Å zu vermuten. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass diese Reduzierung auf positiven Wechselwirkungen zwischen den Kupferkationen zurückzuführen ist. Als Kation mit d^9 -Konfiguration besitzt Kupfer(II) in einem quadratisch-planaren Ligandenfeld ein ungepaartes Elektron im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital. Die Besetzung dieses Orbitals ist aufgrund des hohen Energieaufwands wenig bevorzugt und kann zum Teil durch eine Spinkopplung direkt benachbarter Kupfer(II)-Zentren stabilisiert werden. Gleichzeitig führt eine solche Kopplung zu einer Änderung von einem ferromagnetischen in einen antiferromagnetischen Zustand. Im Gegensatz dazu ist ein Nickel(II)-Zentrum in der d^8 -Konfiguration bei einem quadratisch-planaren Ligandenfeld als diamagnetisch einzustufen. Ebenso ist keine Spinkopplung möglich, weshalb der im Vergleich erhöhte Schichtabstand erklärt werden könnte. An dieser Stelle war allerdings eine Überprüfung dieser Hypothese mit Hilfe der Elektronenspinresonanz nicht möglich.

Die Synthese von Cu_3hhtp_2 -Partikeln mit einer Plättchenmorphologie konnte durch die Verwendung von Kupfer(II)nitrat und Ammoniak realisiert werden. Die starke Verbreiterung des 001-Reflexes in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen sowie die TEM-Aufnahmen zeigen, dass durch diese Änderungen das Kristallwachstum entlang der kristallografischen a - und b -Achsen gesteigert werden konnte. Gleichzeitig ist die Stapelung der Schichten weniger bevorzugt, weshalb bis zu 7.5 nm dünne Partikel bei einem Durchmesser von mehreren Mikrometern erhalten werden. Gleichzeitig sind keine aufgespaltenen $hk0$ -Reflexe in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen zu beobachten. Außerdem sind diese vergleichsweise scharf, weshalb auf eine hohe Ordnung innerhalb der ideal planaren Schichten zu schließen ist. Zusätzlich kann der Schichtabstand in dem Material dieser Synthesen mit 3.16 Å abgeschätzt werden, was eine weitere Verringerung gegenüber den Stäbchenpartikeln bedeutet. Gleichzeitig deutet dies auf eine stärkere Wechselwirkung der Schichten untereinander hin. Darüberhinaus ist die Synthese sehr gut skalierbar, weshalb reproduzierbar große Mengen des Materials phasenrein hergestellt werden können. Dadurch ist auch eine wesentlich bessere und umfangreichere Charakterisierung des Cu_3hhtp_2 -MOFs möglich. Die thermische Stabilität des Materials ist bis zu einer Temperatur von etwa 60 °C gegeben. Anschließend erfolgt eine langsame Degradation der Kristallstruktur. Ebenso konnte ein zugängliches und hydrophiles Porensystem von $0.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ bei einer BET-Oberfläche von $661 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei einem Porendurchmesser von etwa 1.6 nm ermittelt werden. Gleichzeitig wurde die elektrische Leitfähigkeit des Materials an gepressten Proben mit Hilfe der van der Pauw-Methode zu $0.045 \pm 0.010 \text{ S cm}^{-1}$ bestimmt.

Dieser Wert ist der höchste bisher berichtete Wert einer polykristallinen Probe des MOFs als Tablette oder Film. Besonders interessant ist an dieser Stelle die Änderung des elektrischen Widerstandes bei Kontakt mit polaren Gastmolekülen wie Wasser, Methanol, Kohlenstoffdioxid und Ammoniak. Um diese Eigenschaften weiter zu untersuchen, erfolgt im nächsten Abschnitt die Beschichtung verschiedener Oberflächen mit dem Cu_3hhtp_2 -MOF. Hierfür ist die Plättchengeometrie dieser Partikel besonders vorteilhaft, da die einzelnen Poren innerhalb der Plättchen vergleichsweise kurz sind und dadurch eine schnelle Diffusion von Analyten im Material gewährleistet werden kann. Aufgrund der hohen Anzahl an Poren ist zusätzlich ein Verstopfen der Poren während des Physisorptionsvorgangs als vernachlässigbar anzusehen. Werden die Poren zu lang, wie bei den Partikeln mit Stäbchenmorphologie, kann es an der Porenöffnung zum Blockieren des gesamten Systems kommen. Dadurch könnte möglicherweise nicht das gesamte Material ausgenutzt werden. Gleichzeitig sollte die Plättchenmorphologie aufgrund der höheren Kontaktfläche der Partikel einen günstigeren Ladungstransport innerhalb dünner Filme ermöglichen, weshalb eine bessere elektrische Leitfähigkeit zu erwarten ist. Zum besseren Verständnis sind diese Überlegungen in Abbildung 5.35 skizziert. Aus diesen Gründen wurde für die Beschichtung von Oberflächen im nächsten Abschnitt ausschließlich auf die Partikel mit Plättchenmorphologie zurückgegriffen.

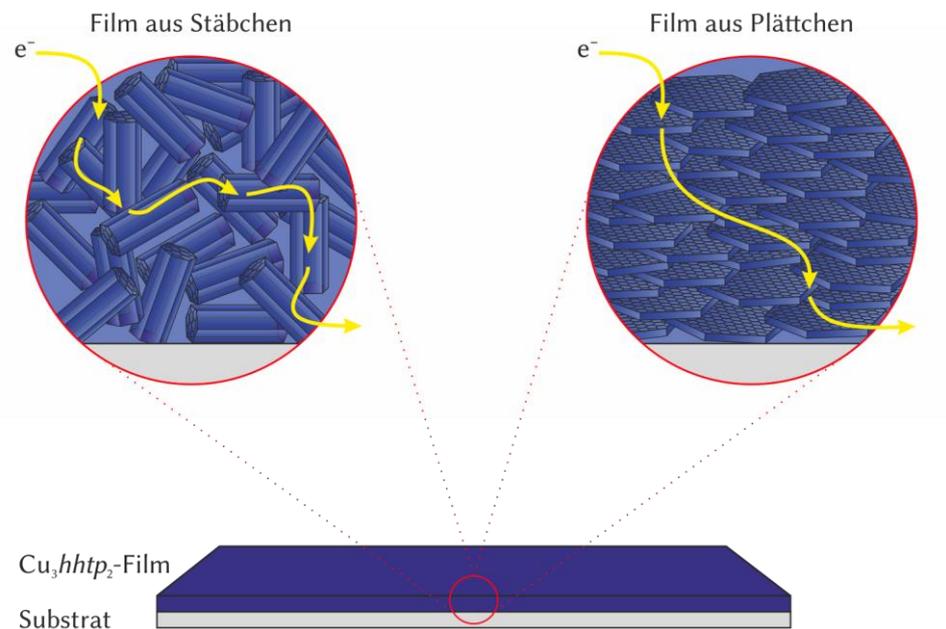


Abbildung 5.35: Vergleich zwischen Beschichtungen aus Stäbchen und Plättchen Aufgrund einer besseren Anordnung der Partikel untereinander sind bessere Partikel-Partikel-Kontakte zu erwarten. Damit einhergehend sollte der Ladungstransport im resultierenden Cu_3hhtp_2 -Film schneller sein. Gleichzeitig ist auch das Porensystem der Partikel in diesem Film für Sensoranwendungen besser zugänglich.

5.3 MOF-Beschichtungen

Für eine potentielle Anwendung ist es zwingend erforderlich, dass die zuvor hergestellten Materialien auf eine Oberfläche aufgebracht werden, um diese anschließend weiter zu verarbeiten bzw. zu nutzen. Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Beschichtungsmethoden getestet. Wie zuvor beschrieben, zeigte sich relativ schnell, dass ein direktes Aufwachsen des Materials aus der Syntheselösung nicht zielführend ist. Aus diesem Grund wurden Methoden verwendet, bei denen das Material vorher hergestellt und anschließend auf die gewünschte Oberfläche aufgebracht werden konnte. Auf diese Weise ist ein zweiter zusätzlicher Schritt bei der Beschichtung notwendig. Allerdings können die Eigenschaften des Materials zuvor durch die Synthese unabhängig von der zu beschichtenden Oberfläche eingestellt und charakterisiert werden. Besonders bei unebenen, empfindlichen oder vergleichsweise großen Oberflächen ist dieses Vorgehen einer direkten Beschichtung vorzuziehen. In dieser Arbeit ist es dadurch möglich gewesen, neben kleinen Glassubstraten, Interdigitalelektroden und flexible DIN A4 Polymerfolien mit dem gleichen Material und vergleichbaren Parametern zu beschichten.

Aufgrund der interessanten elektronischen Eigenschaften des Cu_3hhtp_2 -MOFs, wurde dieser zunächst auf isolierenden Glassubstraten abgeschieden und dabei die in Abschnitt 4.4 vorgestellten Methoden zur Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit angewandt. Durch die Verwendung von Glassubstraten ist anhand der optischen Eigenschaften die Qualität dieser Beschichtungen sehr gut zu beurteilen und zu charakterisieren. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden zusätzlich leitfähige Oberflächen wie ITO (*engl.*: indium tin oxide), FTO (*engl.*: fluorine doped tin oxide), sowie flexible Polycarbonat- (*kurz*: PC) und Polyethylenterephthalat-Folien (*kurz*: PET) beschichtet. Für diese Beschichtungen wurden ausschließlich Partikel mit Plättchen-Morphologie verwendet, da die Synthese dieser Partikel zum einen sehr gut skalierbar ist und zum anderen diese Geometrie bevorzugt hinsichtlich kinetischer Aspekte bei Physisorptionsvorgängen und damit auch bei der Sensitivität als Sensormaterial sein sollte. Neben der makroskopischen, optischen Qualität der Beschichtungen wurde auch die mikroskopische Homogenität der Beschichtungen mit Hilfe von konfokalmikroskopischen sowie rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen durchgeführt. Zusätzlich kann unter bestimmten Randbedingungen auch die elektrische Leitfähigkeit der Beschichtungen als Gütekriterium verwendet werden, um die beschichteten Substrate und damit auch die Methoden miteinander zu vergleichen.

5.3.1 Schleuderbeschichtung

In Abbildung 5.36 sind charakteristische Proben dargestellt, die mit Hilfe der Schleuderbeschichtung erhalten wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit dieser Methode sehr dünne und semitransparente Beschichtungen möglich sind. Diese sind jedoch nicht sehr homogen und es ist eine signifikante Menge an Agglomeraten auf der Glasoberfläche zu beobachten. Zusätzlich zeigen elektronen- sowie konfokalmikroskopische Aufnahmen, dass die Beschichtung zwar sehr dünn, aber gleichzeitig auch nicht durchgängig ist. Aufgrund dessen war keine verlässliche Bestimmung der Schichtdicke möglich. Des Weiteren konnten keine elektrischen Leitfähigkeiten an diesen Proben festgestellt werden. Dieses ist neben einer unzureichenden Beschichtungsqualität möglicherweise auch auf den makroskopischen Messaufbau zurückzuführen, da die Messspitzen durch die sehr dünne MOF-Beschichtung hindurch auf das Substrat gedrückt werden und somit kein leitender Kontakt zustande kommt. Auch durch die Variation der Parameter wie Drehgeschwindigkeit, Dispersionsmittelmenge, und Anzahl der Beschichtungsdurchgänge konnte kein zufriedenstellendes Ergebnis erreicht werden.^[165] Dennoch war die Charakterisierung dieser Beschichtungen mittels UV/Vis-Spektroskopie möglich. Hierbei war eine breite Absorptionsbande unterhalb einer Wellenlänge von etwa 450 nm zu beobachten. Zusätzlich war eine sehr breite aber weniger intensive Bande zwischen 550 und 750 nm zu beobachten. Die Ermittlung zweier direkter optischer Bandlücken konnte mit Hilfe eines Tauc-Plots erfolgen, sodass Bandlücken von etwa 1.4 eV bzw. 2.8 eV bestimmt werden konnten.^[165]

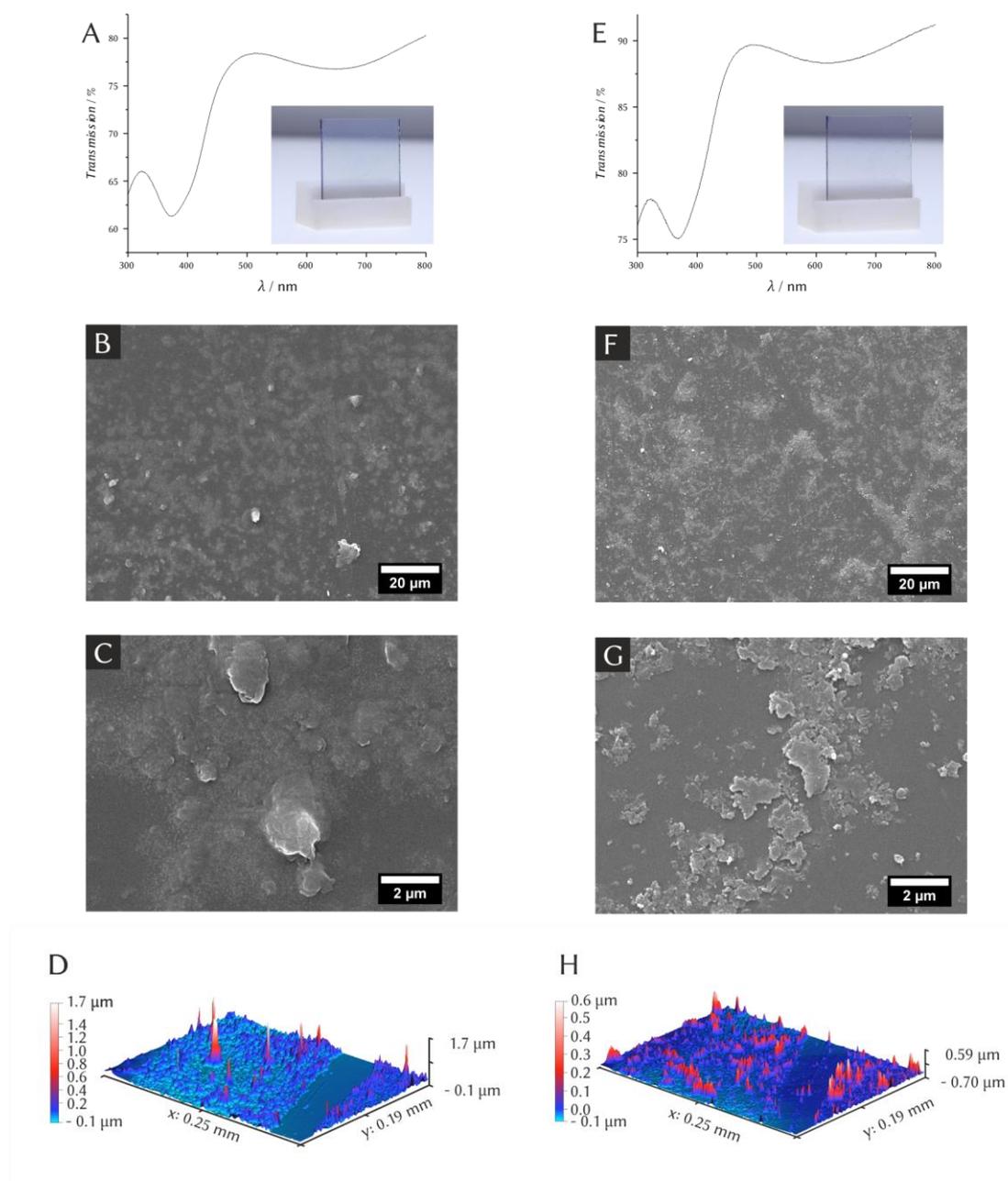


Abbildung 5.36: UV/Vis-Spektren, Digitalaufnahmen und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dünner Cu_3hhtp_2 Filme, die durch die Schleuderbeschichtung mit wässrigen Dispersionen hergestellt wurden. Für A-D) wurden nacheinander 40 Tropfen der Dispersion auf die Oberfläche des Glassubstrates gegeben. Im Gegensatz dazu wurde für E-H) vor der Rotation das gesamte Substrat mit der Dispersion bedeckt und erst danach durch die Drehung des Substrates überschüssiges Material entfernt.

5.3.2 Tauchbeschichtung

Bei der Tauchbeschichtung erfolgte die Synthese des Cu_3hhtp_2 -MOFs an der Grenzphase zwischen Wasser und Essigsäureethylester. Hierbei wird die unterschiedliche Löslichkeit der Edukte in den verschiedenen Lösungsmitteln

ausgenutzt, sodass die Bildung des MOFs ausschließlich an der Grenzphase lokalisiert werden kann. Um die Diffusion des Linkers zu kontrollieren und die Bildungsgeschwindigkeit des MOFs zu steuern, wird eine zusätzliche Zwischenschicht Essigsäureethylester verwendet. Das prinzipielle Reaktionsschema ist in Abbildung 5.37 dargestellt. Bei der rasterelektronenmikroskopischen Charakterisierung des gebildeten MOFs fällt auf, dass die gebildeten Schichten Löcher mit zum Teil mehreren Mikrometern Durchmesser aufweisen. Bei erhöhter Vergrößerung ist außerdem zu erkennen, dass es sich bei den Primärpartikeln, welche bei dieser Reaktion bei Raumtemperatur gebildet werden, um aggregierte Stäbchenpartikel handelt. Diese sind in Form und Größe vergleichbar mit den zuvor beschriebenen Partikeln aus Abschnitt 5.2.2.

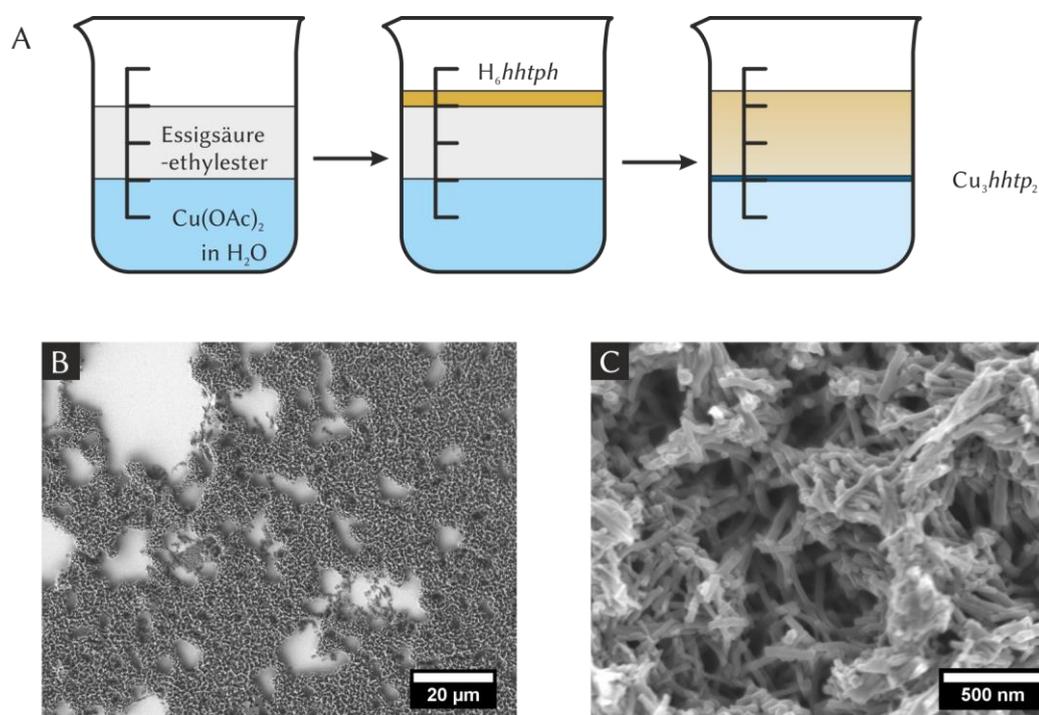


Abbildung 5.37: A) Reaktionsschema der Bildung des Cu_3hhtp_2 -MOFs an der Grenzphase zwischen Wasser und Essigsäureethylester. B+C) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des mit dieser Methode bei Raumtemperatur hergestellten MOFs.

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Schleuderbeschichtungen konnten mit Hilfe der Tauchbeschichtung verschiedene Schichtdicken eingestellt werden. So sind neben semitransparenten auch optisch dichte Beschichtungen mit Schichtdicken zwischen 100 und 500 nm zu erhalten. In Abbildung 5.38 sind charakteristische Proben dieser Methode gezeigt, wobei die Einstellung der Schichtdicke über unterschiedliche eingesetzte Stoffmengen des H_6hhtph -Linkers realisiert werden konnten. Generell ist zu erkennen, dass diese Beschichtungen nicht sehr homogen sind und zur Rissbildung neigen. Diese entstehen entweder beim Herausziehen des Substrates aus der Beschichtungslösung oder beim Trocknen im Anschluss.

Allerdings ist auch bei diesen Aufnahmen die Bildung von Stäbchenpartikeln zu erkennen. In dem charakterisierten Messbereich ist außerdem eine fast vollständige Bedeckung des Substrates zu beobachten, sodass davon ausgegangen werden kann, dass bei einer verbesserten Abscheidung der Filme auf dem Substrat auch größere Flächen zu beschichten sein sollten. Die elektrischen Leitfähigkeiten dieser Filme liegen an der Laborluft in einem Bereich von etwa $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ und sind damit nur um etwa eine Größenordnung kleiner als die mittels Layer-by-Layer-Verfahren hergestellten Filme.^[119] Allerdings konnte die elektrische Leitfähigkeit vergleichbarer Filme, die mittels Langmuir-Blodgett-Verfahren^[120] hergestellt wurden, in diesen Synthesereihen übertroffen werden. Diese Filme haben eine elektrische Leitfähigkeit von etwa $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei einer Schichtdicke von unter 50 nm. Da die Schichtdicke der hier untersuchten Filme allerdings zum Teil stark heterogen ist, sollten die resultierenden Leitfähigkeiten eher als Richtwerte angesehen werden.

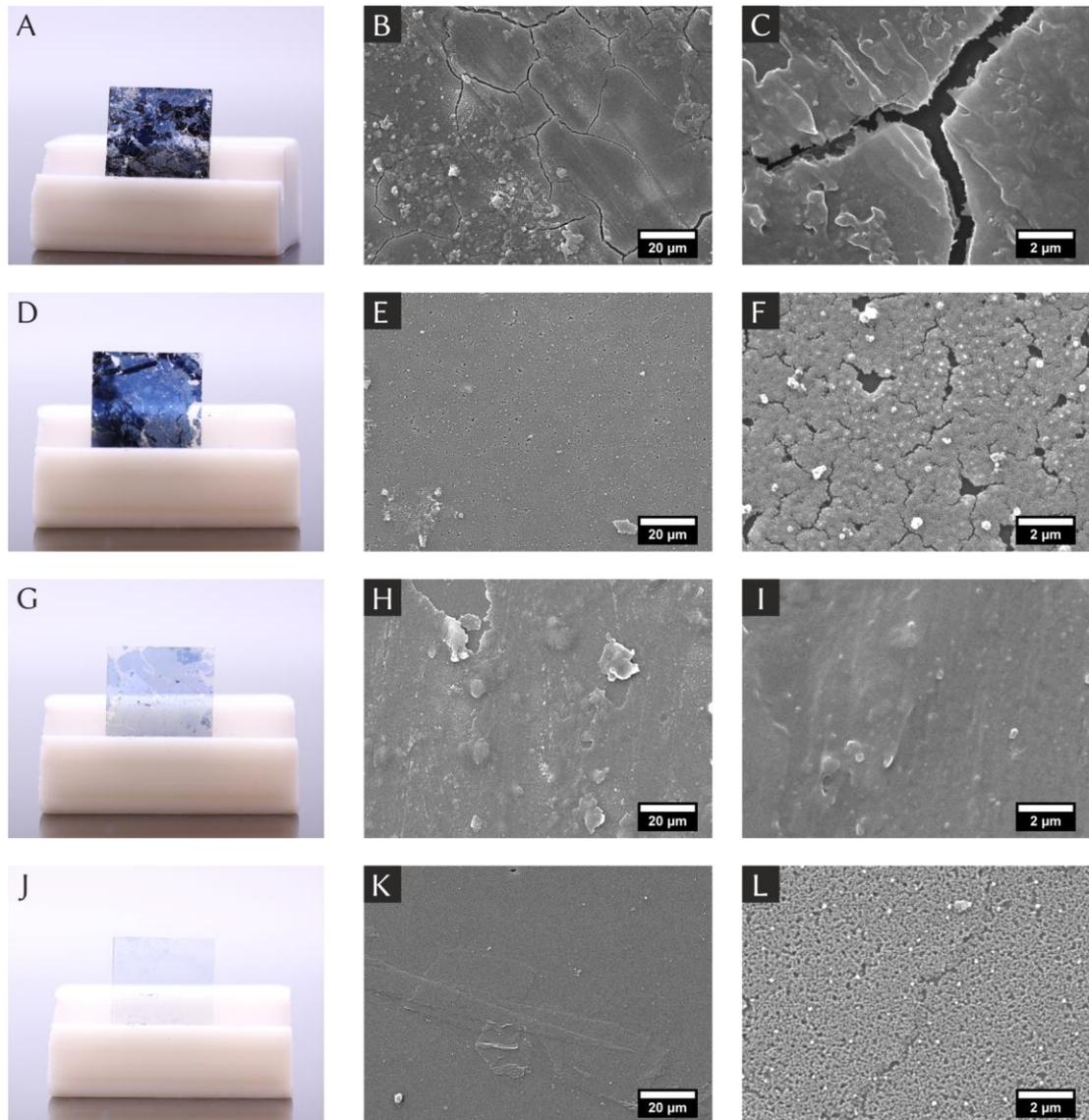


Abbildung 5.38: Digitalfotografien und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Cu_3hhtp_2 Filme, welche durch die beschriebene Tauchbeschichtung hergestellt wurden. Die Variation der Schichtdicke erfolgte durch die Verwendung von A-C) 25 μmol , D-F) 15 μmol , G-I) 5 μmol und J-L) 2.5 μmol H_6hhtph -Linker.

5.3.3 Tropfbeschichtung

Die Tropfbeschichtung von Glassubstraten mit dem Cu_3hhtp_2 -MOF erfolgte mit wässrigen Dispersionen. Zur Reduktion der Oberflächenspannung, welche zu einem unregelmäßigen Trocknungsverhalten führt, wurden diesen Dispersionen geringe Mengen abs. Ethanol oder Polyvinylpyrolidon (*kurz:* PVP) hinzugefügt. Exemplarische Proben der mit dieser Methode hergestellten Beschichtungen sind in Abbildung 5.39 zusammen mit rasterelektronenmikroskopischen und konfokalmikroskopischen Aufnahmen gezeigt. Im Vergleich zu den vorherigen Beschichtungsmethoden sind beide Filme mit bis zu 4.3 μm deutlich dicker und zeigen fast

keine optische Transparenz. Beide Proben sind optisch sehr vergleichbar, wobei der Zusatz des Polymers tendenziell zu einer etwas homogeneren Beschichtung führt. Die Schichtdicken beider Proben sind außerdem bei beiden Proben konstant. Auch sind in den Film makroskopisch sowie mikroskopisch keine Risse zu erkennen, was eine deutliche Steigerung der Beschichtungsqualität gegenüber den vorangegangenen Methoden bedeutet. Gleichzeitig ist die Haftung des Materials auf der Substratoberfläche bei dicken Proben sehr schlecht, sodass teilweise ein Abplatzen des Materials bei geringen Erschütterungen zu beobachten ist. Eine Reduktion der Schichtdicke war mit dieser Methode im Rahmen dieser Arbeit leider nicht möglich, da stets die Homogenität der Filme deutlich verschlechtert wurde (siehe Anhang Abbildung 8.7). Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Filmoberflächen sowie von Querschnitten zeigen, dass die Partikel mit einer sehr günstigen Orientierung abgeschieden werden konnten. Besonders deutlich wird das bei Verwendung der ethanolischen Dispersion. In den Querschnittsaufnahmen sind sehr gut einzelne Cu_3hhtp_2 -Partikel zu erkennen, die parallel zur Substratoberfläche orientiert sind, wodurch eine Vorzugsrichtung der Plättchenpartikel innerhalb des gesamten Films vorhanden ist. Auch anhand röntgenografischer Untersuchungen beider Proben kann die Orientierung der Partikel bestätigt werden, da fast ausschließlich der 001-Reflex bei $28.2^\circ 2\theta$ im Röntgen-Diffraktogramm dieser Filme beobachtet werden kann. Im Gegensatz dazu sind Reflexe bei kleineren Beugungswinkeln im Untergrund der Messung nur zu erahnen. Dass die Abwesenheit dieser Reflexe auf die Orientierung der Partikel und nicht auf die Degradation der Struktur während des Beschichtungsprozesses zurückzuführen ist, kann anhand des Röntgen-Pulverdiffraktogrammes in Abbildung 5.39 E, des von der Oberfläche des Substrates abgekratzten Pulvers, nachgewiesen werden. In diesem Diffraktogramm sind alle zu erwartenden Reflexe zu beobachten und die relativen Intensitäten sind vergleichbar mit einer Soxhlet-extrahierten Partikelprobe des Referenzmaterials aus Abschnitt 5.2.3. Durch diese Orientierung der Partikel sollten viele Poren des Cu_3hhtp_2 auf der Oberfläche des Films zugänglich sein, was sehr positiv für die Physisorptionseigenschaften dieser Beschichtungen ist. Ebenso kann die Orientierung der Partikel innerhalb der Filme möglicherweise verantwortlich dafür sein, dass diese Beschichtungen hohe elektrische Leitfähigkeiten an der Laborluft von bis zu $0.027 - 0.075 \text{ S cm}^{-1}$ aufweisen. Durch die parallele Anordnung der einzelnen Partikel mit einer großen Kontaktfläche untereinander sollten sehr gute Partikel-Partikel-Wechselwirkungen und damit auch eine bessere Ladungsträgerübertragung ermöglicht werden.^[165]

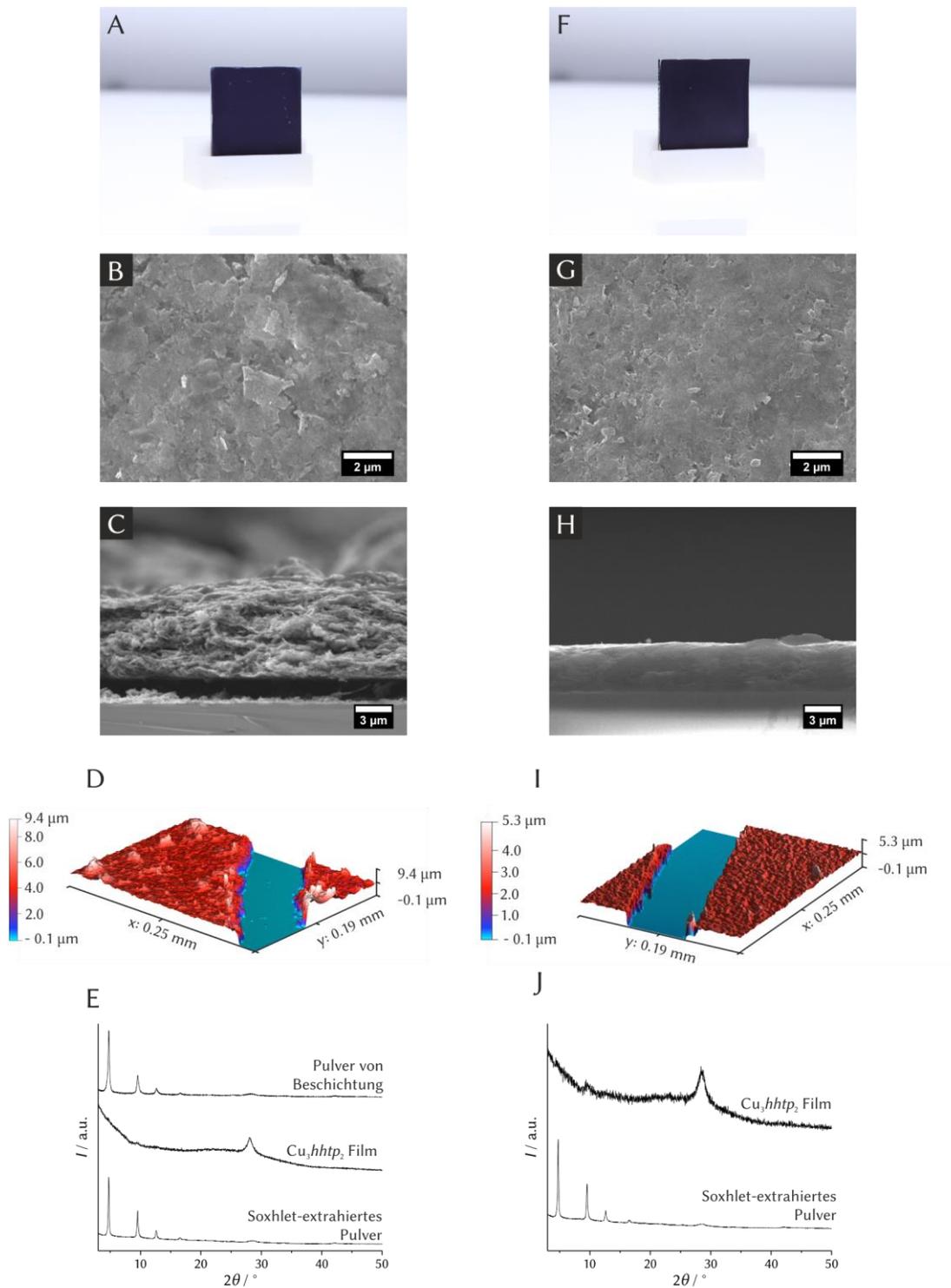


Abbildung 5.39: Digitalaufnahmen, rasterelektronenmikroskopische und konfokalmikroskopische Aufnahmen, sowie Röntgen-Diffraktogramme von mittels Tropfbeschichtung hergestellter Proben unter Verwendung wässriger Dispersionen mit den Zusätzen Ethanol (A-E) und PVP (F-J).

5.3.4 Sprühbeschichtung

Beschichtungen ohne Zusatz von Additiven

Die Beschichtung von Substraten mit wasserbasierten Disperisonen durch eine Sprühbeschichtung hat den Vorteil, dass die Methode relativ unabhängig von der Geometrie des Substrates ist. So ist es möglich ohne größere Änderungen der Parameter glatte, raue oder auch poröse Oberflächen zu beschichten. Für erste Tests wurden stets Beschichtungen mit einer Airbrush Sprühpistole per Hand durchgeführt. Es hat sich bei diesen Versuchen gezeigt, dass Dispersionen mit einer Massenkonzentration von etwa 2.4 mg mL^{-1} die besten MOF-Filme ergeben, weshalb in dieser Reihe ausschließlich diese Konzentration verwendet wurde. Die mit 10 – 50 Sprühdurchgängen beschichteten Glasträger sind in Abbildung 5.40 gezeigt, wobei keine Additive der Sprühdispersion hinzugefügt wurden. Es ist gut zu erkennen, dass die Schichtdicke und -qualität mit der Anzahl an Sprühdurchgängen zunimmt. Besonders bei sehr dünnen Filmen sind erhebliche Inhomogenitäten zu erkennen, die auf unterschiedliche Schichtdicken hindeuten.

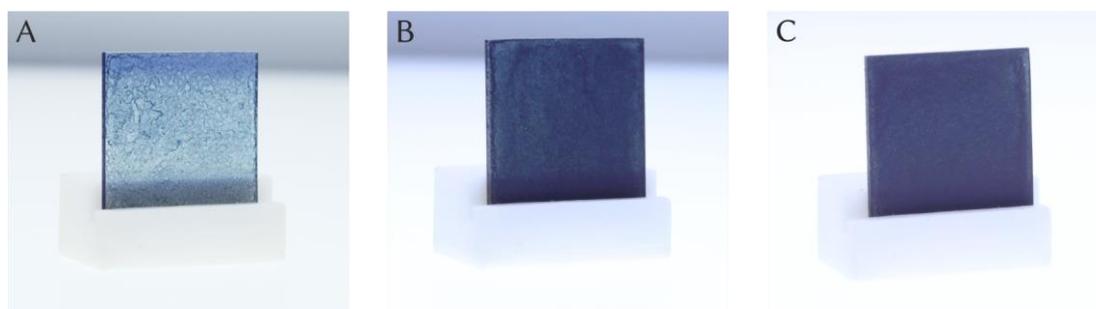


Abbildung 5.40: Digitalfotografien der mittels manueller Sprühbeschichtung hergestellten Cu_3hhtp_2 -Filme auf Glassubstraten unter Verwendung von A) 10, B) 30 und C) 50 Sprühdurchgängen.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.41 dieser Oberflächen zeigen, dass generell sehr gute Beschichtungen erhalten werden konnten und die ganze Substratoberfläche vollständig mit MOF-Partikeln bedeckt ist. Auffällig ist, dass zum Teil größere Agglomerate auf den eigentlichen Beschichtungen aufliegen. Bei genauer Betrachtung fällt außerdem auf, dass ein Teil der MOF-Partikel flach auf der Substratoberfläche aufliegt. Hierbei sind keine Unterschiede zwischen den Proben mit unterschiedlicher Anzahl an Sprühdurchgängen zu beobachten, sodass auf mikroskopischer Ebene die Beschichtungsqualität gleichbleibend ist. Analog zu den Cu_3hhtp_2 -Filmen mittels Tropfbeschichtung aus Abschnitt 5.3.3 kann ebenfalls von einer Orientierung der Partikel parallel zur Substratoberfläche ausgegangen werden, wengleich dieser Effekt hier weniger stark ausgeprägt ist.

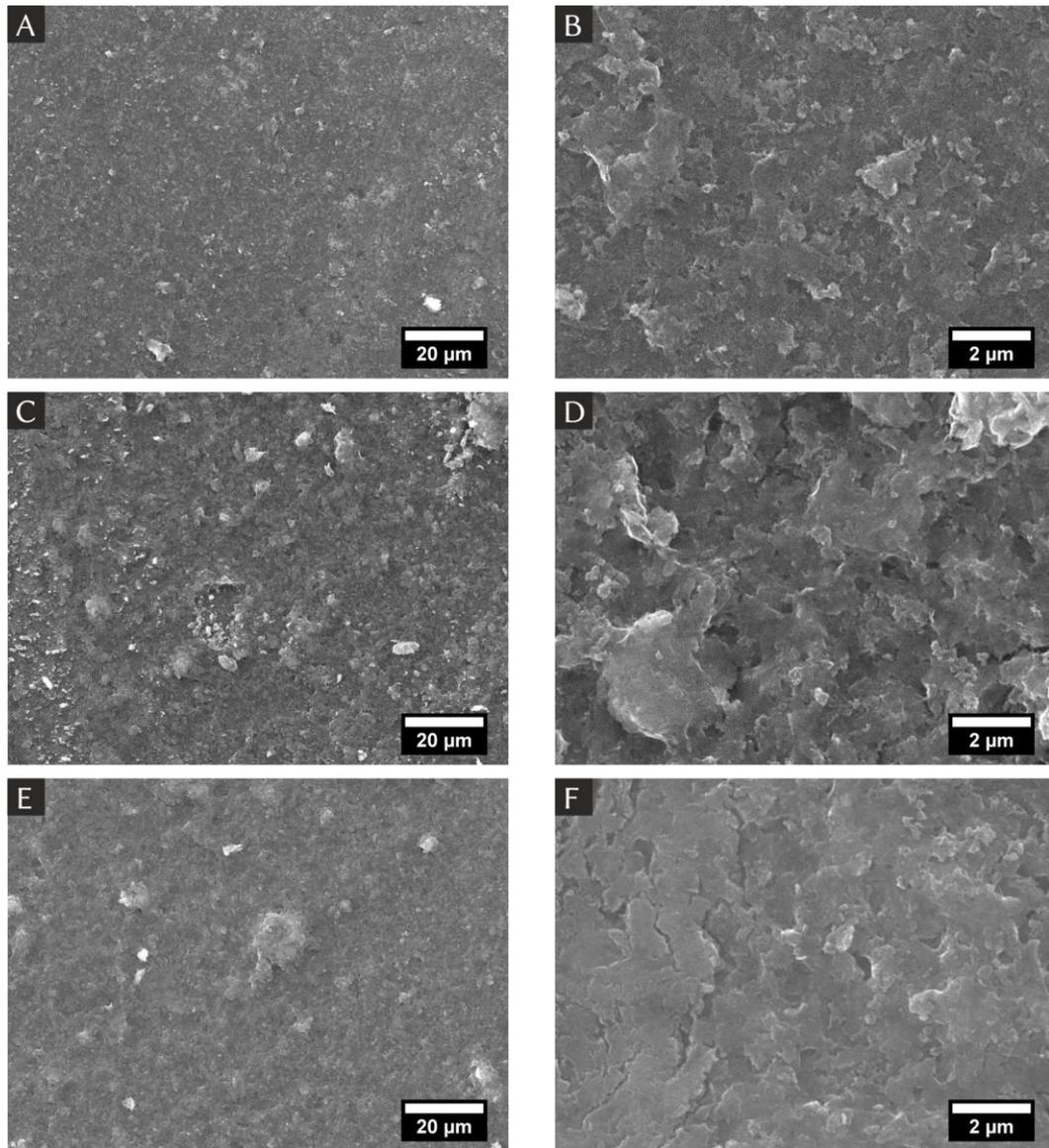


Abbildung 5.41: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen manuell hergestellter Sprühbeschichtungen des Cu_3hhtp_2 mit A-B) 10 , C-D) 30 und E-F) 50 Sprühdurchgängen.

Zur Überprüfung der Partikelorientierung wurden auch in diesem Fall Röntgen-Beugungsexperimente durchgeführt. Das Diffraktogramm ist in Abbildung 5.42 gezeigt. Als Referenz dient das experimentelle Pulverdiffraktogramm einer Soxhlet-extrahierten Probe. Auch bei dieser Oberfläche ist die relative Intensität des 001-Reflexes bei einem Beugungswinkel von $28.2^\circ 2\theta$ stark erhöht. Im Gegensatz zu den mittels Tropfbeschichtung hergestellten Proben sind jedoch die Reflexe bei kleineren Beugungswinkeln zu erkennen. Dennoch weisen diese nur vergleichsweise geringe relative Intensitäten auf, weshalb ebenfalls von einer bevorzugten Orientierung der Partikel parallel zur Substratoberfläche ausgegangen werden kann. Der Eindruck aus den REM-Aufnahmen kann damit bestätigt werden.

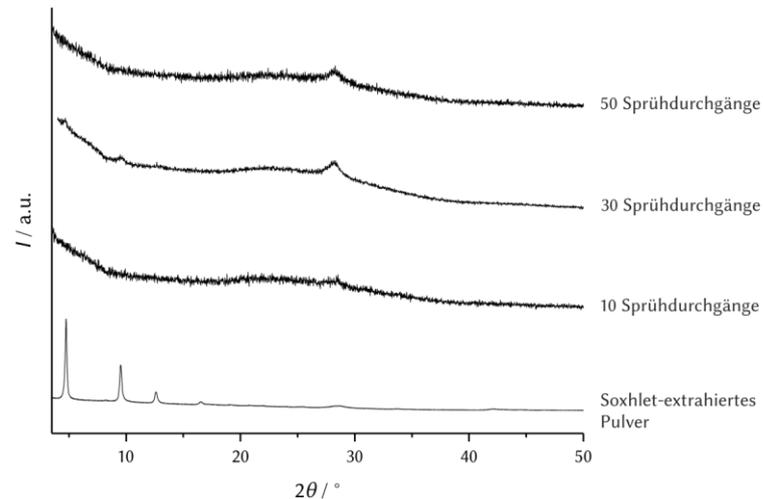


Abbildung 5.42: Röntgen-Diffraktogramme der mittels manueller Sprühbeschichtung hergestellten Cu_3hhtp_2 -Filme in Abhängigkeit der verwendeten Sprühdurchgänge. Als Referenz ist eine Soxhlet-extrahierte Pulverprobe als Referenz angegeben.

Zur Bestimmung der Schichtdicken dieser Filme sind in Abbildung 5.43 rasterelektronenmikroskopische sowie konfokalmikroskopische Aufnahmen der gezeigt. Die eingangs erwähnten optischen Inhomogenitäten können zum Teil durch die REM-Aufnahmen bestätigt werden, da die Schichtdicken teilweise recht deutliche Unterschiede innerhalb einer Probe zeigen. Allerdings kann bei dieser Methode nicht ausgeschlossen werden, dass Material durch das Brechen des Substrates mit abgetragen wurde, weshalb die Werte einen zusätzlichen Fehler aufweisen können. Bei den konfokalmikroskopischen Aufnahmen sind die zum Teil sehr ausgeprägten Artefakte entlang des Grabens wahrscheinlich auf aufgeschobene Partikel bei der Präparation zurückzuführen, welche auch durch eine anschließende Behandlung mit Druckluft nicht vollständig entfernt werden konnten. Die Bestimmung der Schichtdicke mittels Konfokalmikroskopie erfolgte mit Hilfe der 1D-Statistik-Funktion der Software Gwyddion. Bei ausreichend homogener Beschichtung können in der Höhenverteilung zwei Maxima beobachtet werden, deren Differenz mit der durchschnittlichen Schichtdicke korreliert ist. Mit Hilfe dieser Methode ist es auch bei den dünnen Filmen möglich, welche mit 10 Beschichtungsdurchgängen hergestellt wurden, eine Schichtdicke von etwa 300 nm zu bestimmen. Im Gegensatz dazu lässt sich anhand der rasterelektronenmikroskopischen Querschnittsaufnahmen eine Schichtdicke von etwa 470 nm abschätzen. Die Abweichungen zwischen den beiden Methoden sind wahrscheinlich auf die, wie zuvor bereits erwähnten, Inhomogenitäten des Films zurückzuführen und weniger auf die Methoden selbst. Bei den dickeren Filmen sind die Differenzen entsprechend weniger drastisch, sodass mit Hilfe der hier verwendeten manuellen Sprühbeschichtung eine Schichtdicke von maximal 1.5 μm beobachtet werden kann. Bei dieser Schichtdicke ist, analog zu den Ergebnissen der Tropfbeschichtungen aus Abschnitt 5.3.3, eine

deutlich reduzierte optische Transparenz zu beobachten und die Filme sind, abhängig von der Schichtdicke, hellblau bis dunkelblau.

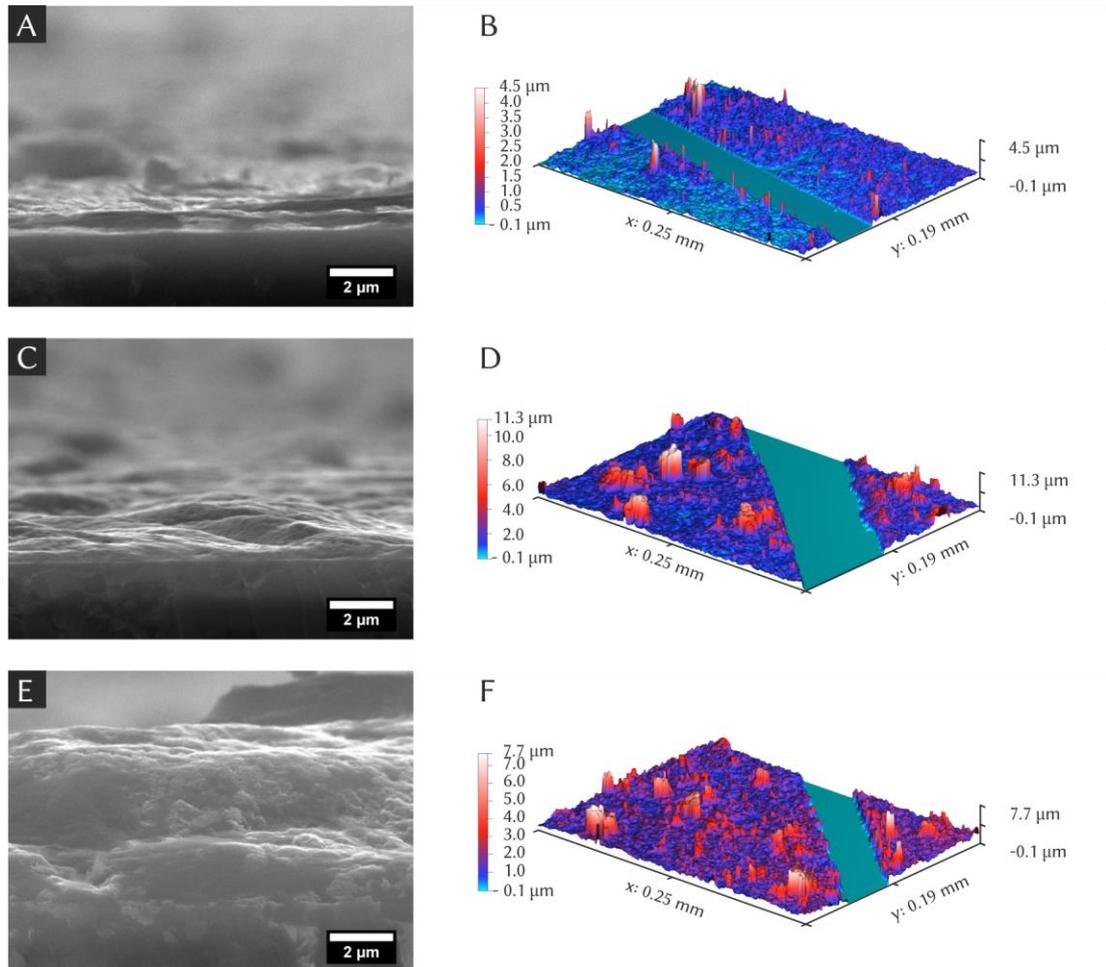


Abbildung 5.43: Rasterelektronenmikroskopische und konfokalmikroskopische Aufnahmen der mittels manueller Sprühbeschichtung hergestellten Cu_3hhtp_2 -Filme unter Verwendung von A-B) 10, C-D) 30 und E-F) 50 Sprühdurchgängen.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde für diese Filme ebenfalls an der Laborluft durchgeführt. In Tabelle 5.1 sind die elektrischen Leitfähigkeiten dieser Beschichtungen in Abhängigkeit von den Sprühdurchgängen und der mittels Konfokalmikroskopie ermittelten Schichtdicke dargestellt. Es zeigt sich, dass die Leitfähigkeiten dieser Proben grundsätzlich geringer sind, als die der mittels Tropfbeschichtung hergestellten Proben. Allerdings weichen die hier ermittelten Leitfähigkeiten nur gering voneinander ab. Da alle drei Proben mit der gleichen Dispersion hergestellt wurden und somit ein Unterschied des MOF-Materials ausgeschlossen werden kann, ist auf diese Weise ein Vergleich der Beschichtungsqualität möglich. Aufgrund der vergleichbaren elektrischen Leitfähigkeiten kann davon ausgegangen werden, dass die Qualität der Beschichtungen ebenfalls sehr ähnlich und unabhängig von den Sprühdurchgängen ist. Auffällig ist innerhalb dieser Reihe außerdem, dass die Schichtdicke nicht linear mit den Sprühdurchgängen

ansteigt. Dieses ist wahrscheinlich auf die händische Beschichtung zurückzuführen, da Parameter wie der Abstand zum Substrat sowie die Geschwindigkeit, mit welcher der Sprühkegel über das Substrat geführt wurde, bei dieser Methode nur sehr schwer konstant gehalten werden können. Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass eine gute Reproduzierbarkeit mit dieser Methode unter gewissen Randbedingungen gegeben ist.

Tabelle 5.1: Elektrische Leitfähigkeiten manuell gesprühter Cu_3hhtp_2 -Filme.

Sprühdurchgänge	Schichtdicke / μm	Leitfähigkeit / S cm^{-1}
10	0.30	0.021
30	1.46	0.013
50	1.50	0.015

Neben der Beschichtung von einfachen Glassubstraten, wurde der Cu_3hhtp_2 -MOF auch auf andere Oberflächen in analoger Weise aufgetragen. Dazu wurde zunächst mit ITO-beschichtetes Glas, FTO-beschichtetes Glas, ITO-beschichtete PET-Folie sowie unbeschichtete PC-Folie ausgewählt. Es zeigte sich sehr schnell, dass diese Oberflächen nicht unter Verwendung der gleichen Parameter mit den wässrigen Dispersionen beschichtet werden können. Aufgrund der unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften war eine erhöhte Tröpfchenbildung zu beobachten, die zu inhomogenen Oberflächen führt. Charakteristische Beschichtungen, welche mit jeweils 30 Sprühdurchgängen erhalten wurden, sind in Abbildung 5.44 gezeigt. Trotz der Tröpfchenbildung haftet das Material, an denen es abgeschieden werden konnte, fest auf der Oberfläche und auch beim Biegen der Folien ist kein Abplatzen des MOF-Films zu erkennen. Eine weitere Erhöhung der Oberflächentemperatur über die hier verwendeten $50\text{ }^\circ\text{C}$ wurde nicht durchgeführt, da der Cu_3hhtp_2 -MOF, wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben, nur begrenzt stabil bei diesen Temperaturen ist. Auf diese Weise sollte vermieden werden, dass die Struktur des MOFs beim Abscheiden des Materials zerstört wird. Zusätzlich neigen die verwendeten Folien bei höheren Temperaturen zu einer Bildung von Wellen, wodurch das Material nicht mehr gleichmäßig abgeschieden werden kann.

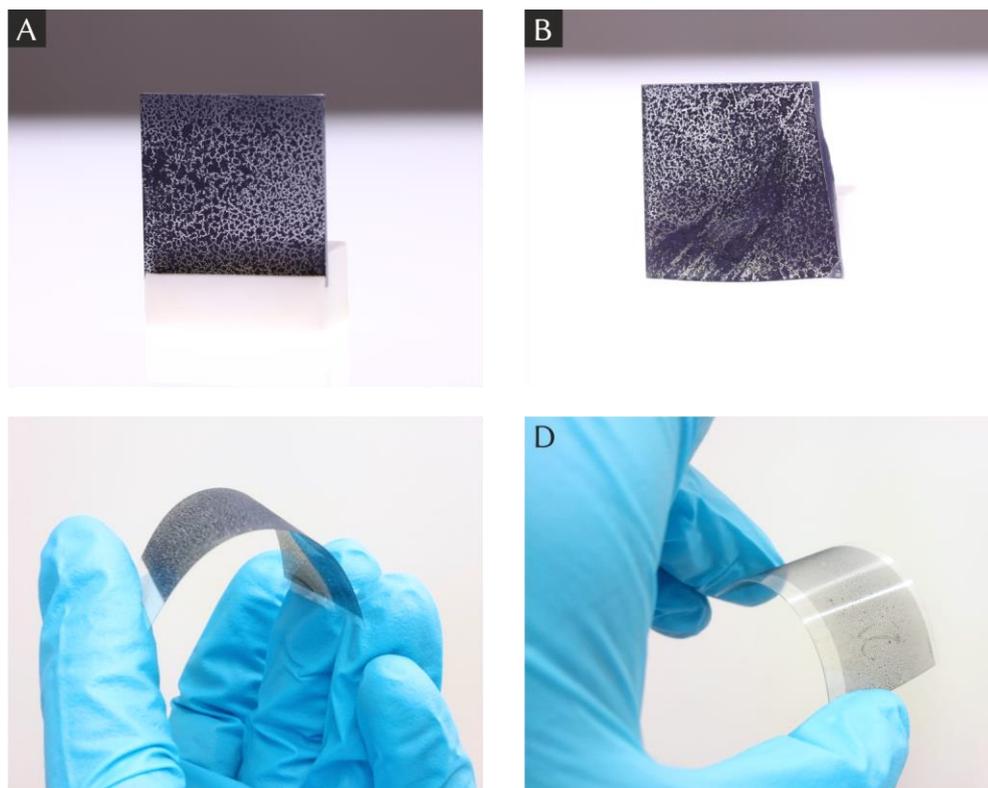


Abbildung 5.44: Digitalfotografien von Cu_3hhtp_2 -Filmen auf A) ITO-beschichtetem Glas, B) FTO-beschichtetem Glas, C) ITO-beschichteter PET-Folie und D) PC-Folie.

Beschichtung von Substraten mit dem Tensid Span[®] 80 als Additiv

Um die oben genannten Substrate dennoch mit dem Cu_3hhtp_2 -MOF zu beschichten, wurde den wässrigen Dispersionen eine ethanolische Lösung des Tensids Span[®] 80 hinzugefügt. Die Verwendung von Ethanol ist notwendig, da auf diese Weise eine bessere Löslichkeit des Tensids gewährleistet werden konnte. Im Gegensatz zu dem zuvor genannten Polymer PVP kann bei diesem Tensid davon ausgegangen werden, dass es nach der Beschichtung wieder vollständig aus dem Film herausgelöst werden kann und somit kein Verlust in der Leitfähigkeit oder des Porenvolumens zu verzeichnen ist. Hierbei ist allerdings darauf zu achten, dass eine zu hohe Konzentration des Tensids zu einem sehr öligen MOF-Film führt, wodurch das Material sehr leicht von der Oberfläche entfernt werden kann. Schon das einfache Waschen mit abs. Ethanol führt dann dazu, dass neben dem Tensid auch der MOF von der Oberfläche gespült und damit die Beschichtung zerstört wird. Bei einer zu geringen Konzentration hingegen ist der Effekt des Tensids nicht mehr gegeben und es kann keine durchgängige und homogene Beschichtung erreicht werden. Das Ergebnis ähnelt dann den entsprechenden Beschichtungen ohne Zusatz von Span[®] 80. In Abbildung 5.45 sind beschichtete Glassubstrate unter Verwendung verschiedener Mengen Span[®] 80 in der Sprühdispersion zu sehen, wobei die unteren

Bereiche der Substrate zum Waschen in abs. Ethanol getaucht wurden. Es ist bei den linken beiden Proben sehr gut zu erkennen, dass die Filme nach diesem kurzen Waschvorgang bereits nicht mehr ölig sind. Außerdem wurde bei der hohen Konzentration an Span[®] 80 trotz vorsichtigem Umgang ein Teil des Cu₃hhtp₂ Films abgetragen. Zusätzlich konnte durch diesen Waschschrift der Oberflächenwiderstand der jeweiligen Beschichtung zum Teil drastisch von 10.5 MΩ □⁻¹ auf 0.7 MΩ □⁻¹ verringert werden. Die dargestellten Verhältnisse beziehen sich auf die Volumina der verwendeten wässrigen Cu₃hhtp₂-Dispersion (2.4 mg mL⁻¹) und einer ethanolischen Span[®] 80-Lösung (12 Gew.%).

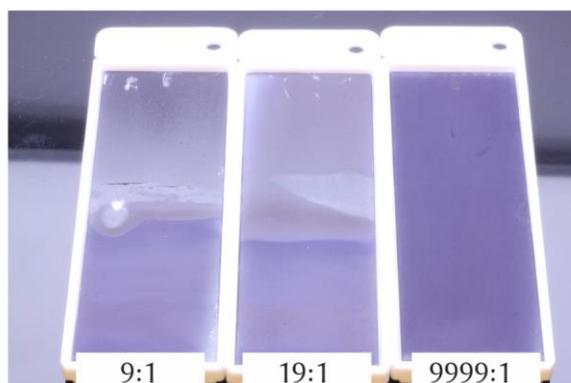


Abbildung 5.45: Per Hand beschichtete Glassubstrate unter Verwendung verschiedener Mengen des Tensids Span[®] 80. Die angegebenen Mischungsverhältnisse beziehen sich auf das Volumen der verwendeten wässrigen Cu₃hhtp₂-Dispersion (2.4 mg mL⁻¹) und der ethanolischen Span[®] 80 Lösung (12 Gew.%)

Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Konzentration von 22 µL der 12 Gew.% Lösung Span[®] 80 je Milligramm Cu₃hhtp₂ in der wässrigen Dispersion hinzugefügt werden muss, um eine gute Beschichtung und gleichzeitig eine gute Haftung an der jeweiligen Oberfläche zu garantieren. Das entspricht etwa 5.1 µmol Span[®] 80 je Milligramm Cu₃hhtp₂. Es hat sich außerdem gezeigt, dass es zielführend ist, die beschichtete Oberfläche zunächst kurz in abs. Ethanol einzutauchen und anschließend flach an der Luft trocknen zu lassen. Die Haftung auf dem Substrat ist nach dem ersten Waschvorgang so gut, dass die Proben prinzipiell auch mittels einer Soxhlet-Extraktion gereinigt werden können. Bei großen Glasoberflächen und Polymersubstraten ist dieses Vorgehen jedoch nicht im klassischen Laboratoriumsmaßstab möglich, weshalb im Verlauf dieser Arbeit, soweit nicht anders angegeben, zur besseren Vergleichbarkeit ein ausgiebiges Spülen mit abs. Ethanol zur Reinigung der Beschichtungen verwendet wurde. Generell sind durch die Verwendung des Tensids Span[®] 80 optisch wesentlich homogenere Beschichtungen möglich. Ebenso ist mit diesem Zusatz auch die homogene Beschichtung flexibler PC-Folien möglich. Exemplarisch ist in Abbildung 5.46 eine dieser beschichteten Folien gezeigt. Nach dem Biegen sind keine makroskopischen Risse zu beobachten. Auch mit Hilfe von

REM-Aufnahmen sind nur zum Teil Risse innerhalb dieser Probe zu beobachten. Diese können allerdings auch beim Trocknungsprozess entstanden sein, da auch bei analog hergestellten Beschichtungen auf Glas vereinzelt solche Risse zu beobachten sind.

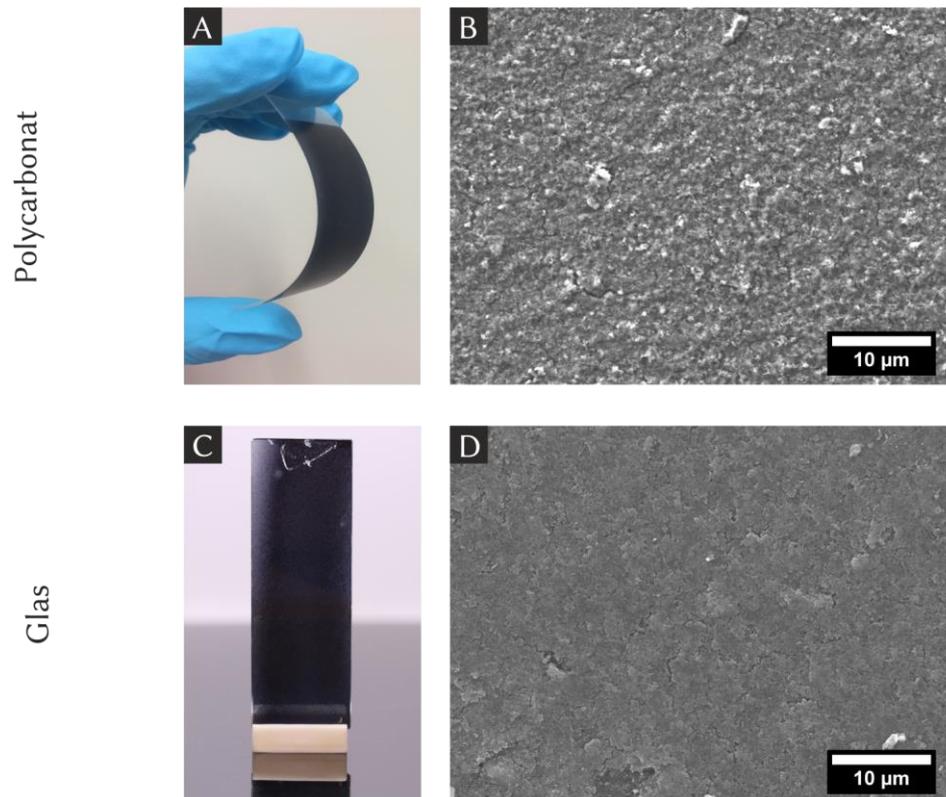


Abbildung 5.46: A) Digitalfoto einer beschichteten und gebogenen Polycarbonat-Folie sowie B) rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der Film-Oberfläche. C) Digitalfoto eines analog beschichteten Glassubstrates sowie B) rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der Filmoberfläche.

Mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Querschnittsaufnahmen konnten die Schichtdicken beider Proben bestimmt werden, welche in Tabelle 5.2 zusammen mit den daraus resultierenden elektrischen Leitfähigkeiten gezeigt sind. Es ist auffällig, dass die Schichtdicke beim Polycarbonatsubstrat mit etwa $1\ \mu\text{m}$ etwa doppelt so hoch ist, als bei der Vergleichsprobe auf Glas. Das ist wahrscheinlich zum Teil auf eine bedingte Reproduzierbarkeit der Beschichtungsdicke zurückzuführen, die durch die manuelle Durchführung der Sprühdurchgänge zu erklären ist. Andererseits ist durchaus auch eine verbesserte Haftung des Tensid-MOF-Gemisches auf der Polycarbonat-Oberfläche denkbar. Unabhängig davon sind die ermittelten elektrischen Leitfähigkeiten beider Proben besser als die zuvor in Tabelle 5.1 ermittelten Werte der Filme ohne den Zusatz von Span[®] 80. Auffällig ist die höhere elektrische Leitfähigkeit des Films auf der PC-Folie im Vergleich zum Glassubstrat. Gleichzeitig sind die hier ermittelten Werte leicht geringer als bei den per Hand gesprühten Cu_3hhtp_2 -Filmen. Allerdings ist mit diesen Dispersionen die

homogene Beschichtung der flexiblen PC-Folien überhaupt erst möglich. Ebenso sind auch die Beschichtungen auf Glas mit dieser Methode optisch deutlich homogener.

Tabelle 5.2: Schichtdicken und spezifische Leitfähigkeiten von Beschichtungen, die mit Span® 80 und 30 Sprühdurchgängen hergestellt wurden.

Substrat	Schichtdicke	Flächenwiderstand	Leitfähigkeit
	µm	kOhm □⁻¹	S cm⁻¹
Glas	0.49	704	0.006
Polycarbonat	1.03	96	0.022

5.3.5 Automatisierte Sprühbeschichtungen

Durch die Automatisierung der Sprühbeschichtung wurden sich wesentlich besser reproduzierbare und gleichmäßigere Ergebnisse versprochen. Zunächst wurden auch mit Hilfe des Sprühsystems der Firma Walther Systemtechnik auch Beschichtungen ohne den Zusatz eines Additivs durchgeführt. Anschließend erfolgte analog zu den manuellen Beschichtungen die Verwendung des Tensids Span® 80. Generell ist beim Transfer von manueller zu einer automatisierten Sprühbeschichtung zu beachten, dass eine direkte Übertragung der Beschichtungsparameter nur bedingt möglich ist, da die Bedingungen während der Beschichtung zum Teil sehr unterschiedlich sind. Beispielsweise erfolgt bei verwendeten Airbrush-Sprühpistole die Abscheidung der Dispersion ausschließlich durch den Saugeffekt, der durch am Reservoir vorbeigeführten Gasstrom. Beim automatisierten System wird die Dispersion zusätzlich mit Hilfe eines Drucks in den Gasstrom eingetragen. Ebenso sind die verwendeten Drücke innerhalb dieses Systems wesentlich höher und die Zerstäubereinheit ist größer. Soweit nicht anders beschrieben, wurde eine Düse verwendet, die ein ovales Sprühprofil ermöglicht, wodurch eine Beschichtung über die ganze Breite eines Objektträgers gewährleistet werden kann.

Beschichtungen ohne Zusatz von Additiven

Die Übertragung und Anpassung der Parameter an das automatisierte System wurde zunächst mit Dispersionen ohne Zusatz eines Additivs durchgeführt. Um eine optimale Sprühgeschwindigkeit, Konzentration der Sprühdispersion sowie Anzahl an Sprühdurchgängen zu bestimmen, wurden zunächst 5 Objektträger gleichzeitig beschichtet. Dazu wurden diese mit Hilfe einer Halterung auf einer Aluminiumplatte fixiert, welche zuvor auf eine Temperatur von 60 °C geheizt wurde. Um möglichst gleiche Trockenzeiten gewährleisten zu können, wurde das Sprühprogramm so gewählt, dass zunächst alle Objektträger nacheinander in einer Richtung und nach einer kurzen Wartezeit in die entgegengesetzte Richtung besprüht wurden. Zusätzlich wurde bei jedem Träger eine andere Geschwindigkeit gewählt, mit welcher die Sprüheinheit während des Beschichtungsvorganges über die Substrate bewegt wurde. Das Setup ist zusammen mit dem beschriebenen Fahrweg in Abbildung 4.2 gezeigt.

Neben der Sprühgeschwindigkeit ist auch die Konzentration der verwendeten Sprühdispersion wichtig, weshalb das oben genannte Programm mit Konzentrationen von 2.4 und 0.6 mg mL⁻¹ durchgeführt wurde. Die mit diesen Programmen beschichteten Objektträger sind in Abbildung 5.47 gezeigt. Besonders bei der Verwendung der höher konzentrierten Sprühdispersion wird die Abhängigkeit der Beschichtungsdicke von der Sprühgeschwindigkeit deutlich. Dies

kann dadurch erklärt werden, dass bei geringeren Geschwindigkeiten die Verweilzeit des Sprühsystems über dem Substrat größer ist, wodurch auch mehr Material abgeschieden werden kann. In abgeschwächter Form ist dies auch bei der Versuchsreihe mit 0.6 mg mL^{-1} zu erkennen. Generell sind auf diese Weise aber optisch sehr homogene, semitransparente und reproduzierbare Beschichtungen möglich.

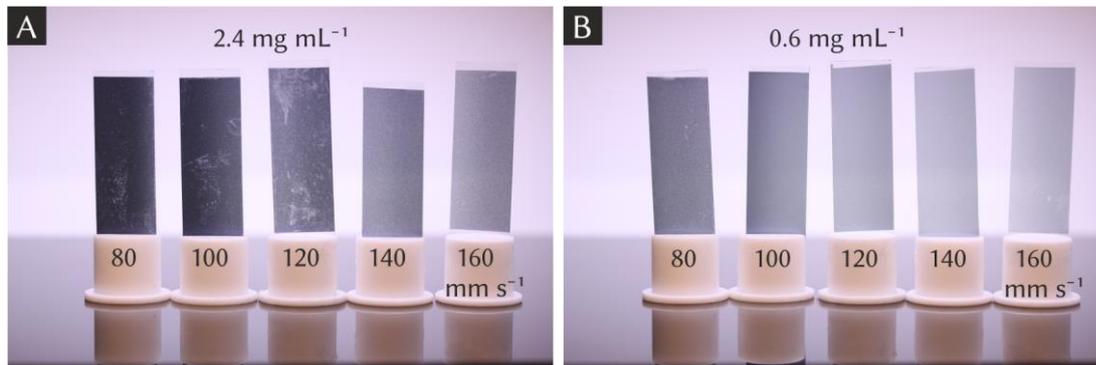


Abbildung 5.47: Proben in Abhängigkeit von Sprühgeschwindigkeit und Konzentration der Dispersion

Analog zu den manuell gesprühten Beschichtungen, wurden diese Proben ebenfalls mit Hilfe von konfokalmikroskopischen sowie REM-Aufnahmen charakterisiert. In Abbildung 5.48 sind die exemplarischen Aufnahmen für die Proben mit einer Beschichtungsgeschwindigkeit von 140 mm s^{-1} dargestellt. Die Aufnahmen der weiteren Beschichtungen sind zusammen mit den ermittelten durchschnittlichen Schichtdicken in Anhang Abbildung 8.3 (2.4 mg mL^{-1}) und Anhang Abbildung 8.4 (0.6 mg mL^{-1}) gezeigt. Durch beide Methoden wird deutlich, dass die Homogenität dieser Beschichtungen zum Teil schlechter ist als bei den manuell beschichteten Proben. Unabhängig von der Konzentration der verwendeten Sprühdispersion ist die Bildung von vergleichsweise großen Kratern zu beobachten, wenn geringe Beschichtungsgeschwindigkeiten genutzt werden. Bei zu schneller Geschwindigkeit sind teilweise vollständig unbeschichtete Bereiche zu erkennen. Die Bildung dieser Inhomogenitäten ist wahrscheinlich auf ein nicht ausreichend schnelles Verdampfen des Lösungsmittels und damit einhergehend der Bildung von Tropfen auf der Substratoberfläche zurückzuführen. Mit steigender Geschwindigkeit können diese Effekte reduziert, aber nicht vollständig eliminiert werden. Auch die Schichtdicke nimmt mit steigender Geschwindigkeit ab und bestätigt damit den optischen Eindruck. Mit der höher konzentrierten Dispersion sind mit dieser Methode Schichtdicken zwischen $1.3 \text{ }\mu\text{m}$ und 274 nm möglich, während bei der Dispersion mit 0.6 mg mL^{-1} Schichtdicken zwischen 410 nm und 118 nm erreicht werden können. Aufgrund der unregelmäßigen Beschichtung ist eine genaue Bestimmung der

Schichtdicke nur bedingt möglich und sollte an dieser Stelle eher als Abschätzung verstanden werden.

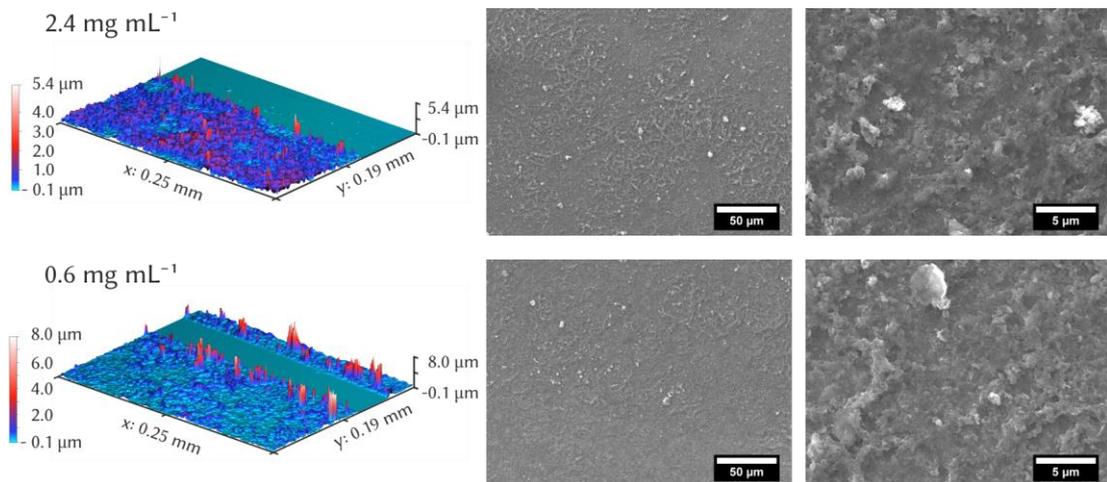


Abbildung 5.48: Konfokalmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der beschichteten Objektträger mit einer Beschichtungsgeschwindigkeit von 140 mm s^{-1} in Abhängigkeit der Dispersionskonzentration.

Eine weitere Verdünnung auf 0.3 mg mL^{-1} in Kombination mit einer erhöhten Anzahl von 400 Sprühdurchgängen bei einer Geschwindigkeit von 160 mm s^{-1} führte zu keiner Verbesserung hinsichtlich der Kraterbildung. Die REM-Aufnahmen dieser Probe sind in Abbildung 5.49 zu sehen. Dennoch wurde eine Schichtdicke von etwa $3.5 \mu\text{m}$ abgeschätzt, wodurch eine Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ermöglicht werden konnte. Diese Probe wurde zusammen mit dem in Abschnitt 4.5.3 beschriebenen 4-Kontakt-Messtand in einem, mit Phosphorpentoxid als Trockenmittel befüllten, Exsikkator über Nacht getrocknet. Die Zuleitung der Kabel erfolgte dabei über ein Septum. Mit Hilfe eines Heizelementes konnte das Substrat zusätzlich temperiert werden, wodurch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zu beobachten ist. Diese ist ebenfalls in Abbildung 5.49 gezeigt. Innerhalb dieser Messreihe ist auffällig, dass die ermittelten spezifischen Leitfähigkeiten durchgängig um eine Größenordnung schlechter sind, als bei den manuell gesprühten Beschichtungen. Unabhängig davon ist dennoch ein signifikanter Effekt der Substrattemperatur auf die Leitfähigkeit dieser Beschichtung zu beobachten. Unter Berücksichtigung gewisser Fehler aufgrund des vereinfachten Versuchsaufbaus ist mit steigender Temperatur eine nahezu exponentielle Abhängigkeit der Leitfähigkeit zu erkennen. Gleichzeitig ist während des Abkühlvorgangs eine Hysterese zu beobachten. Dieses Verhalten ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass Ladungsträger durch erhöhte Temperatur in einen energiereicheren Zustand überführt werden und dort auch nach Verringerung der Temperatur für einen gewissen Zeitraum verweilen können, bis es zu einer Rekombination kommt. Das Erreichen des Ausgangswertes zeigt außerdem, dass die elektronischen

Eigenschaften des Cu_3hhtp_2 in diesem Temperaturbereich nicht geschädigt wurden und dementsprechend für die Anwendung unter realen Bedingungen geeignet sein sollte.

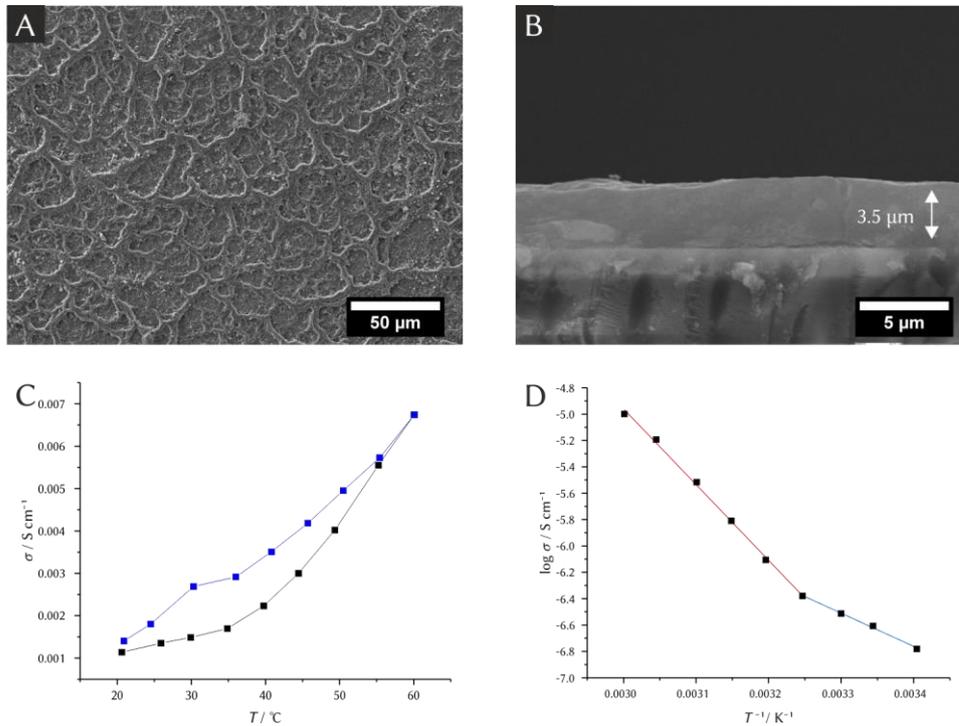


Abbildung 5.49: Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen eines beschichteten Glassubstrates A) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Substratoberfläche sowie B) des Querschnitts. C) Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit gegen die Temperatur. Schwarz sind die Werte beim Aufheizen der Probe. Blau sind die entsprechenden Werte bei Reduktion der Temperatur. D) Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Bandlücke. Es sind zwei Fits für Bereiche unterschiedlicher Steigung angegeben. Für die Bestimmung wurden ausschließlich die Messwerte beim Aufheizen der Probe verwendet.

Beschichtung von Glassubstraten mit dem Tensid Span® 80 als Additiv

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, hat eine Modifizierung der Substratoberfläche zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen geführt. Da bei den manuellen Sprühbeschichtungen der Zusatz des Tensids Span® 80 die Beschichtungsqualität signifikant verbessern konnte, wurde dieser Zusatz auch beim automatisierten System verwendet. Da die Versuche ohne Additiv gezeigt haben, dass sich eine erhöhte Sprühgeschwindigkeit positiv auf die Beschichtungsqualität auswirkt, wurde für diese Versuchsreihen stets mit einer Geschwindigkeit von 140 mm s^{-1} gearbeitet. Eine weitere Erhöhung führte bei Vorversuchen teilweise wieder zu schlechteren Ergebnissen, weshalb mit dieser Geschwindigkeit ein Optimum gefunden werden konnte. Zusätzlich hat sich sehr schnell gezeigt, dass die Benetzung der Substratoberfläche während des Beschichtungsvorgangs durch die

Verwendung des Tensids drastisch verbessert werden kann, wodurch wesentlich homogenere Beschichtungen möglich sind.

Zunächst wurde erneut eine grundlegende Untersuchung der Beschichtungsqualität in Abhängigkeit der Konzentration der verwendeten Sprühdispersion sowie der Anzahl an Sprühdurchgängen durchgeführt. Diese erfolgten zunächst auf Glasträgern und wurden im Anschluss zum Teil auch auf andere Substrate übertragen. Die Proben dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 5.50 zu sehen. Durch die Verwendung des Tensids hat sich die Beschichtungsqualität deutlich verbessert und es können bei der Nutzung der verdünnten Sprühdispersion optisch fast vollständig transparente Beschichtungen erhalten werden. Generell ist zu erkennen, dass sich die Transparenz und damit die Schichtdicke sowohl über die Anzahl der Sprühdurchgänge als auch durch die Konzentration der verwendeten Dispersion einstellen lässt. Es ist allerdings zu beobachten, dass es bei den verdünnten Sprühdispersionen und dünnen MOF-Filmen teilweise zu einer Tröpfchenbildung kommt und dadurch unbeschichtete Stellen auf der Substratoberfläche zu beobachten sind (siehe Anhang Abbildung 8.5). Bei einer Konzentration von 0.6 mg mL^{-1} und 200 Sprühdurchgängen ist dieser Effekt ebenfalls zu beobachten. Allerdings erfolgt durch die erhöhte Anzahl an Sprühdurchgängen eine Bildung von Stegen, sodass die Schichtdicke bei dieser Probe zwischen 0.85 und $3.53 \text{ }\mu\text{m}$ variiert. Diese drastischen Unterschiede sind zum Teil auch auf den optischen Digitalfotos durch unterschiedlich ausgeprägte Transparenzen zu erkennen. Im Gegensatz dazu ist mit 2.4 mg mL^{-1} und weniger Beschichtungsdurchgängen ebenfalls eine Reduzierung der Schichtdicke zu beobachten. Freie Stellen sind, zumindest in dem hier analysierten Bereich, nicht zu erkennen, sodass diese Dispersion im weiteren Verlauf als Standardansatz gewählt wurde.

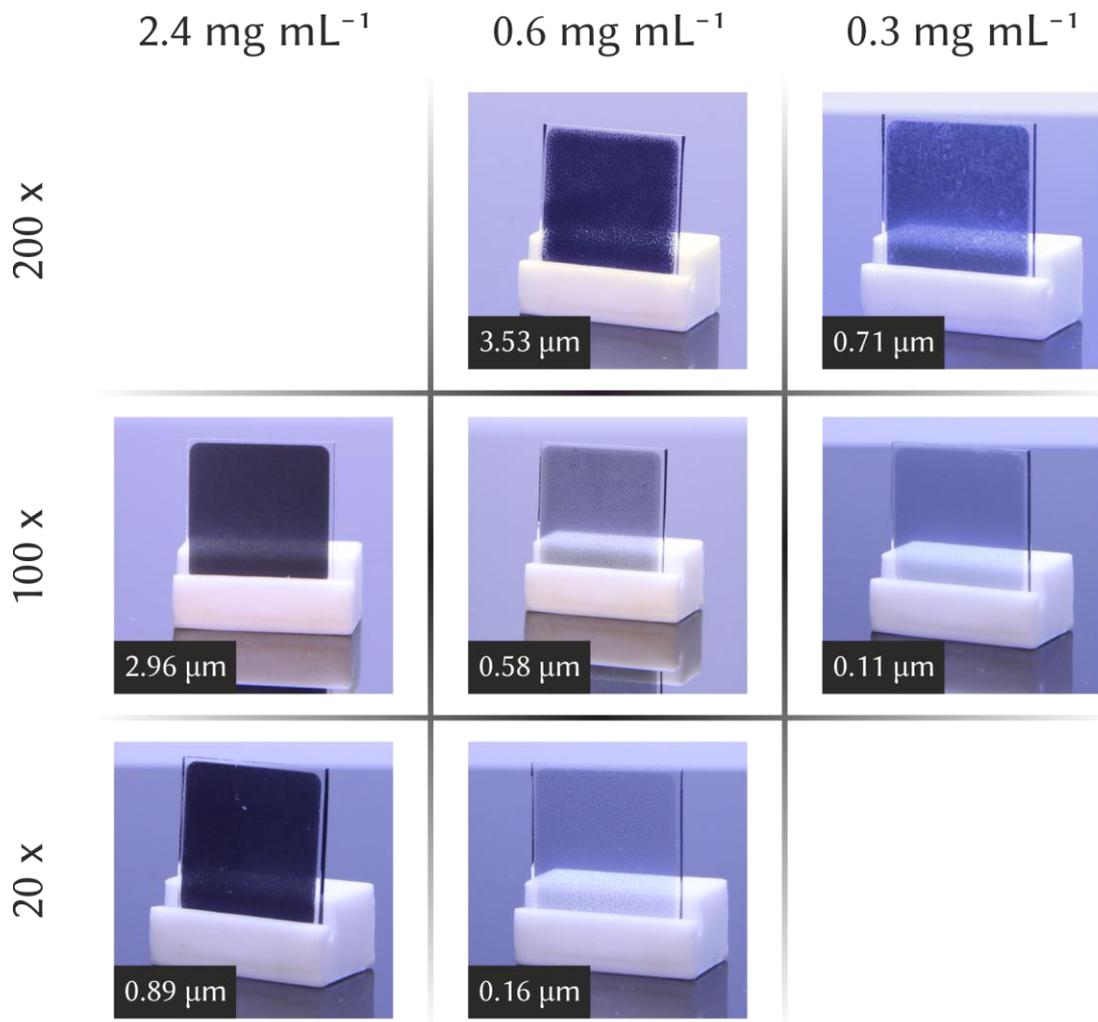


Abbildung 5.50: Digitalfotos beschichteter Glassubstrate in Abhängigkeit der Konzentration der Sprühdispersion und der Beschichtungsdurchgänge. Zusätzlich sind die per Konfokalmikroskopie ermittelten Schichtdicken angegeben.

Zur weiteren Charakterisierung der Beschichtungsqualität wurden die beiden Proben ausgehend von einer Dispersionskonzentration von 2.4 mg mL⁻¹ mit 100 und 20 Beschichtungsdurchgängen ebenfalls durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen untersucht und sind in Abbildung 5.51 gezeigt. Generell ist bei beiden Proben eine sehr gute Bedeckung der Substratoberfläche zu erkennen. Zusätzlich sind große und einzelne Plättchenpartikel zu beobachten, die parallel auf der Substrat-Oberfläche bzw. dem direkt darunter befindlichen MOF-Film liegen, sodass auch bei der automatisierten Sprühbeschichtung unter Verwendung des Tensids Span® 80 von einer verbesserten Orientierung der Partikel parallel zur Substratoberfläche ausgegangen werden kann. Auch die Schichtdicke von etwa 3 μm kann anhand der Querschnittsaufnahmen Messungen bestimmt werden.

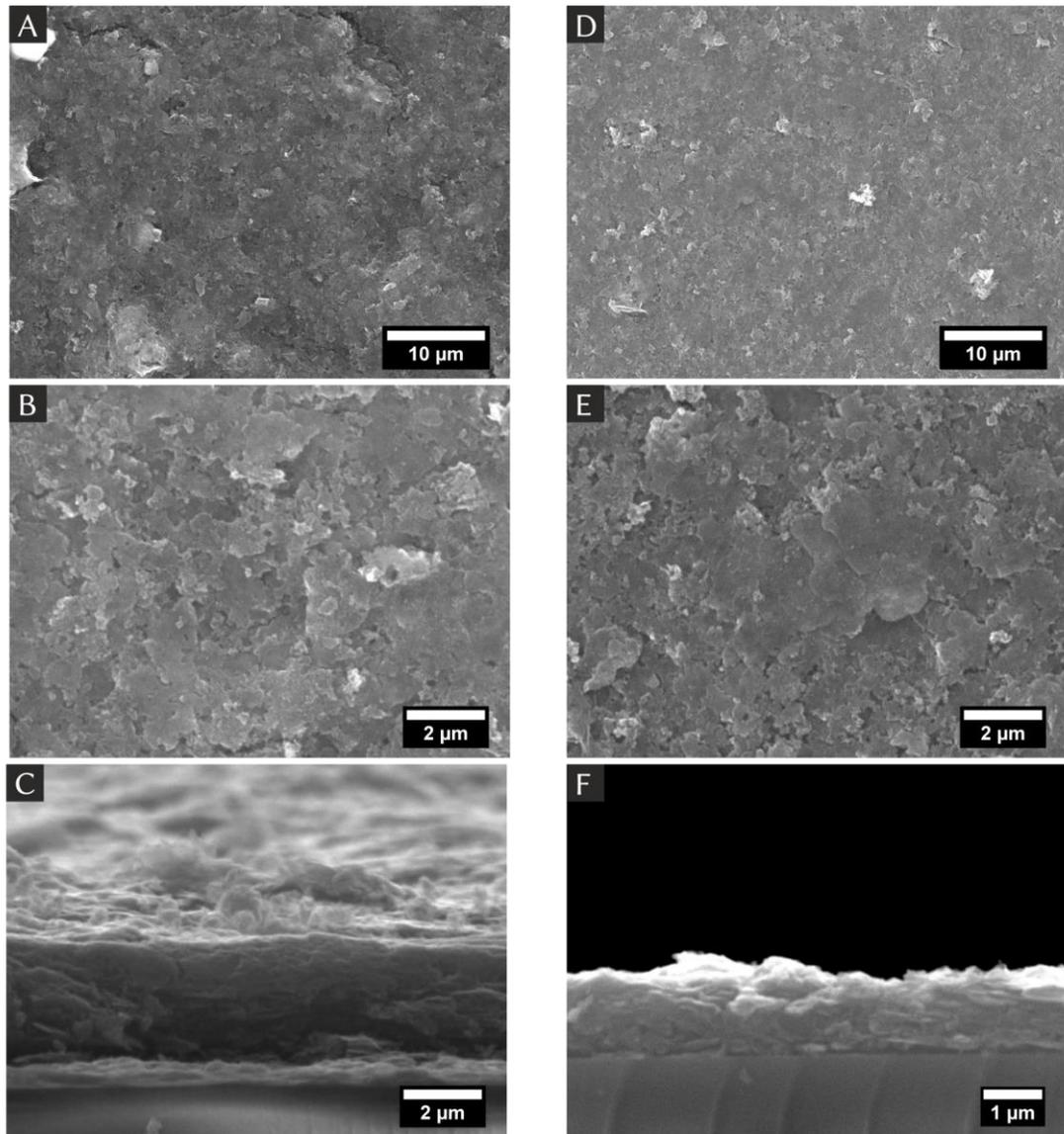


Abbildung 5.51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Substratoberfläche und des Querschnittes der Proben mit A-C) 100 sowie D-F) 20 Beschichtungsdurchgängen unter Verwendung einer Dispersionskonzentration von 2.4 mg mL^{-1} .

Um die Orientierung der Partikel weiter zu verifizieren, wurde auch eine exemplarische Probe dieser Beschichtungsmethode röntgenografisch charakterisiert. Dazu ist das Röntgen-Diffraktogramm der Probe mit einer Dispersionskonzentration von 2.4 mg mL^{-1} und 100 Beschichtungsdurchgängen in Abbildung 5.52 dargestellt. Zum besseren Vergleich ist das Röntgen-Pulverdiffraktogramm einer Soxhlet-extrahierten Probe, eine manuell beschichtete Probe, sowie das nach Abkratzen dieses Films erhaltene Pulver dargestellt. Auch bei dieser Methode ist eine signifikante Änderung der relativen Intensitäten zu beobachten. Während die relative Intensität des 001-Reflexes bei $28.2^\circ 2\theta$ erhöht wurde und vergleichsweise schmal ist, können die davor zu erwartenden Reflexe nicht beobachtet werden. Da das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des resultierenden Pulvers allerdings diese

Reflexe zeigt und qualitativ mit dem Referenzmaterial sehr gut übereinstimmt, kann an dieser Stelle davon ausgegangen werden, dass der MOF das Beschichtungs-prozedere ohne Degradation überstanden hat. Demnach ist die Abwesenheit der Reflexe im Diffraktogramm des Films auf die sehr gute und orientierte Anordnung der Plättchenpartikel parallel zur Substratoberfläche zurückzuführen, welche sich sehr positiv auf die elektrische Leitfähigkeit der Beschichtung auswirken sollte. Gleichzeitig konnte die Qualität des Films durch die automatisierte Sprühbeschichtung weiter gesteigert werden.

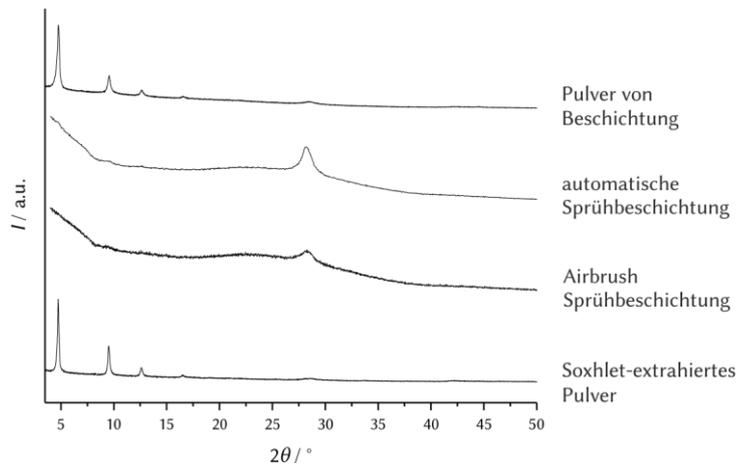


Abbildung 5.52: Röntgen-Diffraktogramme des Cu_3hhtp_2 -MOFs. Als Referenz ist ein Diffraktogramm eines Soxhlet-extrahierten Pulvers, sowie das Diffraktogramm eines mit der Airbrush-Sprühpistole beschichteten Glasträgers angegeben. Ebenso ist neben dem Diffraktogramm des per automatischer Sprühbeschichtung hergestellten MOF-Films auch das resultierende Pulver nach Abkratzen des MOFs von der Oberfläche des Substrates gezeigt.

Diese sehr positive Bedeckung der Substratoberflächen sowie die gute Orientierung der Partikel, die mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und der Röntgen-Diffraktometrie bestätigt werden konnte, verspricht eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zu den Beschichtungen ohne Tensid. Um einen Effekt von Gästen in dem Material auf die Messung zu reduzieren, wurde der zuvor verwendete 4-Kontakt-Messaufbau in eine Glovebox mit Argon-Atmosphäre übertragen. Die Proben wurden zuvor für eine Stunde evakuiert, um Gäste aus dem Porensystem des Films zu entfernen. Die mit dieser Methode hergestellten Cu_3hhtp_2 -Filme zeigen, unabhängig von der Schichtdicke, eine gute elektrische Leitfähigkeit von etwa 0.032 S cm^{-1} . Damit konnten die Werte für die manuellen Beschichtungen verbessert werden. Das ist wahrscheinlich auf die wiederum verbesserte Orientierung der Partikel zurückzuführen, wodurch wesentlich bessere Partikel-Partikel-Kontakte ermöglicht werden können und damit gleichzeitig die Leitung der Ladungsträger positiv beeinflusst wird. Allerdings sind auch mit der verbesserten Beschichtungsmethode die elektrischen Leitfähigkeiten der per Tropfbeschichtung erhaltenen Filme nicht zu erreichen.

Einfluss von Licht und Temperatur auf die Leitfähigkeit des Cu_3hhtp_2

Im Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften des Cu_3hhtp_2 -MOFs ist neben der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit auch der Einfluss von Licht und Temperatur ein wichtiger Aspekt. Um Effekte, welche durch die Biegung des Substrates hervorgerufen werden könnten, zu unterbinden, wurden diese Untersuchungen ausschließlich mit MOF-Filmen auf Glassubstraten durchgeführt. Zunächst wird an dieser Stelle die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bei Beleuchtung des Materials mit einer weißen LED-Taschenlampe betrachtet. Die Änderung des elektrischen Widerstandes dieses Films ist in Abbildung 5.53 gezeigt. Nach einer kurzen Zeit, ausschließlich bei Beleuchtung durch die Lampen innerhalb der Glovebox, wurde das Licht der LED eingeschaltet. Damit verbunden ist eine sehr schnelle Reduzierung des Widerstandes um etwa 60 kOhm innerhalb von etwa 30 Minuten. Nach Beenden der aktiven Beleuchtung ist eine Rückkehr auf den Ausgangswert mit einem Plateau von etwa 911 kOhm zu beobachten. Durch Abdecken der Probe erfolgt ein vollständiger Ausschluss von Licht und ein weiterer Anstieg des Widerstandes ist zu verzeichnen. Das Einstellen eines zweiten Plateaus erfolgt nach etwa 7 Stunden bei etwa 1015 kOhm. Generell kann also bestätigt werden, dass Ladungsträger durch die Wechselwirkung des MOFs mit Licht generiert werden und zu einer Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit führen. Dabei ist auch eine Lichtquelle mit vergleichsweise geringer Leistung, wie sie in der Beleuchtung der Glovebox verwendet wird, ausreichend, um einen Effekt zu erzielen. Durch eine deutlich intensivere Beleuchtung ist aber auch eine weitere Steigerung des Effektes möglich, sodass der elektrische Widerstand des vorliegenden MOF-Films um fast 200 kOhm beeinflusst werden kann.

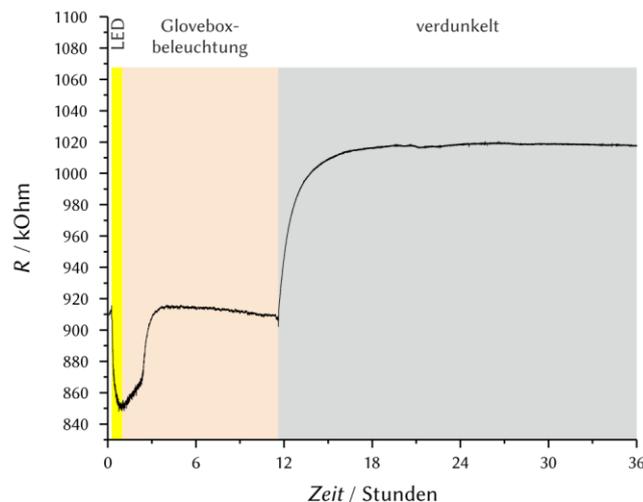


Abbildung 5.53: Änderung des elektrischen Widerstandes durch Beleuchtung eines MOF-Films auf einem Glassubstrat.

Neben des Einflusses von Licht auf die elektrische Leitfähigkeit des MOFs ist auch die Temperatur ein wichtiger Faktor zur Beurteilung der elektronischen Eigenschaften des Materials. Bei Halbleitern kann thermische Energie zu einer Anregung von Ladungsträgern in höhere Niveaus führen. Damit verbunden ist eine höhere Dichte freier Ladungsträger und eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit. Metalle hingegen zeigen ein anderes Verhalten. Die thermisch induzierte Bewegung der Atomrümpfe behindert den Ladungsträgertransport durch das freie Elektronengas und es ist eine geringere elektrische Leitfähigkeit bei erhöhten Temperaturen zu verzeichnen. In Abbildung 5.54 ist die elektrische Leitfähigkeit eines 1.7 μm dicken Films zwischen Raumtemperatur und 55 $^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Es ist weitestgehend ein lineares Verhalten mit der Steigerung der Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen zu beobachten. Der Cu_3hhtp_2 -MOF zeigt damit ein für Halbleiter typisches Verhalten. Beim anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur wird außerdem der ursprüngliche Messwert wiedererhalten, weshalb von einem reversiblen Vorgang ausgegangen werden kann. Gleichzeitig ist auf diese Weise auch die Stabilität der MOF-Struktur in diesem Temperaturbereich als gegeben anzusehen und bestätigt damit die Beobachtungen der röntgenografischen und thermogravimetrischen Messungen an Pulverproben aus Abschnitt 5.2.3. Mit Hilfe der Arrhenius-Auftragung kann außerdem eine Aktivierungsenergie von $E_a = 0.15 \text{ eV}$ sowie eine fundamentale Bandlücke von $E_g = 0.30 \text{ eV}$ ermittelt werden. Die mittels *ab initio*-Methoden berechneten Bandlücken des Ni_3hitp_2 -MOFs liegen zwischen 0.128 eV^[114] und 0.23 eV^[116] und sind damit nur etwas kleiner als die hier experimentell ermittelten Werte. Möglicherweise ist auf diese Weise die geringere Leitfähigkeit des Cu_3hhtp_2 zu erklären. Gleichzeitig kann die Aktivierungsenergie auch als ein Gütekriterium für die Qualität einer vorliegenden Beschichtung bei gleichem Material herangezogen werden. So konnte kürzlich die Aktivierungsenergie eines, mittels Langmuir-Blodgett-Transfer auf einer Interdigitalelektrode abgeschiedenen, etwa 10 nm dünnen Films des Cu_3hhtp_2 zu $E_a = 0.24 \text{ eV}$ bestimmt werden.^[120] Auch die elektrische Leitfähigkeit dieses Materials ist mit $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ deutlich geringer als die in dieser Arbeit ermittelten Werte.

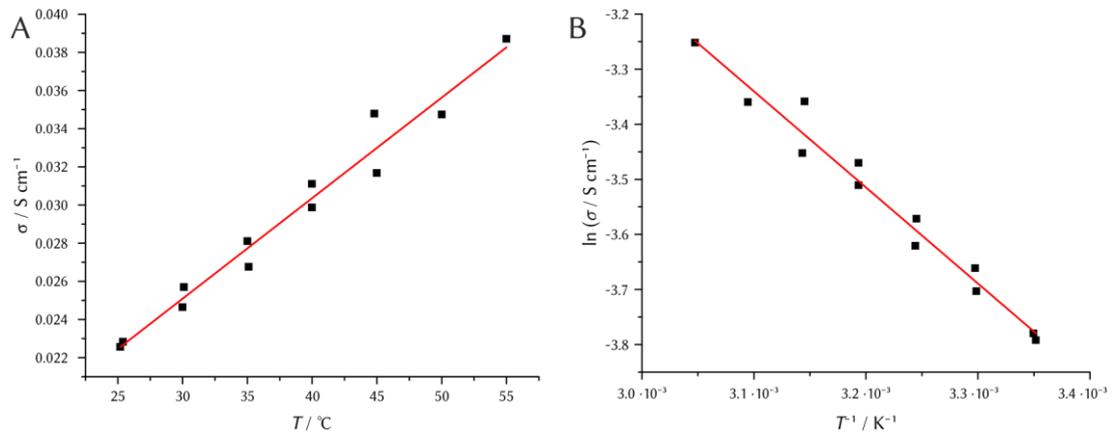


Abbildung 5.54: A) Änderung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur. B) Arrhenius-Plot zur Bestimmung der fundamentalen Bandlücke.

Beschichtung von Polymersubstraten mit dem Tensid Span® 80 als Additiv

Da die Beschichtungsqualität mit Hilfe dieser Methode wesentlich gesteigert werden konnte, wurde die automatische Sprühbeschichtung auch auf die Beschichtung von PC-Folien übertragen. Im Gegensatz zu den vorherigen Abschnitten und Methoden war diese Übertragung unproblematisch. Die beschichteten Folien sind in Abbildung 5.55 dargestellt. Es ist auffällig, dass die optische Beschichtungsqualität, im Vergleich zu Glassubstraten, unter ansonsten gleichen Parametern und Reinigungsprozessen noch einmal gesteigert werden konnte. Auch nach mehrmaligem Biegen der Folien sind keine makroskopischen Risse oder gar ein Abplatzen des MOFs von der Oberfläche des Polymers zu beobachten. Diese Kombination von Stabilität und Flexibilität sind als sehr vielversprechend hinsichtlich der Übertragung von MOFs in elektronische Anwendungen anzusehen.

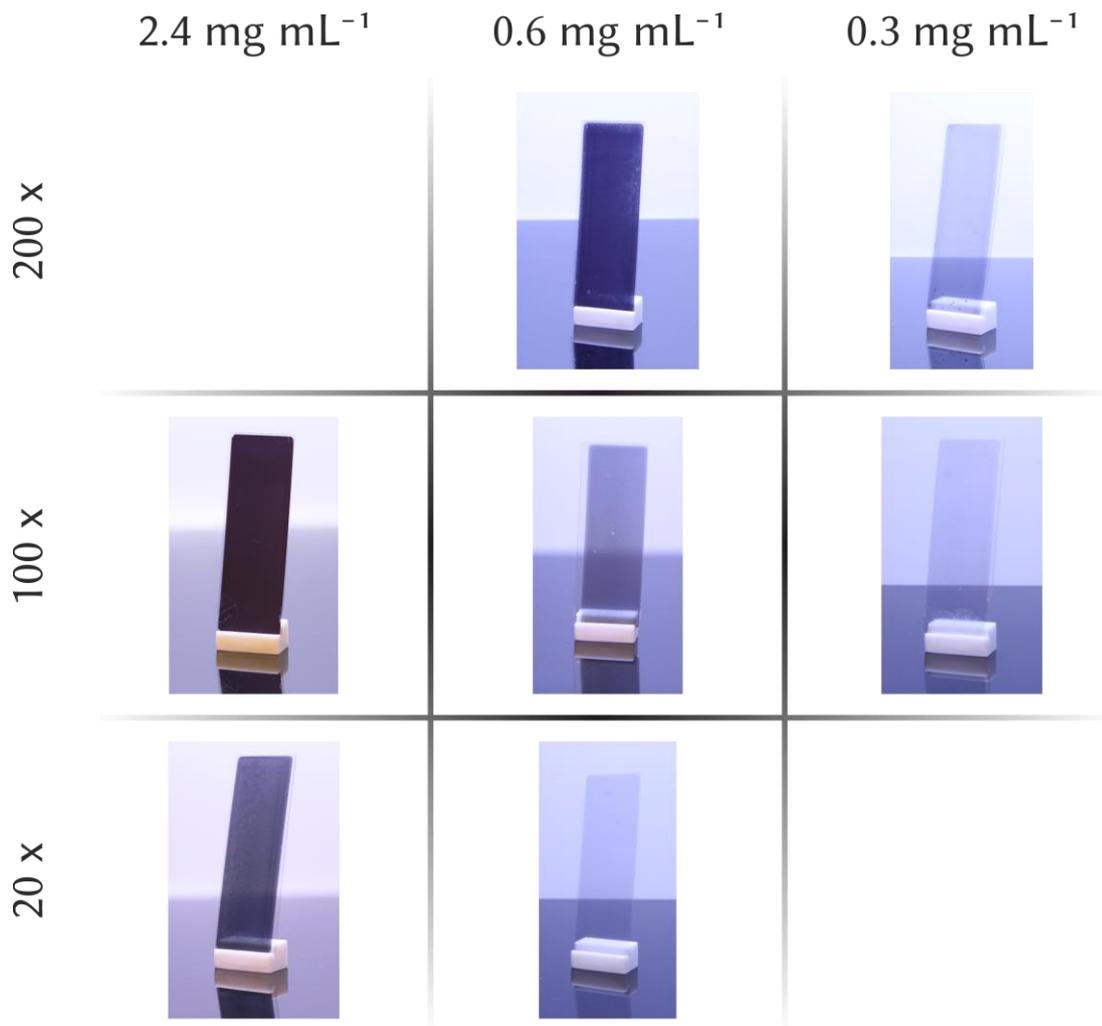


Abbildung 5.55: Digitalfotos beschichteter PC-Folien in Abhängigkeit der Konzentration der Sprühdispersion und der Beschichtungsdurchgänge.

Die Betrachtung der Beschichtungsqualität erfolgte für die Proben, ausgehend von einer Sprühdispersion von 2.4 mg mL^{-1} , mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 5.56. Analog zu den Filmen auf Glassubstraten ist bei beiden Proben eine sehr gute Bedeckung der Polymeroberfläche zu beobachten. Auch bei diesen Substraten ist eine parallele Orientierung der Primärpartikel zur Substratoberfläche zu beobachten, sodass der Transfer der Methode auf PC-Folien als erfolgreich angesehen werden kann. Die dickere Schicht zeigt allerdings zum Teil eine Bildung von Rissen, die wahrscheinlich durch den mechanischen Einfluss beim Biegen der Folien hervorgerufen wurde. Eine solche Rissbildung kann beim dünneren Film nicht beobachtet werden, obwohl die mechanische Beanspruchung beider Proben vor der Messung vergleichbar gewesen ist. Zusätzlich ist bei beiden Proben auf makroskopischer Ebene kein Abplatzen des Materials auch bei starker Deformierung des Substrates zu beobachten, sodass von einer sehr positiven Haftwirkung auf der Oberfläche der PC-Folien ausgegangen werden kann. Zusätzlich kann mit Hilfe einer LED gezeigt werden, dass diese Filme,

auch im gebogenen und verdrehten Zustand, eine nutzbare elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

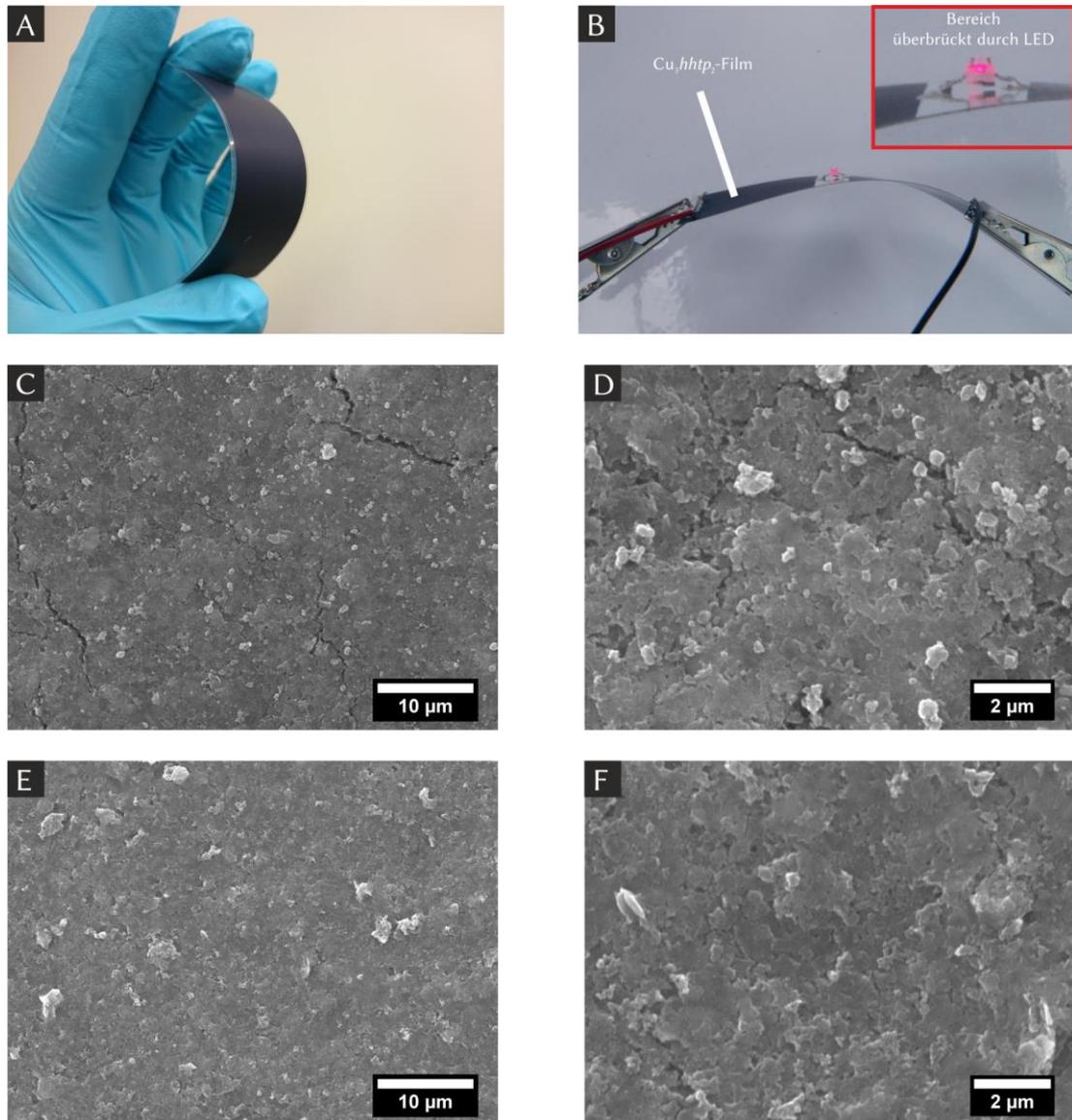


Abbildung 5.56: A-B) Digitalfotos beschichteter PC-Folien mit 100 Sprühdurchgängen und unter Verwendung von einer Dispersion der Konzentration 2.4 mg mL^{-1} . C-D) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Filmoberfläche nach 100 Sprühdurchgängen. E-F) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Filmoberfläche nach 20 Sprühdurchgängen.

Beschichtung von elektrisch leitfähigen Substraten

Für diverse elektrische Anwendungen ist die Abscheidung des aktiven Materials auf isolierenden Oberflächen wie Glas und Polycarbonat nicht sinnvoll. Bei der Herstellung von Solarzellen und Elektrodenmaterialien, erfolgt die Beschichtung auf elektrisch leitfähigen Substraten wie ITO, FTO oder Gold. Wie in Abschnitt 5.3.4 gezeigt, war die Beschichtung dieser Oberflächen mit den bisherigen Methoden nicht möglich. Durch die Verwendung des Tensids Span® 80 konnten mit der

automatischen Sprühbeschichtung auch diese Materialien problemlos beschichtet werden. Exemplarische Filme, unter Verwendung der Standarddispersion mit einer Massenkonzentration von 2.4 mg mL^{-1} , sind in Abbildung 5.57 gezeigt.

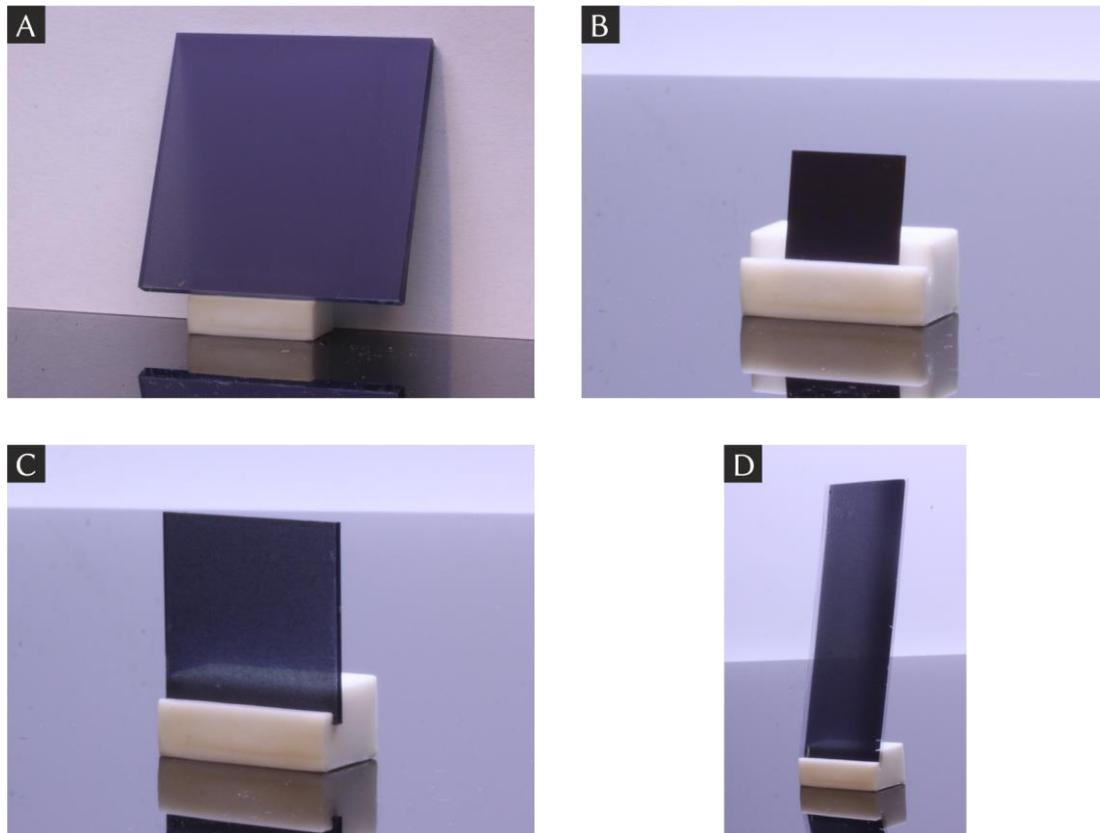


Abbildung 5.57: Beschichtete elektrisch leitfähige Substrate für potentielle elektrische Anwendungen. Als Substrate dienten A) FTO auf Glas, B) Gold, C) ITO auf Glas und D) ITO auf PET-Folie.

Die Oberflächen dieser Filme wurden ebenfalls rasterelektronenmikroskopisch charakterisiert. Die jeweiligen Aufnahmen sind in Abbildung 5.58 gezeigt. Auch auf mikroskopischer Ebene können die mit dieser Methode erzielten Filme als sehr homogen bezeichnet werden. Es sind weder Risse noch unbeschichtete Bereiche zu erkennen. Ebenso sind keine Unterschiede zwischen den einzelnen Substraten zu beobachten und sind nahezu identisch mit den zuvor beschriebenen Beschichtungen auf Glas und Polycarbonat. Auch die deutlich erhöhte Rauigkeit der ITO- und FTO-Oberflächen scheint keinen Einfluss auf die Abscheidung der Cu_3hhtp_2 -Partikel zu haben, sodass auch bei den hier betrachteten Ausschnitten ebenfalls eine gute Orientierung der Partikel in den Filmen beobachtet werden kann. Ebenso konnte der MOF problemlos auf der sehr glatten Oberfläche eines Gold-beschichteten Siliciumwafers, ohne Anpassung der Beschichtungsparameter, abgeschieden werden. Dadurch wird die hohe Flexibilität der vorliegenden Beschichtungsmethode bezüglich der zu verwendenden Substrate deutlich. Dies kann besonders hilfreich

sein bei der Testung des Cu_3hhtp_2 für zukünftige Anwendungen als Elektrodenmaterial.

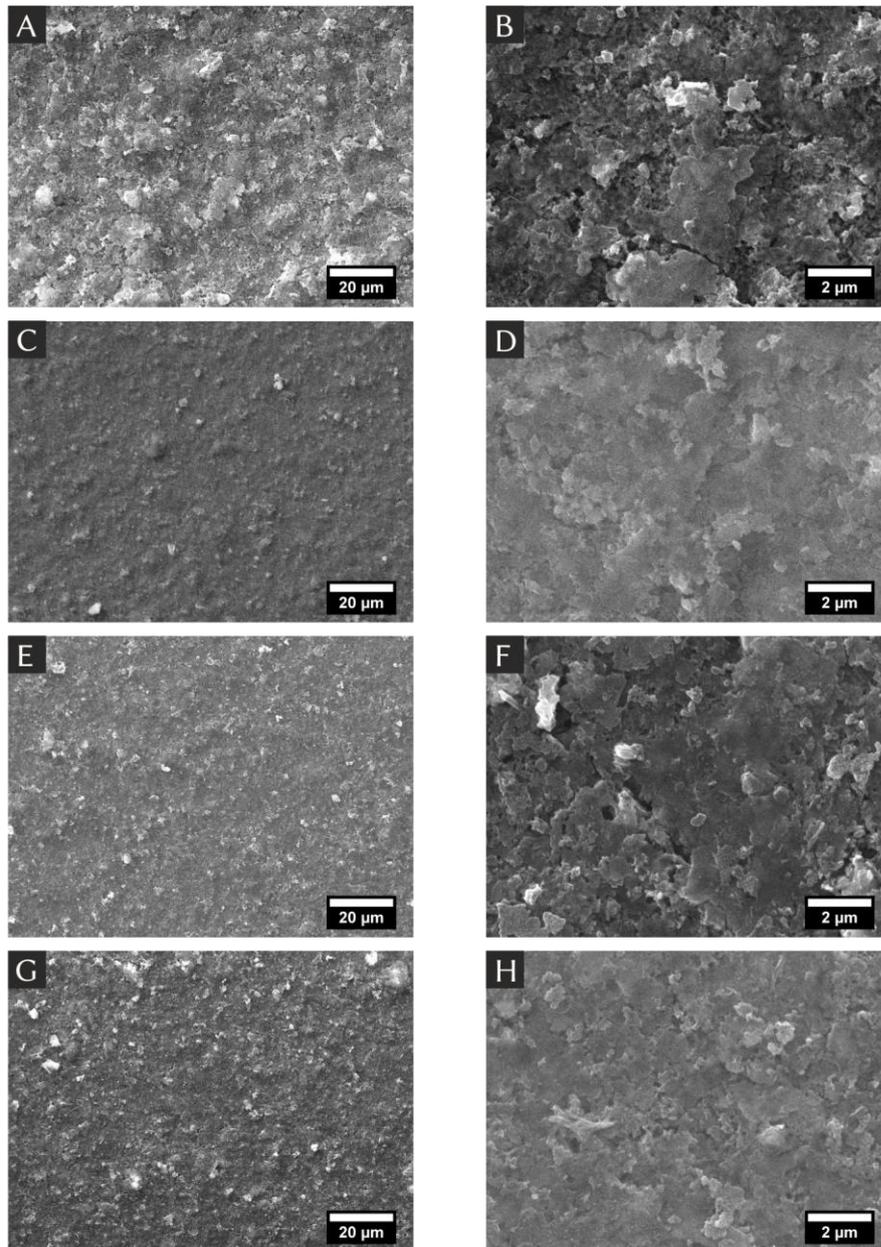


Abbildung 5.58: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Filmoberflächen auf verschiedenen elektrisch leitfähigen Substraten mittels automatischer Sprühbeschichtung und unter Verwendung des Tendids Span[®] 80. Als Substrate dienten A-B) FTO auf Glas, C-D) Gold, E-F) ITO auf Glas und G-H) ITO auf PET-Folie.

Um die elektronischen Eigenschaften des Cu_3hhtp_2 -MOFs weiter zu untersuchen, wurden XPS-Messungen von diesem Material durchgeführt. Für diese Messungen wurde das Material auf mit Gold beschichteten Siliciumwafern abgeschieden. Um ein vollständiges Entfernen des Tensids zu gewährleisten, wurde die Probe für 4 Stunden mit abs. Ethanol in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Die auf diese Weise hergestellte Beschichtung ist zusammen mit den aufgenommenen Spektren in

Abbildung 5.59 zeigt. Zur besseren Übersicht ist das Übersichtsspektrum zusammen mit den hochaufgelösten Regionen der Kupfer $2p$, Sauerstoff $1s$ und Kohlenstoff $1s$ -Orbitale dargestellt. Im Spektrum der Kupfer $2p$ -Orbitale sind zwei Signale dem Cu $2p_{3/2}$ bei 933.5 eV und dem Cu $2p_{1/2}$ bei 953.5 eV zuzuordnen. Die beiden benachbarten Signale bei größeren Bindungsenergien gehören zu den jeweiligen Satelliten-Peaks und stehen nicht für zusätzliche Kupfer Spezies. Sowohl die Position der Signale als auch die Spin-Orbital-Aufspaltung von 20 eV zeigen, dass innerhalb dieser Beschichtung Kupfer in der Oxidationsstufe +2 vorliegt.^[177] Das $2p_{3/2}$ -Orbital des elementaren Kupfers und Kupfers in der Oxidationsstufe +1 wäre bei einer geringeren Bindungsenergie von 933 eV mit einer Spin-Orbital-Aufspaltung von 19.8 eV zu finden. Da keine Schulter auf dieser Seite des Signals zu erkennen ist, kann davon ausgegangen werden, dass Kupfer vollständig in der Oxidationsstufe +2 vorliegt. Bei einem ladungsneutralen Gerüst ohne Gegenionen wird damit der *hhtp*-Linker nach Abbildung 2.10 in einem $[sc,sc,sc]^{3-}$ -Zustand mit einem schwach gebundenem Radikal vorliegen. Damit einhergehend sind zwei unterschiedliche Sauerstofffunktionen des Linkermoleküls zu erwarten. Diese können auch im Spektrum des Sauerstoff- $1s$ -Orbitals beobachtet werden. Auf eine Quantifizierung der Anteile wird an dieser Stelle aufgrund des vergleichsweise schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses verzichtet. Allerdings wird das Signal bei geringeren Bindungsenergien wahrscheinlich einer C-O-Einfachbindung und das Signal bei höheren Bindungsenergien der C=O-Doppelbindung zuzuordnen sein. Im Spektrum des Kohlenstoff- $1s$ -Orbitals sind ebenfalls zwei Signale zu erkennen, wobei der scharfe Peak bei 284.6 eV die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome des Linkers repräsentiert. Die Schulter bei größeren Bindungsenergien wird durch sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome und damit den Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen hervorgerufen. Auch an dieser Stelle wird auf eine Quantifizierung verzichtet.

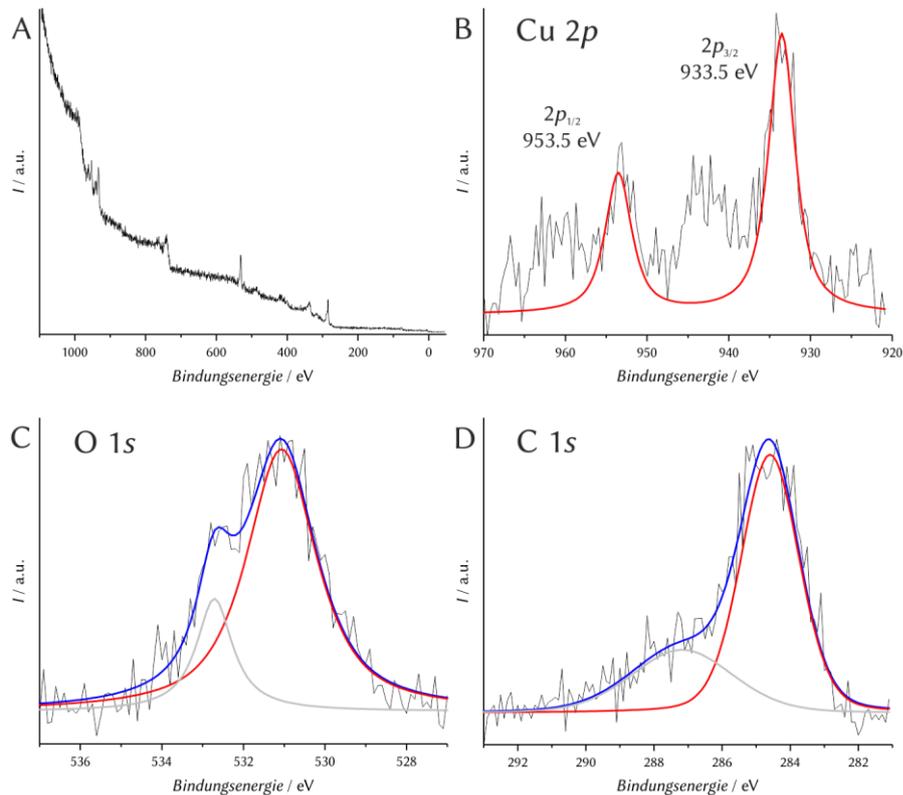


Abbildung 5.59: A) Übersichtsspektrum bis zu einer Bindungsenergie von von 1100 eV, B) Hochoaufgelöstes Spektrum der Kupfer-2p-Orbitale, C) Hochoaufgelöstes Spektrum des Sauerstoff-1s-Orbitals, D) Hochoaufgelöstes Spektrum des Kohlenstoff-1s-Orbitals

Beschichtung von Interdigitalelektroden mit dem Tensid Span® 80 als Additiv

Im Hinblick auf quantitative Sensormessungen wurden verschiedene Interdigitalelektroden beschichtet. Zum einen wurden dafür Elektroden der Firma Multi Leiterplatten mit Goldkontakten und Polymersubstrat und zum anderen Elektroden mit Kupferkontakten und Glas- bzw. Aluminiumoxidssubstrat verwendet. Letztere wurden im Institut für Mikroproduktionstechnik (IMPT) mit Hilfe einer Dünnfilmtechnik hergestellt, um eine geringere Höhe der Elektroden und damit einen verbesserten Übergang von Elektrode zu Substrat gewährleisten zu können. Gleichzeitig weisen alle drei verwendeten Elektroden unterschiedliche Rauigkeiten auf, wodurch dieser Parameter auf die Beschichtung und damit auch auf die Leitung der Ladungsträger zwischen den Elektroden analysiert werden kann. Die Beschichtung dieser Elektroden erfolgte mit MOF-Dispersionen einer Konzentration von 2.4 mg mL^{-1} sowie 0.6 mg mL^{-1} bei jeweils 100 Sprühdurchgängen, um unterschiedliche Schichtdicken zu berücksichtigen. Analog zu den vorangegangenen Beschichtungen auf Glas und PC-Folien sind die unterschiedlichen Schichtdicken bereits optisch sehr gut zu erkennen. Innerhalb einer Reihe sind auf makroskopischer

Ebene keine Unterschiede zwischen den Beschichtungen auf unterschiedlichen Substraten zu erkennen.

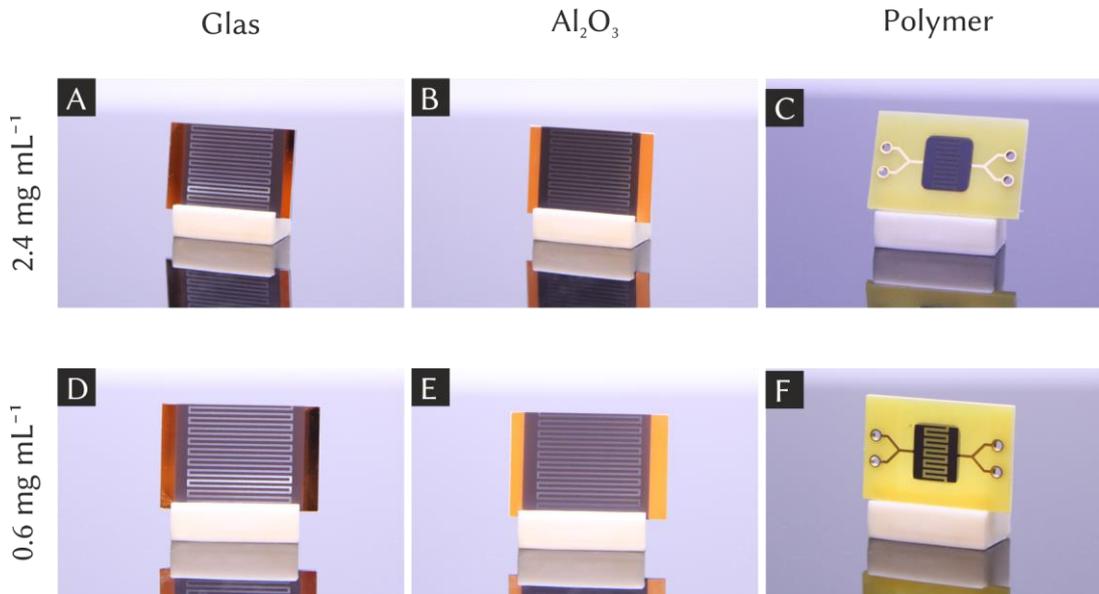


Abbildung 5.60: Beschichtete Interdigitalelektroden mit A-C) 2.4 mg mL^{-1} sowie D-F) 0.6 mg mL^{-1} bei jeweils 100 Sprühdurchgängen. Die Elektroden A und D sind jeweils auf Glas-, B und E auf Aluminiumoxid- sowie C und F auf Polymersubstraten prozessiert.

Auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Interdigitalelektroden mit dickerer Beschichtung in Abbildung 5.61 sind deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Substraten zu beobachten. Die Beschichtung auf der Elektrode mit Glassubstrat zeigt eine sehr gute Ordnung und Orientierung der Primärpartikel auf dem Substrat. Sowohl auf der Metallelektrode (A3) als auch auf dem zu überbrückenden Zwischenraum aus Glas (A4) ist die Beschichtung vergleichbar mit den beschriebenen Ergebnissen aus den vorangegangenen Kapiteln. Auch der Übergangsbereich (A2) ist sehr gleichmäßig beschichtet, sodass von einem sehr guten elektrischen Kontakt ausgegangen werden kann. Dieser Eindruck kann auch durch den geringen elektrischen Widerstand der Elektrode von etwa 550Ω (A1) bestätigt werden. Im Gegensatz dazu ist die gesamte Interdigitalelektrode, welche auf Aluminiumoxid prozessiert wurde, wesentlich rauer. Sowohl die Metallelektrode (B3) als auch das Aluminiumoxidsubstrat (B4) kann sehr gut durch die Beschichtung hindurch beobachtet werden. Da der Übergangsbereich (B2) ähnlich gut beschichtet ist, wie beim analogen Glassubstrat, ist davon auszugehen, dass der erhöhte elektrische Widerstand von $29 \text{ k}\Omega$ (B2) auf die allgemeine Rauigkeit der Elektrode zurückzuführen ist. Aufgrund dieser Inhomogenitäten sind die Kontakte der Partikel untereinander möglicherweise weniger optimal, als auf dem glatten Glassubstrat. Zusätzlich könnte die stärkere Biegung der Partikel auch dazu führen, dass die interne Schichtstruktur des MOFs nicht mehr vollständig planar ist. Dadurch ist möglicherweise der Überlapp des π -Systems weniger stark ausgeprägt, wodurch ein

geringerer Ladungsträgertransport resultiert. Ganz analog ist dies bei der polymerbasierten Interdigitalelektrode (C) zu sehen. Der elektrische Widerstand ist mit $124\text{ k}\Omega$ noch einmal erhöht. Bei dieser Elektrode ist die Metallelektrode wesentlich höher, was im direkten Vergleich der Übergangsbereiche A-C 2 sehr gut zu erkennen ist. Dadurch sind besonders in diesem Bereich die Partikel wesentlich stärker gebogen, was zumindest einen Teil der Widerstandserhöhung erklärt. Zusätzlich ist die Polymeroberfläche im Zwischenraum (C4) nochmals deutlich rauer als beim Aluminiumoxid. Wenngleich die MOF-Partikel die schwammartige Polymerstruktur sehr gut umschließen, so werden diese dadurch zusätzlich gebogen und der Ladungsträgertransport erschwert.

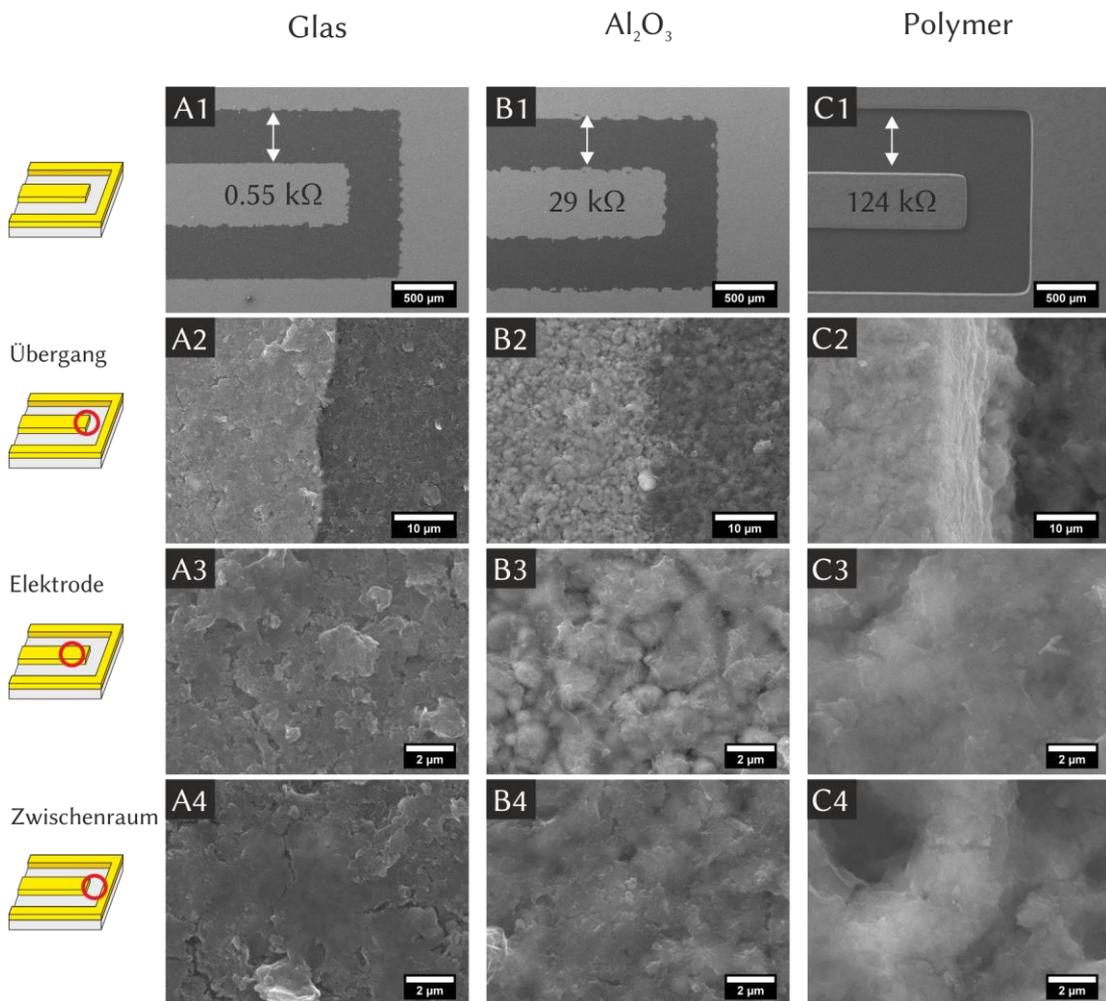


Abbildung 5.61: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der beschichteten Interdigitalelektroden aus Abbildung 5.60 A-C. Gezeigt sind Übersichtsbilder. A-C 1) jeweils ein Finger der ineinandergreifenden Struktur zusammen mit den makroskopisch gemessenen elektrischen Widerständen. A-C 2) Übergangsbereich zwischen Metallelektrode (jeweils links) und dem zu überbrückenden Zwischenraum (jeweils rechts). A-C 3) Nahaufnahme der Beschichtung auf den Elektrodenoberflächen. A-C 4) Nahaufnahmen der Beschichtungen im Zwischenraum.

Bei den dünner beschichteten Interdigitalelektroden in Abbildung 5.62 ist ein analoger Trend zu beobachten. Auch hier sind die Beschichtungen auf dem

Glassubstrat sehr viel homogener als auf Aluminiumoxid und dem Polymer. Allerdings ist in A1 durch Aufladungseffekte auch zu erkennen, dass an einigen Stellen das Glas nicht vollständig beschichtet werden konnte. Jedoch ist der Übergangsbereich (A2) zwischen Metallelektrode und Glassubstrat sehr gleichmäßig mit Partikeln bedeckt, welche auch keine bzw. nur eine sehr geringe Biegung aufweisen. Dennoch ist der elektrische Widerstand mit 210Ω geringer als bei der dicker beschichteten Elektrode. Aufgrund der dünneren Schichtdicke wäre ein höherer Messwert zu erwarten gewesen. Dass die hier erzielten Beschichtungen sehr dünn sind, kann bei den Elektroden B und C beobachtet werden. Auf beiden Elektroden sind die zum Teil sehr rauen Oberflächen durch die Beschichtung hindurch zu erkennen. Besonders auf der polymerbasierten Elektrode ist die schwammartige Struktur des Substrates sehr gut zu erkennen. Im Vergleich zur dickeren Beschichtung wurden hier auch kleinere Löcher nicht verschlossen, weshalb die Struktur des Substrates noch besser beobachtet werden kann. Gleichzeitig haben die Partikel innerhalb dieser Beschichtung einen schlechteren Kontakt untereinander, wodurch der hohe elektrische Widerstand von $605 \text{ k}\Omega$ erklärt werden kann. Für Sensoranwendungen ist eine hohe Leitfähigkeit nicht zwingend erforderlich, da als Messgröße die Änderung des Widerstandes, bezogen auf den Ausgangswert, genutzt wird. Durch die Strukturierung der Beschichtungs-oberfläche steht, im Vergleich zur Interdigitalelektrode auf Glas, eine wesentlich größere Oberfläche zur Verfügung, welche für die Detektion von Analyten genutzt werden kann. Außerdem ist die Diffusion der Analyten in solchen großen Poren wesentlich schneller als in den Mikroporen des MOFs, wodurch eine verbesserte Reaktions- und Regenerationszeit des Sensors ermöglicht werden kann. Eine solche strukturierte Oberfläche ist neben Sensoranwendungen auch für andere Elektroden-oberflächen interessant, da diese MOFs für katalytische Anwendungen in der ORR^[131,132] und HER^[130] getestet werden.

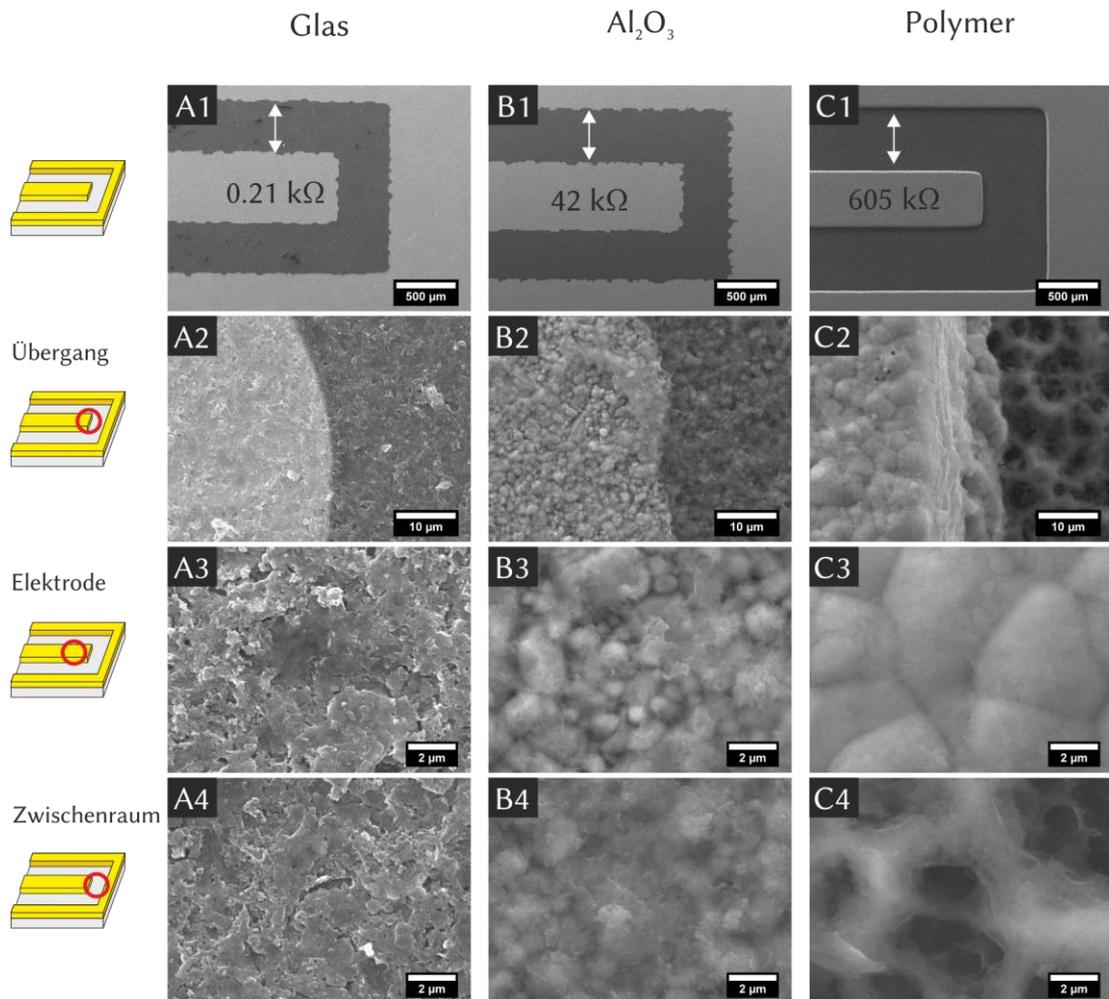


Abbildung 5.62: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der beschichteten Interdigital-elektroden aus Abbildung 5.60 D-F. Gezeigt sind Übersichtsbilder A-C 1) jeweils eines Fingers der ineinander greifenden Struktur zusammen mit den makroskopisch gemessenen elektrischen Widerständen. A-C 2) Übergangsbereich zwischen Metallelektrode (jeweils links) und dem zu überbrückenden Zwischenraum (jeweils rechts). A-C 3) Nahaufnahme der Beschichtung auf den Elektrodenoberflächen. A-C 4) Nahaufnahmen der Beschichtungen im Zwischenraum.

Strukturierte Beschichtungen mit Hilfe von Sprühschablonen

Neben vollflächigen Beschichtung von Glassubstraten und Polymerfolien ist für eine erfolgreiche Übertragung von leitfähigen MOFs in neue Anwendungsfelder der Elektronik auch eine Strukturierung der Beschichtungen notwendig. Durch die Verwendung von Schablonen während des Beschichtungsvorgangs kann das bei dieser Methode vergleichsweise einfach realisiert werden. Dazu wurden in dieser Arbeit zunächst einfache Schablonen für Airbrushanwendungen verwendet, wodurch eine Strukturierung in unterschiedlichen Dimensionen demonstriert werden kann. Es wurde bei der Auswahl der Schablonen darauf geachtet, dass sowohl runde Formen als auch vergleichsweise scharfe Kanten in verschiedenen Größen vorhanden sind, um möglichst ein breites Spektrum möglicher Geometrien

abzudecken. Aufgrund der sehr positiven Ergebnisse auf PC-Folien wurden diese Versuche auf Folien mit einer Dimension von $10.5 \times 10.5 \text{ cm}^2$ durchgeführt. Neben der Strukturierung der Beschichtung kann auf diese Weise gleichzeitig die Beschichtungsqualität auf einer größeren Fläche getestet werden. Für diese Versuche wurde eine Dispersion mit einer Konzentration von 2.4 mg mL^{-1} gewählt und insgesamt 50 Sprühdurchgänge durchgeführt. Um eine verbesserte, flächige Beschichtung zu ermöglichen, wurde das Sprühventil in Bahnen mit einem Abstand von 20 mm über die Substrate geführt, wobei jede zweite Bahn mit einem Versatz von 10 mm gesprüht wurde. Die beschichteten Substrate dieser Reihe sind in Abbildung 5.63 gezeigt. Allgemein ist die Beschichtungsqualität auf allen drei Substraten als sehr gut anzusehen. Besonders das Wabenmuster zeigt die Anwendbarkeit dieser Methode auf einer vergleichsweise großen Fläche von $10.5 \times 10.5 \text{ cm}^2$ bei gleichbleibender Qualität. Gleichzeitig sind auch kleine Kreisflächen, Quadrate, Pfeile und Sterne sehr gut als solche zu erkennen. Auch gesprühte Elektroden sind mit dieser Methode realisierbar, welche auch nach mehrmaligem Biegen der Substrate keine makroskopischen Risse aufweisen.



Abbildung 5.63: Beschichtete PC-Folien mit unterschiedlicher Strukturierung. Auf der rechten Seite sind die jeweiligen Substrate in gebogener Form gezeigt. Auch nach mehrmaliger Deformierung sind keine Risse auf den Oberflächen zu erkennen.

Neben verschiedenen Geometrien sind im Zusammenhang mit flexiblen und strukturierten MOF-Beschichtungen weitere Teststrukturen von Interesse, die auch für elektrische Anwendungen genutzt werden könnten. Dazu wurde eine Teststruktur ausgewählt, die bereits von H.-C. Schwarz ebenfalls für CNT/Graphitoxid-Beschichtungen verwendet wurde.^[167] Hierbei handelt es sich um eine dreiteilige Schablone aus Edelstahl mit einer Dicke von 250 μm und einer Größe von 19.0 x 12.8 cm^2 . Die resultierende Struktur besteht aus 9 Flächen in drei verschiedenen Größen, Leiterbahnen und Kontakten. Als Substrat wurden PC-Folien mit einer Größe von 15 x 15 cm^2 verwendet. Aufgrund der drei Einzelschablonen ist es vergleichsweise leicht möglich unterschiedliche Schichtdicken je Element zu

verwenden. Für die Leiterbahnen sowie die Kontakte wurden 50 Beschichtungsdurchgänge gewählt, während die 9 Flächen 25- bzw. 50-mal besprüht wurden. Die auf diese Weise hergestellten Proben sind in Abbildung 5.64 zu sehen. Bei Variante B sind sehr gut die unterschiedlichen Schichtdicken von Leiterbahnen und Kontakten zu erkennen. Für diese Probe wurden auch die elektrischen Widerstände zwischen dem Abnehmer oben auf dem Substrat und den jeweiligen Kontaktflächen gemessen. Die ermittelten Werte liegen zwischen 6 und 35 M Ω und sind damit deutlich über den 40 bis 200 k Ω ^[167] der analogen CNT/Graphitoxid-Beschichtungen.

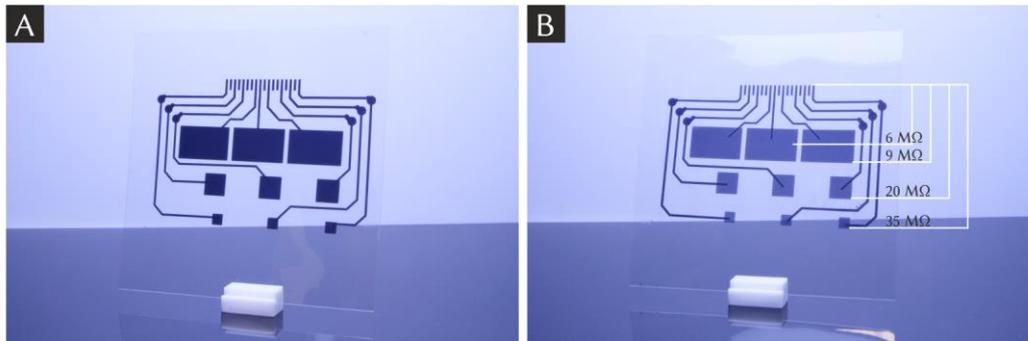


Abbildung 5.64: Bild Teststruktur auf flexiblen PC-Folien. Die Flächen in A) sind mit 50 und in B) mit 25 Durchgängen beschichtet worden. Für die Leiterbahnen beider Proben wurden ebenfalls 50 Durchgänge verwendet.

Um die Genauigkeit der Beschichtung und die Abbildung des Testmusters auf dem Substrat zu untersuchen, wurde die Probe B ebenfalls mit Hilfe der Konfokalmikroskopie charakterisiert. Dabei wurden verschiedene Positionen der drei Masken gewählt, um sowohl unterschiedliche Geometrien als auch alle Prozessschritte abzudecken. Die zugehörigen Aufnahmen sind in Abbildung 5.65 gezeigt. Zur besseren Orientierung sind die Positionen der Aufnahmen in einer Schemazeichnung markiert. Zusätzlich wurde an den Positionen C und D Einkerbungen vorgenommen, um die Schichtdicken der Leiterbahnen und der Kontaktflächen zu bestimmen. Generell fällt auf, dass die Ränder der Strukturen weniger exakt sind, wie sie auf makroskopischer Ebene wirken. Besonders an den Positionen A und B fällt auf, dass sich am Rand der Struktur eine deutliche Erhöhung befindet. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf ein Sammeln des Materials während des Beschichtungsprozesses am Rand der Maske zurückzuführen. Da das Wasser der Dispersion nicht vollständig beim Sprühvorgang verdampft, bildet sich auf dem Substrat kurzfristig ein Flüssigkeitsfilm aus. Dieser wird wahrscheinlich durch den Luftdruck des Prozesses an den Rand der Maske gedrückt, wodurch sich an dieser Stelle mehr Partikel sammeln können. Zusätzlich ist zu erkennen, dass ein Teil der Dispersion unter die Maske gedrückt wird und sich Partikel an eigentlich bedeckten Bereichen befinden. An Position C besitzt dieser Bereich eine Ausdehnung von 20 bis 50 μm . Die Schichtdicke der Leiterbahnen kann an dieser Stelle mit etwa 1.4 μm und die

Kontaktflächen an Position D mit 800 nm bestimmt werden, wodurch der optische Eindruck deutlich unterschiedlicher Schichtdicken bestätigt werden kann.

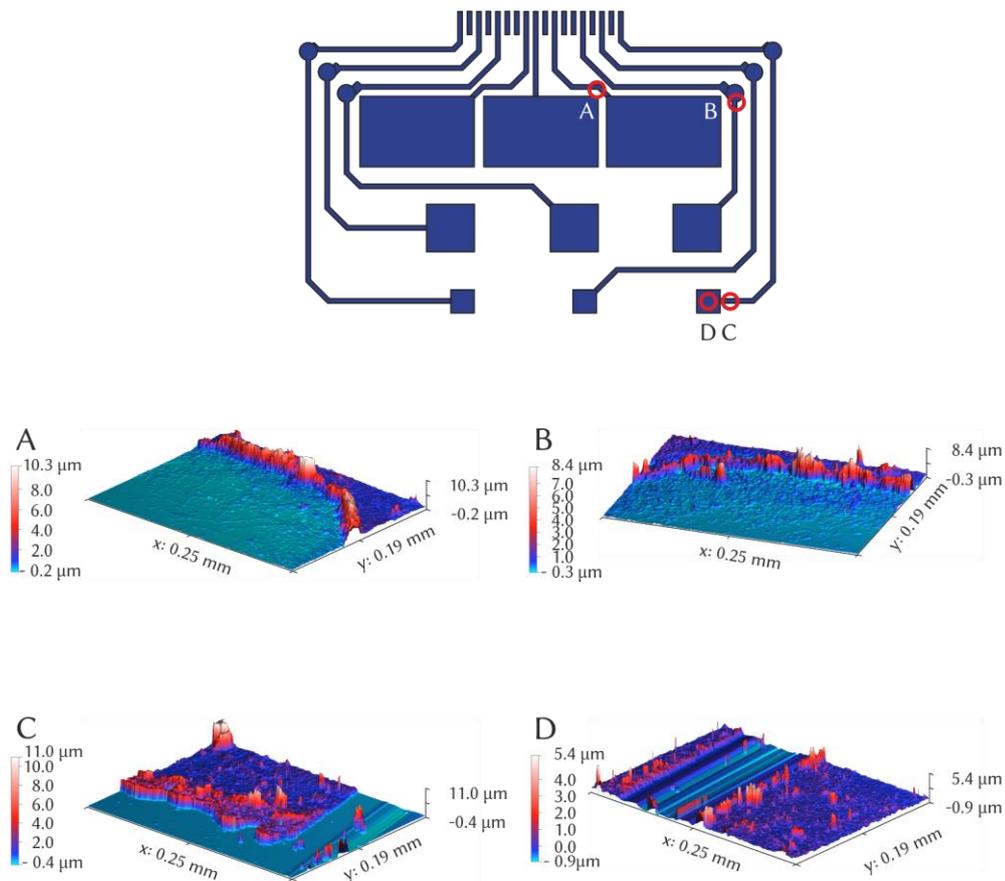


Abbildung 5.65: A-D) Konfokalmikroskopische Aufnahmen charakteristischer Stellen der Teststruktur. Die jeweiligen Positionen sind zur besseren Übersicht in der Schemazeichnung markiert.

Skalierbarkeit der Sprühbeschichtung

Um die Skalierbarkeit der Methode zu untersuchen, wurde eine DIN A4 Seite einer PC-Folie mit 50 Sprühdurchgängen beschichtet und eine Dispersion mit 2.4 mg mL^{-1} verwendet. Diese Dimension ist gleichzeitig die maximal mögliche Substratgröße, die mit dem vorhandenen Aufbau bei erhöhten Temperaturen beschichtet werden kann. Die beschichtete Probe ist in Abbildung 5.66 zu sehen. Auch in dieser Größe konnte eine gleichmäßige homogene Beschichtung erhalten werden. Allerdings mussten die Parameter des Prozesses leicht angepasst werden. Die größere Fläche bedingt eine längere Sprühdauer und damit einhergehend eine stärkere Abkühlung des Substrates durch auftragende Druckluft und Dispersion. Um dem entgegenzuwirken, wurde die Wartezeit zwischen den Sprühdurchgängen auf 50 Sekunden angehoben. Dennoch konnte eine sehr gleichmäßige Beschichtung erhalten werden, die optisch identisch ist zu denen auf kleineren Substraten. Die

Abscheidungsdimension des MOFs ist demnach ausschließlich abhängig von der Größe des verwendeten Aufbaus und sollte demnach auch auf deutlich größere Flächen übertragbar sein. In Kombination mit einer Strukturierung durch geeignete Masken, ist damit auch eine Fertigung großer Flächen aktiver MOF-Beschichtungen für diverse Anwendungen denkbar.

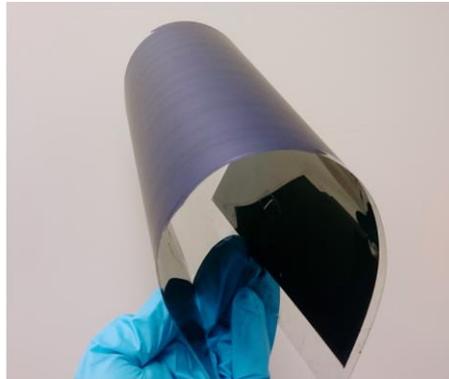


Abbildung 5.66: Digitalfotografie eines beschichteten DIN A4 Bogens aus PC-Folie.

Die in diesem Abschnitt gezeigten Verfahren zeigen sehr eindrucksvoll, dass eine gute Abscheidung dieses leitfähigen Cu_3hhtp_2 -MOFs mit Hilfe der automatisierten Sprühbeschichtung auch auf größeren Flächen sehr gut reproduzierbar und homogen möglich ist. Außerdem zeigen die verwendeten Schablonen die Vielseitigkeit dieser Methode, wodurch nicht nur vollflächige Beschichtungen mit diesem Material möglich sind. In Kombination mit leitfähigen ITO-beschichteten PET-Folien sowie isolierenden PC-Folien sollte es möglich sein diese MOF-Beschichtungen auf flexible und poröse Elektronik zu übertragen, welche für maßgeschneiderte Sensoren oder andere elektrische Bauteile von Interesse sein können.

5.3.6 Heterogene Beschichtungen

Im Hinblick auf die Verwendung des Cu_3hhtp_2 für elektronische Anwendungen, ist ebenfalls die Herstellung heterogener Beschichtungen von Interesse. Mit Hilfe eines solchen Aufbaus ist ein Zusammenwirken unterschiedlicher Materialien möglich und kann für diverse Anwendungen genutzt werden. Für Solarzellen werden häufig Halbleitermaterialien mit elektrisch leitfähigen Kohlenstoffmaterialien kombiniert.^[178–181] Hierbei wird der photoelektrische Effekt und damit die Generation von Ladungsträgern an der Oberfläche von Halbleitern durch die Absorption von Licht ausgenutzt. Diese Ladungsträger werden anschließend an das elektrisch leitfähige Material abgegeben und können im Falle der Solarzelle von einem äußeren Abnehmer genutzt werden. Ein schichtweiser Aufbau wird allerdings auch bei elektronischen Bauteilen wie Transistoren^[182], Batterien^[183–185] und

Superkondensatoren^[27,186–188] genutzt. Besonders interessant ist bei den Energiespeichern die Kombination von zwei porösen und elektrisch leitfähigen Elektroden mit einer dritten, als Separator wirkende, Schicht.

Bei den Beschichtungen für diese Untersuchungen wurden die Schichten des Cu_3hhtp_2 -MOFs sowie der Zirkonium-MOFs mit der automatisierten Sprühbeschichtung durchgeführt. Aufgrund der sehr positiven Ergebnisse wurde beim Cu_3hhtp_2 die Variante mit Span[®] 80 als Additiv verwendet. Die Dotierungen mit GO und P4P erfolgten per Hand mit der Airbrush Sprühpistole.

Dotierungen

Die Dotierungsversuche erfolgten vollflächig auf Objektträgern oder auf PC-Folien analoger Größe. Als Referenz diente jeweils eine undotierte Probe aus der gleichen Beschichtungsreihe. Aufgrund der gleichen Schichtdicke sowie der gleichen Temperaturbehandlung ist auf diese Weise der elektrische Widerstand vor und nach der Dotierung besser einzuordnen. Die Messungen erfolgten in der Glovebox mit dem linearen 4-Punkt-Aufbau. Die Schichtdicke der gesprühten Filme wurde mit Hilfe der Konfokalmikroskopie bestimmt. In Tabelle 5.3 sind die ermittelten Schichtdicken sowie die elektrischen Widerstände dieser Filme gezeigt. In beiden Versuchsreihen kann ein Einfluss des jeweiligen Dotierungsmittels beobachtet werden. Während mit Graphitoxid eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes und damit eine Verschlechterung der Leitfähigkeit um 170% zu beobachten ist, wird durch die zusätzliche Polymerschicht die elektrische Leitfähigkeit der Filme um 23% gesteigert. Die Dotierung mit Graphitoxid ist aufgrund der hohen Anzahl elektronenziehender Gruppen als *p*-Typ-Dotierung anzusehen. Durch die Kombination von *p*-Dotierung mit einem *n*-Typ-Halbleiter wird es zu einer Rekombination von Ladungsträgern kommen, welche dann nicht mehr für den Ladungstransport zur Verfügung stehen. Damit einhergehend ist eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit zu erwarten. Durch das freie Elektronenpaar der Pyridin-Funktionen im P4P ist eher von einer *n*-Dotierung auszugehen. Mit einem *n*-Typ-Halbleiter ist keine Rekombination von Ladungsträgern zu erwarten. Die Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit kann durch mehrere Effekte hervorgerufen werden. Zunächst ist eine positive Wechselwirkung von Polymer und MOF denkbar, wodurch die Ladungsträgerdichte im MOF erhöht und damit die Leitfähigkeit gesteigert wird. Da das Polymer auf den MOF-Film aufgebracht wurde, kann es prinzipiell auch als reine Deckschicht wirken, wodurch die MOF-Partikel besser zusammengehalten werden. Die Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit wäre demnach auf einen besseren Ladungstransport aufgrund besserer Partikelwechselwirkungen zurückzuführen. Eine genaue Differenzierung wurde an dieser

Stelle nicht durchgeführt. Dennoch ist aufgrund dieser Ergebnisse zu vermuten, dass der Cu_3hhtp_2 als *n*-Typ-Halbleiter einzuordnen ist und steht damit im direkten Gegensatz zu aktuellen Untersuchungen mittels UPS.^[119] Bei diesen Untersuchungen konnte eine Erhöhung des Fermi-Niveaus um 1.13 eV nach der Einlagerung von Ammoniak in das Porensystem beobachtet werden und wird durch eine *n*-Dotierung eines *p*-Typ-Halbleiters erklärt.

Tabelle 5.3: Elektrische Widerstände dünner Filme vor und nach der Dotierung mit GO und P4P.

Dotierungsmittel	Dicke MOF-Film	R_{Referenz}	$R_{\text{Dotierung}}$	ΔR
	nm	kOhm \square^{-1}	kOhm \square^{-1}	%
Graphitoxid	290	974	2629	+ 170
Polyvinylpyridin	235	1111	851	- 23

Da die zusätzliche Polymerschicht gleichzeitig auch eine Fixierung der MOF-Partikel auf dem Substrat bewirkt, wurden Messungen des elektrischen Widerstandes einer beschichteten PC-Folie bei gleichzeitiger Biegung des Substrates durchgeführt. Zum Vergleich dienen zwei analog beschichtete Folien ohne die zusätzliche Polymerdeckschicht. Die Änderungen der elektrischen Widerstände sind in Abbildung 5.67 gegen den Biegewinkel der Folie aufgetragen. Die undotierten Filme zeigen bei diesen Versuchen deutliche Reaktionen auf die mechanische Behandlung des Substrates. Auffällig ist, dass die Widerstandsänderungen zu einem gewissen Anteil reversibel sind. Allerdings wird auch bei geringen Winkeln der Film soweit geschädigt, dass der Ausgangswert nicht mehr erreicht werden kann (blau). Bei starker Deformation (rot) von über 90° ist zudem eine Widerstandsänderung von etwa 120% zu verzeichnen. Durch das Zurückbiegen der Folie kann dieser Effekt zwar zum Teil wieder neutralisiert werden. Allerdings ist auch in neutraler Position der Widerstand um etwa 70% höher als vor dieser Behandlung. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf einen verschlechterten Partikel-Partikel-Kontakt zurückzuführen. Durch die starke Biegung sind die Partikel nicht mehr optimal angeordnet, sodass der in dem Film nach dieser Behandlung deutlich verschlechtert ist. Beim Durchbiegen der Folie zu negativen Winkeln zeigt sich weiter eine Verbesserung des elektrischen Widerstandes. Das ist wahrscheinlich auf das Zusammendrücken der Partikel innerhalb des Films zurückzuführen, wodurch ein besserer Partikel-Partikel-Kontakt gegeben ist und der Ladungstransport verbessert werden kann. Beim Zurückkehren in die Neutralposition ist die Differenz zum Widerstand vor dieser Behandlung wesentlich weniger stark ausgeprägt. Das Biegen der Folie in diese Richtung führt dementsprechend nur zu einer geringen Schädigung des Films. Im Gegensatz zu diesen Betrachtungen ist bei den mit P4P-dotierten Filmen die

Änderung des Widerstandes fast gar nicht zu beobachten. Auch nach einer hohen Deformation des Films von etwa 50° ist nur eine geringe Änderung des Widerstandes zu beobachten. Beim Zurückkehren in die Neutralposition ist außerdem der ursprüngliche Messwert wieder zu erhalten, sodass in diesem Fall von einer guten Reversibilität ausgegangen werden kann. Demnach ist es, neben der Dotierung des Cu_3hhtp_2 , mit Hilfe des Polymers P4P auch möglich, in gewissen Grenzen, eine Fixierung der Partikel innerhalb der Filme zu realisieren.

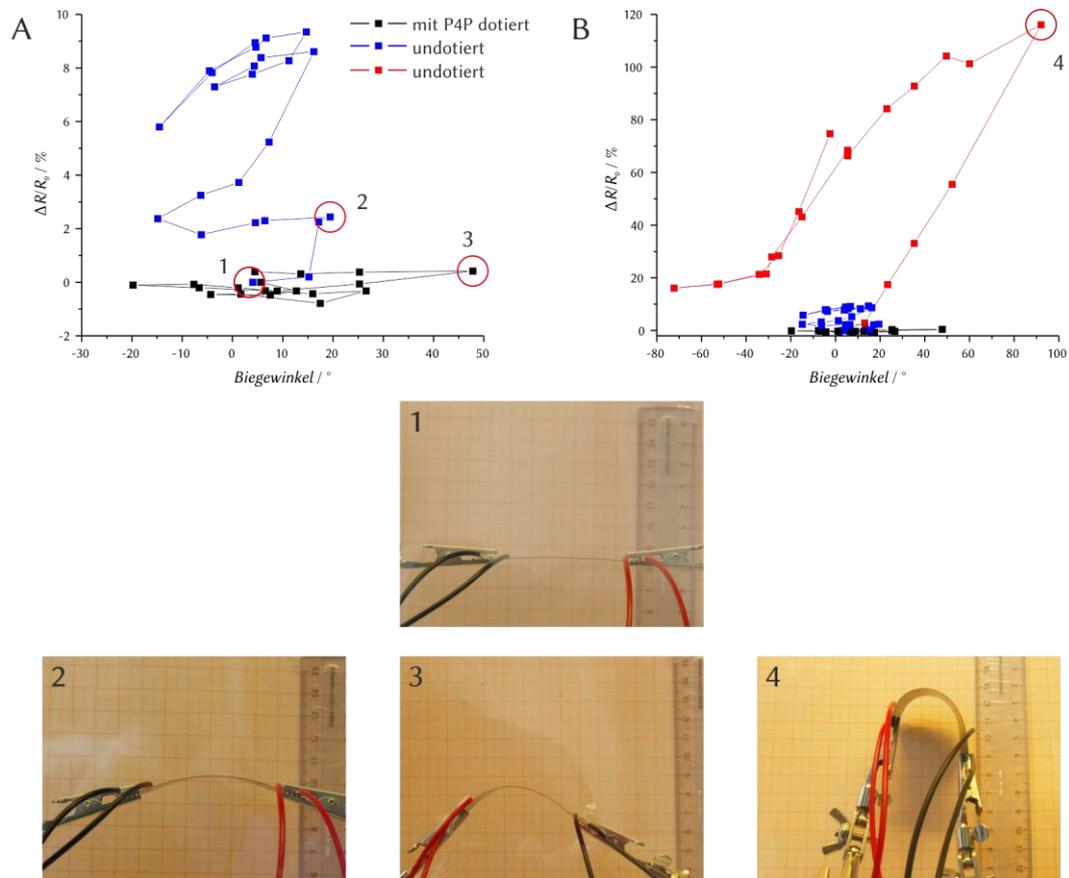


Abbildung 5.67: Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit von flexiblen Cu_3hhtp_2 -Filmen durch Biegen der PC-Folie. Die blauen und roten Messwerte stammen von Cu_3hhtp_2 -Filmen, die ohne weitere Behandlung verwendet wurden. Die schwarzen Messwerte wurden von einem Film erhalten, der durch eine zusätzliche P4P-Deckschicht dotiert wurde. Außerdem sind die Digitalfotos der Folien charakteristischer Biegepositionen gezeigt.

MOF-Kondensatoren

Die mittels Sprühbeschichtung nach Abbildung 4.3 hergestellten vollständig porösen MOF-Kondensatoren sind in Abbildung 5.68 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass die erzielten Beschichtungen scharfe Abgrenzungen zeigen und eine Strukturierung in Kombination mit einem heterogenen Aufbau mehrerer aufeinanderfolgender MOF-Schichten problemlos möglich sind. Dabei ist auch die Abscheidung der beiden Zr-MOFs (Zr-fum-MOF und UiO-66-NH_2) mit

vergleichbaren Beschichtungsparametern in ähnlicher Qualität möglich, sodass die hier verwendete Methode auch auf viele andere MOFs übertragbar sein sollte. Voraussetzung hierfür sind lediglich ausreichend kleine Partikel, sodass eine homogene Dispersion erhalten werden kann und die Partikel die Düsen des Systems nicht verstopfen. Ebenso ist zu beobachten, dass die Haftung der oberen Cu_3hhtp_2 -Schicht auf den vergleichsweise rauen Zr-MOF-Schichten zu keiner makroskopischen Verschlechterung der Beschichtungen führt.

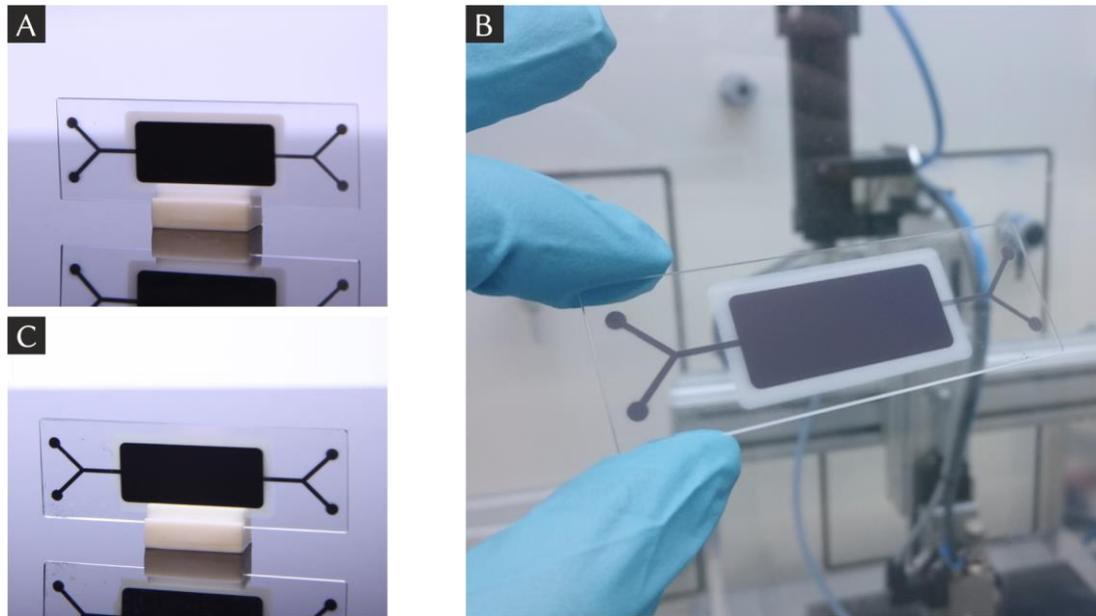


Abbildung 5.68: Vollständig poröse MOF-Kondensatoren mittels automatischer Sprühbeschichtung. Als Separatorschicht wurden Nanopartikel des A-B) *Zr-fum*-MOFs und des C) UiO-66-NH₂ verwendet.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 5.69 zeigen, dass die Oberfläche der Cu_3hhtp_2 -Deckschicht eine vergleichbare Qualität aufweist, wie entsprechende Filme auf den zuvor beschriebenen Substraten. Die Primärpartikel sind auch auf der rauen Zr-MOF-Oberfläche parallel zum Substrat ausgerichtet, sodass die Abscheidung des Cu_3hhtp_2 auch auf diese Oberflächen übertragen werden konnte. Allerdings sind zum Teil Risse in dieser Schicht zu erkennen. Ähnliche Effekte konnten vereinzelt bei sehr dicken Filmen auch auf Glas und Polycarbonat beobachtet werden. Durch die Reduktion der jeweiligen Filmdicken ist die Rissbildung möglicherweise zu minimieren. Auch kann an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden, dass die erhöhte Anzahl an Reinigungsschritten zu Inhomogenitäten der einzelnen Filme führt. In den Querschnittsaufnahmen ist außerdem zu erkennen, dass sich die obere Cu_3hhtp_2 -Schicht von der Separatorschicht des *Zr-fum*-MOFs ablöst und demnach eine schlechtere Haftung der Deckschicht vorliegt als bei dem analogen Film auf dem Glassubstrat. Aufgrund der Ergebnisse des vorherigen Abschnittes zur Dotierung der Cu_3hhtp_2 -Filme mit P4P ist

möglicherweise eine Fixierung der drei MOF-Schichten auf dem Glassubstrat zu realisieren. Eine entsprechende Beschichtung wurde allerdings nicht im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

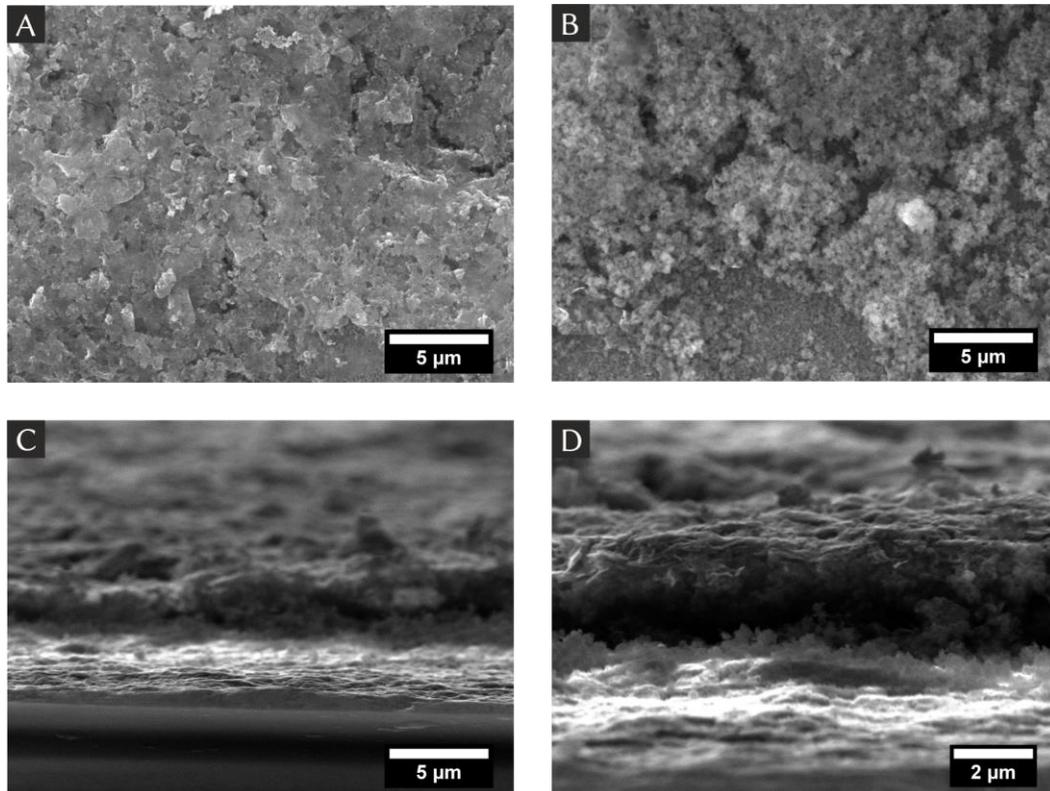


Abbildung 5.69: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Kondensators mit *Zr-fum*-MOF-Nanopartikeln als Separator. Es sind (A) die Oberfläche der Cu_3hhtp_2 -Deckschicht sowie (B) die Oberfläche der Separatorschicht im Randbereich der beschichteten Fläche gezeigt. Die Querschnittsaufnahmen (C-D) des Kondensators zeigen die drei unterschiedlichen MOF-Schichten.

5.3.7 Sensorikuntersuchungen

Für die Untersuchungen der MOF-Beschichtungen hinsichtlich des Einsatzes als Sensormaterial wurden die vollflächigen Beschichtungen auf $2 \times 2 \text{ cm}^2$ -Glasträgern und zugeschnittene PC-Folien verwendet. Die Messungen wurden unter qualitativen Gesichtspunkten im Aufbau von Abbildung 4.9 durchgeführt.

Dieser Aufbau ermöglicht eine prinzipielle Beurteilung und Unterscheidung der Beschichtungsmethoden für eine gewünschte Sensoranwendung. Zur Vorbereitung der Messungen wurden die Glasträger in einer Halterung, bestehend aus einem unbeschichteten Glasträger und Kupferelektroden, fixiert. Die Kontaktierung von Elektroden und Beschichtung erfolgt vorsichtig mit Silberleitlack, was zu einer zusätzlichen Fixierung des Trägers führt. In Abbildung 5.70 sind die Sensormessungen der getesteten Proben gezeigt, wobei die Änderung des elektrischen

Widerstandes des Sensors gegen die Zeit aufgetragen ist. Generell ist zu erkennen, dass bei allen Proben eine schnelle Reaktion auf die Injektion des Analyten erfolgt. Die mit Hilfe der Tropfbeschichtung hergestellten Proben zeigen allerdings ein deutlich schlechteres Signal und sind damit als weniger sensitiv anzusehen. Zusätzlich ist die Regeneration deutlich langsamer und der Prozess scheint zum Teil nicht vollständig reversibel zu sein. Die mit Hilfe von Polymerzusätzen hergestellten Beschichtungen zeigen zwar eine etwas bessere Regeneration, sind aber generell nicht sehr sensitiv. Im Gegensatz dazu sind die mit Hilfe der Sprühbeschichtung hergestellten Proben sowohl in Hinblick auf die Sensitivität als auch der Regenerationszeit als auch der Sensitivität deutlich besser. Es ist eine Widerstandsänderung von über 125% zu beobachten bei einer guten Regenerationszeit von etwa 20 Minuten. Der Vorgang scheint außerdem reversibel zu sein, da eine mehrfache Injektion des Methanols zu einem vergleichbaren Signal führt. Die Unterschiede in den Widerstandsänderungen sind wahrscheinlich auf die manuelle und damit vergleichsweise ungenaue Dosierung des Analyten zurückzuführen.

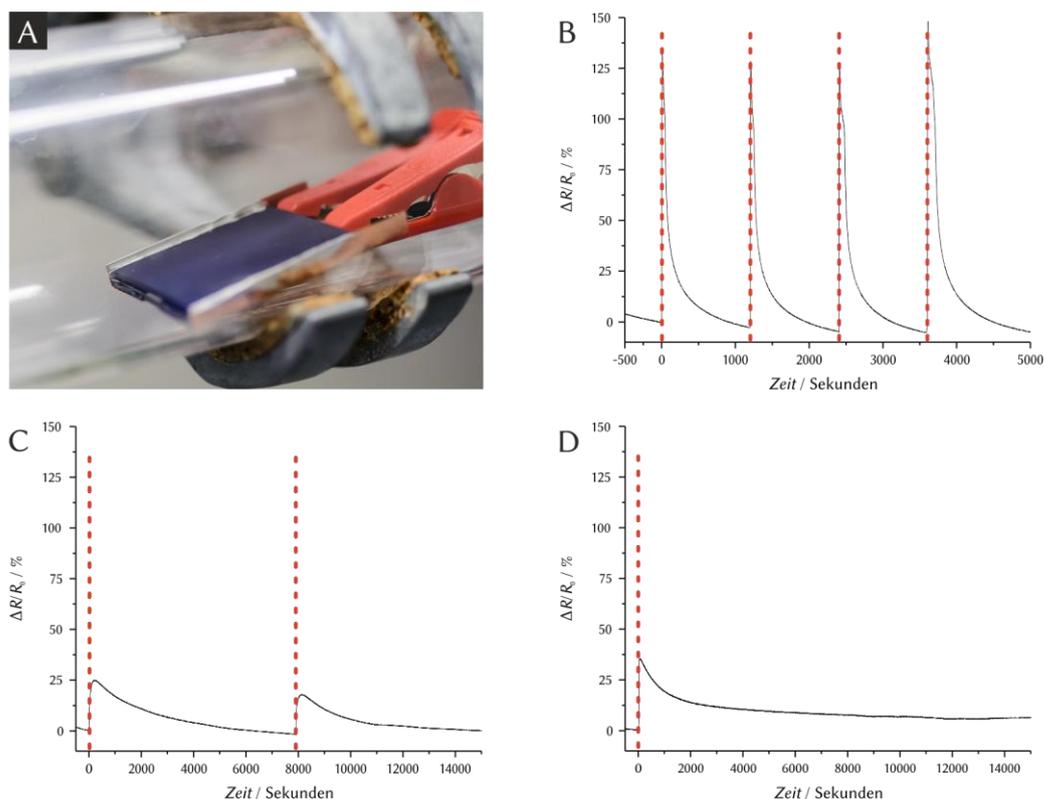


Abbildung 5.70: A) Digitalfotografie eines Cu_3hhtp_2 -Films auf Glassubstrat im verwendeten Messaufbau. Die Kontaktierung des Substrates erfolgte mit Hilfe von Silberleitlack. B) Messsignal eines mittels manueller Sprühbeschichtung hergestellten Films ohne den Zusatz eines Additivs. C) Messsignal eines mittels Tropfbeschichtung hergestellten Films unter der Verwendung von Ethanol. D) Messsignal eines mittels Tropfbeschichtung hergestellten Films unter der Verwendung von PVP. Die Zeitpunkte der Injektion von $20 \mu\text{L}$ Methanol sind jeweils mit rot gestrichelten Linien markiert.

Die Verwendung von PC-Folien ermöglicht eine nicht-planare Sensoroberfläche, wodurch z.B. die innere Oberfläche eines Rohres innerhalb eines Prozesses mit einem solchen Sensor ausgestattet werden könnte. Auf diese Weise wäre der Fluss des Prozessmediums nicht durch einen direkt im Strom befindlichen Gegenstand gestört, wodurch möglicherweise ein realistischeres Signal detektiert werden kann. Dazu wurde eine mit Span[®] 80 als Additiv und 100 Sprühdurchgängen beschichteten PC-Folien in dem Aufbau so eingebracht, dass sich die gebogene Folie möglichst der Wandung des Glasrohres anpasst. Dieses ist in Abbildung 5.71 zusammen mit der zugehörigen Messung gezeigt. Auch diese Probe zeigt eine sofortige Reaktion auf den Analyten. Allerdings ist die Sensitivität geringer als bei den zuvor gezeigten Vergleichsproben bei gleichbleibend guter Regeneration des Messsignals. Das vergleichsweise starke Signalrauschen kann wahrscheinlich durch eine optimierte Kontaktierung der Probe verbessert werden. Dennoch bleibt festzuhalten, dass auch der auf Folie abgeschiedene Film für den Einsatz als Sensormaterial geeignet ist.

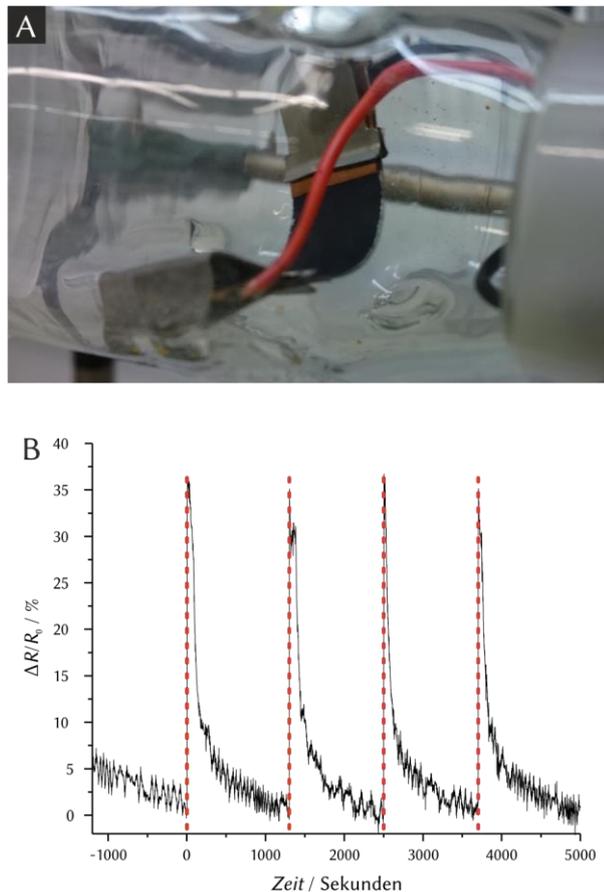


Abbildung 5.71: A) Digitalfotografie eines Cu_3hhtp_2 -Films auf einer gebogenen PC-Folie im verwendeten Messaufbau. Die Kontaktierung des Substrates erfolgte mit Hilfe von Silberleitlack. B) Messsignal eines mittels automatischer Sprühbeschichtung hergestellten Films unter Verwendung von Span[®] 80. Die Zeitpunkte der Injektion von 20 μL Methanol sind jeweils mit rot gestrichelten Linien markiert.

Die zuvor beschichteten Interdigitalelektroden waren ursprünglich für quantitative Sensorikmessungen im Arbeitskreis von Prof. Zimmermann am Institut für Elektrotechnik und Messtechnik der Leibniz Universität gedacht. Diese waren allerdings leider nicht im Rahmen dieser Arbeit realisierbar, sodass eine tiefere Analytik der vorliegenden Mechanismen an dieser Stelle nicht vorgenommen werden kann. Auch wenn die bis zu diesem Zeitpunkt untersuchten Tabletten und Filme auf verschiedene Analyten unterschiedlich reagieren, ist aufgrund des rein qualitativen Aufbaus keine explizite Aussage über die Ursache des beobachteten Effektes möglich. Dennoch kann aufgrund der vorangegangenen Untersuchungen gesagt werden, dass die Änderung des elektrischen Widerstands eines Cu_3hhtp_2 -Films von vielen Faktoren abhängig ist. Bei der Physisorption eines Analyten sind prinzipiell eine Änderung der Temperatur, ein Quellen des Films aufgrund der Adsorption von Analytmolekülen aber auch eine Interaktion des Analyten mit der elektronischen Struktur des Cu_3hhtp_2 denkbar. Ebenso kann der Druck im System zu einem veränderten Partikel-Partikel-Kontakt führen und so ein Messsignal hervorrufen. Allerdings scheint der Cu_3hhtp_2 ausschließlich auf polare Analyten zu reagieren, da bei Testreaktion mit unpolarem Chloroform und Dichlormethan keine Änderung des Widerstandes zu beobachten war. Ansonsten ist der Cu_3hhtp_2 -MOF eher als unspezifisches Sensormaterial anzusehen, da bei sehr vielen Analyten ähnliche Effekte beobachtet werden können. Neben quantitativen Messungen des Sensoreffektes ist demnach auch eine Erhöhung der Spezifität des Effektes von Interesse und kann möglicherweise durch eine zusätzliche Deckschicht bzw. eine Membran realisiert werden. Auch die Anbringung funktioneller Gruppen an den Liganden, die selektivitätserhöhend wirken, ist denkbar.

5.3.8 Vergleich der Beschichtungsmethoden

Im Vergleich der Methoden hat sich besonders die Sprühbeschichtung und speziell die automatisierte Variante mit dem Zusatz des Tensids Span® 80 als sehr leistungsfähige Methode gezeigt. Besonders die günstige Orientierung der Partikel in diesen Filmen ist sehr positiv für die Zugänglichkeit des Porensystems innerhalb der Partikel. Diese konnte mit den qualitativen Sensorik-Messungen von Methanol durch eine sehr hohe Sensivität sowie eine schnelle Regeneration des Messsignals auch nachgewiesen werden. Die elektrischen Leitfähigkeiten dieser Filme gehören mit bis zu 0.035 S cm^{-1} zu den höchsten Werten, die für dieses Material berichtet werden konnten und sind vergleichbar mit den mittels Layer-by-Layer-Verfahren hergestellten Filmen.^[119] Übertroffen wird die Leitfähigkeit naturgemäß durch die elektrische Leitfähigkeit von 0.2 S cm^{-1} eines Einkristalls.^[45] Durch die Dotierung des Materials mit Polyvinylpyridin konnte die Leitfähigkeit sogar auf 0.05 S cm^{-1} weiter gesteigert werden. Da die *p*-Dotierung mit Graphitoxid zu einer deutlichen Reduktion der Leitfähigkeit führt, kann anhand dieser Untersuchungen davon ausgegangen werden, dass es sich beim Cu_3hhtp_2 um einen *n*-Typ-Halbleiter handelt, dessen fundamentale Bandlücke durch temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen auf 0.30 eV abgeschätzt werden kann.

Mit dem vorliegenden Verfahren ist es außerdem möglich sehr homogene Beschichtungen auf den verschiedenen Oberflächen zu erhalten ohne die Parameter verändern zu müssen. Dabei sind sowohl vollflächige Beschichtungen als auch eine Strukturierung durch die Verwendung von Sprühschablonen möglich. In dieser Arbeit konnten große PC-Substrate (DIN A4) mit Hilfe dieser Methode bei gleichbleibender Qualität über die gesamte Fläche reproduzierbar hergestellt werden. Eine weitere Skalierung sollte ohne weitere Probleme möglich und einzig von der Dimension des verwendeten Sprühsystems abhängig sein. Gleichzeitig ist auch das Abscheiden kleiner Strukturen in einer Größenordnung von etwa 1 mm bei gleichen Parametern möglich. Neben den Dotierungsversuchen sind auch mehrlagige Heterostrukturen realisierbar, wofür in dieser Arbeit in explorativen Versuchreihen Zr-MOFs verwendet wurden.

Die weiteren getesteten Methoden sind hinsichtlich dieser Flexibilität wesentlich eingeschränkter. Besonders die Schleuderbeschichtung ist auf planare Oberflächen limitiert und nicht beliebig skalierbar. Außerdem scheint bei den gewählten Parametern kein guter Kontakt zwischen den Partikeln vorhanden zu sein, da eine elektrische Leitfähigkeit nur bedingt gegeben war. Ebenso konnten durch die Tauchbeschichtung nicht annähernd Filme mit vergleichbarer Qualität erhalten werden. Zusätzlich bestehen diese hauptsächlich aus Stäbchenpartikeln, die für die Anwendung in der Sensorik nicht bevorzugt sind. Allerdings konnte die elektrische

Leitfähigkeit dieser Filme im Vergleich zu ähnlichen Filmen^[120] aus der Literatur um eine Größenordnung auf bis zu $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ gesteigert werden. Die mittels Tropfbeschichtung erhaltenen Beschichtungen sind mit bis zu $4.3 \mu\text{m}$ Schichtdicke die dicksten in dieser Arbeit untersuchten Filme. Hier konnte eine sehr gute Orientierung der Primärpartikel beobachtet werden. Außerdem sind die elektrischen Leitfähigkeiten mit bis zu 0.075 S cm^{-1} sehr hoch und übertreffen zum Teil die mittels automatisierter Sprühbeschichtung hergestellten Filme. Allerdings ist die mechanische Stabilität aufgrund der hohen Schichtdicke eher schlecht und konnte durch Anpassung der Parameter nicht verbessert werden. Außerdem zeigen diese Filme reproduzierbar schlechtere Sensor-Eigenschaften wie Sensitivität und Regeneration nach der Exposition von Analyten.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die elektrische Leitfähigkeit ausgewählter Koordinationsverbindungen näher untersucht. Hierbei wurden sowohl lineare Koordinationspolymere als auch zweidimensionale Graphen-analoge Metall-Organische Gerüstverbindungen synthetisiert und charakterisiert. Besonders die Arbeiten im Bereich der zweidimensionalen MOFs haben zu sehr vielversprechenden Ergebnissen hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit, Verarbeitbarkeit und Sensorik geführt, sodass neue Möglichkeiten für die Verwendung von MOFs eröffnet wurden.

Bezüglich der linearen Koordinationsverbindungen lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Porphyrin-basierten LCPs nicht zu einem leitfähigen Material geführt haben. Die erhaltenen Kristalle eines echten Koordinationspolymers waren für Leitfähigkeitsmessungen am Einkristall zu klein und sind nur als eine Nebenphase aufgetreten. Ebenso war die phasenreine Synthese des Materials als Pulver nicht erfolgreich, weshalb keine Aussage über den Ladungstransport innerhalb dieser Materialien getroffen werden kann. Im Gegensatz dazu konnten die Silber-basierten LCPs in Form von gepressten Pulverproben charakterisiert werden. Hierbei wurden sowohl die Materialien mit und ohne Kronenether als Ringligand phasenrein hergestellt. Ebenso konnten die jeweiligen Materialien sowohl mit dem Tetrafluoroborat- als auch mit dem Perchlorat-Anion synthetisiert werden. Im Laufe der Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Kronenether-basierten Verbindungen $[\text{Ag}(18\text{K}6)\text{bipy}]\text{BF}_4$ und $[\text{Ag}(18\text{K}6)\text{bipy}]\text{ClO}_4$ wesentlich schlechtere elektrische Leitfähigkeiten im gesamten Frequenzbereich aufweisen als $[\text{Agbipy}]\text{BF}_4$ und $[\text{Agbipy}]\text{ClO}_4$. Dieses ist besonders interessant, da letztere Verbindungen druckinduzierte strukturelle Veränderungen durchlaufen, während die Kristallstrukturen der Kronenether-basierten Materialien auch bei einem Gewicht von 10 Tonnen (ca. 19.5 kbar) nicht beeinflusst wurden. Die elektrischen Leitfähigkeiten von $[\text{Agbipy}]\text{BF}_4$, $[\text{Agbipy}]\text{ClO}_4$ (Plateau jeweils bei etwa $2 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) und $[\text{Ag}(18\text{K}6)\text{bipy}]\text{ClO}_4$ (Plateau bei $1 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) übertreffen einige bekannte Koordinationsverbindungen wie das $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ ^[58] und das $\text{Mn}_2(\text{dsbdc})$ ^[94]. Auch die Porphyrin-basierten linearen Koordinationspolymere mit Eisen, Ruthenium und Osmium als Zentralatom weisen erst nach einer Dotierung höhere Leitfähigkeiten auf.^[87] Die hier betrachteten Materialien der LCPs sind alle als vollständig unporös einzuordnen, weshalb diese nicht für mögliche Sensoranwendungen in Betracht gezogen wurden.

Im Gegensatz dazu hat sich der zweidimensionale Graphen-analoge Cu_3hhtp_2 -MOF als sehr vielversprechendes Material mit vielen nutzbaren Eigenschaften herausgestellt. Zunächst konnte die in der Literatur beschriebene Synthese von Yaghi und Mitarbeitern^[45] unter gewissen Randbedingungen auf größere Ausbeuten skaliert werden. Außerdem waren durch eine weitere Anpassung der Syntheseparameter sowohl eine drastische Steigerung der Produktausbeute als auch die Änderung der Partikelmorphologie von Nanostäbchen zu sehr dünnen Plättchenpartikeln mit einer Dicke von unter 10 nm möglich. Gleichzeitig haben diese Partikel entlang der beiden anderen Achsen eine Ausdehnung von einigen Mikrometern. Durch ein nicht weiter steuerbares schnelles Kristallwachstum entlang der kristallografischen *a*- und *b*-Richtungen ist die Partikelform dieser Plättchen vergleichsweise irregulär, sodass die hexagonale Kristallstruktur nicht direkt anhand der Partikelmorphologie ausgemacht werden kann. Unter Berücksichtigung des experimentell ermittelten Schichtabstandes von 0.316 Å kann bei dieser Schichtdicke von etwa 30 gestapelten Cu_3hhtp_2 -Schichten ausgegangen werden. Gleichzeitig ist dieser Schichtabstand der geringste innerhalb der Gruppe der Graphen-analogen MOFs,^[101–103,119,120] welcher möglicherweise auf anziehende Metall-Metall-Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann. Mit Hilfe von TEM-Aufnahmen konnte zusätzlich die Orientierung des eindimensionalen Porensystems verifiziert werden, sodass von Poren mit 1.55 nm Durchmesser und etwa 10 nm Länge ausgegangen werden kann. Dieses Porensystem ist durch Wasser-Physisorptionsmessungen mit einer maximalen Aufnahmekapazität von über 40 Gew.% als hydrophil zu charakterisieren. Anhand von Argon-Physisorptionsmessungen konnten ein zugängliches Porenvolumen von $0.40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und eine BET-Oberfläche von $661 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ermittelt werden. Dieser Wert wird innerhalb der Graphen-analogen MOFs nur durch die $766 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ des Ni_3hitp_2 ^[26] überboten. Die thermische Stabilität des Cu_3hhtp_2 ist bis etwa 60 °C gegeben. Bis zu dieser Temperatur ist weder eine Abnahme der Kristallinität noch der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten. Die Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit des Cu_3hhtp_2 hatte einen sehr hohen Anteil dieser Arbeit und wurde mit verschiedenen Methoden durchgeführt. Dabei wurden gepresste Tabletten mit der 2-Kontakt-Methode an der Laborluft sowie mit der van der Pauw-Methode in einer mit Argon gefüllten Glovebox charakterisiert. Mit $0.045 \pm 0.010 \text{ S cm}^{-1}$ konnte die höchste berichtete elektrische Leitfähigkeit für ein polykristallines Material des Cu_3hhtp_2 -MOFs erhalten werden. Zur besseren Einordnung der in dieser Arbeit erzielten Werte ist in Abbildung 6.1 eine aktualisierte Gegenüberstellung (vergleiche Abbildung 2.11) der elektrischen Leitfähigkeiten zu der Porosität des jeweiligen Materials gezeigt. Hierbei wird deutlich, dass der Cu_3hhtp_2 sehr gute Eigenschaften in beiden Bereichen aufweist und einzig vom Ni_3hitp_2 übertroffen wird. Alle weiteren Verbindungen sind entweder deutlich weniger porös bei erhöhter elektrischer

Leitfähigkeit oder sind nahezu isolierend bei gleichzeitig hoher Porosität. Dennoch ist nicht auszuschließen, dass die in dieser Arbeit erzielten Werte durch Anpassung der Synthese- sowie Beschichtungsparameter noch weiter gesteigert werden können. Generell konnte gezeigt werden, dass durch die Variation der Syntheseparameter ein deutlicher Gewinn bezüglich der BET-Oberfläche sowie der elektrischen Leitfähigkeit erzielt werden kann, sodass der Cu_3hhtp_2 -MOF einen sehr guten Kompromiss aus beiden Eigenschaften liefern kann.

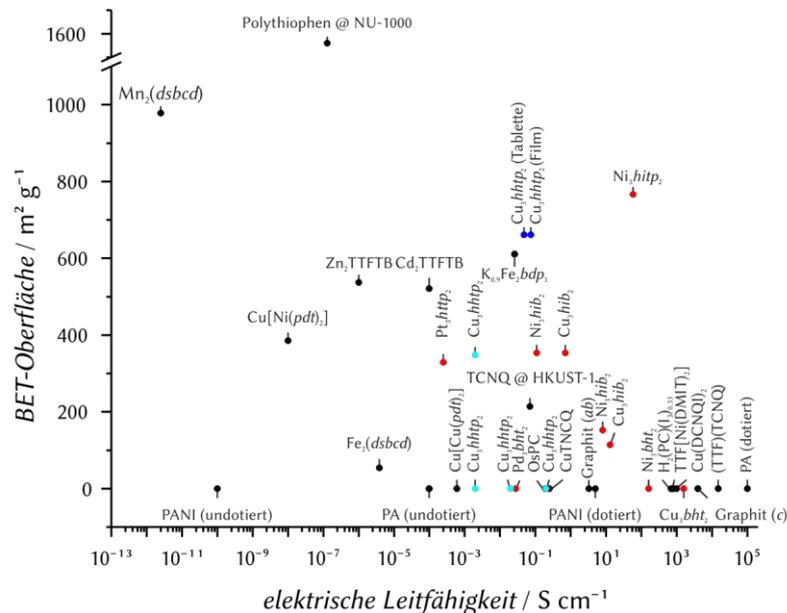


Abbildung 6.1: Aktualisierte Gegenüberstellung der berichteten BET-Oberfläche gegen die elektrische Leitfähigkeit (Raumtemperatur) von leitfähigen (Koordinations-)Polymeren. Die Graphen-analogen 2D MOFs sind rot markiert. Die berichteten Werte des Cu_3hhtp_2 -MOFs sind hellblau markiert. Die Messwerte aus dieser Arbeit sind dunkelblau markiert.

Im Hinblick auf mögliche Anwendungen des Cu_3hhtp_2 MOFs im Bereich der Sensorik sowie der Verwendung in weiteren elektronischen Systemen, wurden zunächst diverse Beschichtungsmethoden getestet. Hierbei hat sich die Sprühbeschichtung mit einem automatischen Beschichtungssystem unter Verwendung des Tensids Span® 80 als sehr leistungsfähige und gleichzeitig vielseitig einsetzbare Methode gezeigt. Auf diese Weise war sowohl die Beschichtung von kleinen Glassubstraten bis hin zu DIN A4 großen Polycarbonat-Folien möglich. Ebenso konnte der MOF auch ohne weitere Änderungen der Beschichtungsparameter auf unebenen Interdigitalelektroden, sehr glatten mit Gold beschichteten Siliciumwafern und ITO- sowie FTO-beschichteten Glaträgern homogen abgeschieden werden, wobei die Einstellung der Schichtdicke in einem Bereich zwischen wenigen 100 Nanometern bis zu 3 Mikrometern möglich war. Aber auch eine Strukturierung der Cu_3hhtp_2 -Filme ist mit Hilfe von verschiedenen Masken problemlos auch auf größeren Flächen möglich, sodass prinzipiell elektronische Bauteile in diversen Formen und Größen mit diesem Material hergestellt werden können. In diesem Zusammenhang war auch die

prinzipielle Realisierung eines mehrschichtigen, vollständig aus MOFs bestehenden und durchgängig porösen Kondensators möglich. Eine reale Testung des MOFs als mikroporöses Elektrodenmaterial in Kondensatoren oder Batterien konnte in dieser Arbeit allerdings nicht erfolgen. In diesem Zusammenhang ist auch die Verwendung als katalytisch aktives Elektrodenmaterial in der HER^[105,129,130] sowie der ORR^[131,132] denkbar und sollte bei weitergehenden Untersuchungen berücksichtigt werden.

Die Abscheidung des Cu_3hhtp_2 -MOFs auf den genannten Substraten erfolgte mit einer sehr günstigen Orientierung der Nanoplättchen, sodass diese nahezu plan auf dem jeweiligen Substrat aufliegen. Damit verbunden ist ein schneller Ladungstransport und eine sehr gute Zugänglichkeit des vorhandenen Porensystems aufgrund der Porenöffnungen an der Oberfläche der MOF-Filme. Diese konnte in qualitativen sensorischen Messungen durch eine sehr schnelle Reaktion und anschließender Regeneration gezeigt werden, wobei Methanol als repräsentativer Analyt verwendet wurde. Eine Quantifizierung des Messsignals mit einer exakten Dosierung des Analyten konnte innerhalb dieser Arbeit leider nicht realisiert werden. Diese wäre aber für eine tiefergehende Untersuchung des Absorptions- und Desorptions-Vorganges und der damit verbundenen Generierung des Messsignals unabdingbar. Dennoch konnte dank dieser sehr homogenen MOF-Filme die weitere Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften des Cu_3hhtp_2 -MOFs vorangetrieben werden. XPS-Messungen konnten zeigen, dass in diesem Material ausschließlich Kupfer in der Oxidationsstufe +2 und damit in d^9 -Konfiguration vorliegt. Aufgrund der ideal quadratisch-planaren Koordinationssphäre ist ein ungepaartes Elektron im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital zu vermuten. Gleichzeitig ist bei einem elektrisch neutral geladenen Netzwerk davon auszugehen, dass der Linker dieses MOFs dreifach negativ geladen ist. Daraus resultiert wiederum ein Zustand, in dem die äußerden Phenylringe jeweils als Semichinon vorliegen und dadurch der Linker ein freies Radikal trägt, was neben dem freien Elektronenpaar des Kupfer-Kations für den Ladungstransport innerhalb des Materials verantwortlich sein sollte. Anhand von temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen konnte außerdem eine fundamentale Bandlücke von 0.30 eV für den Cu_3hhtp_2 abgeschätzt werden. Dieser Wert ist vergleichsweise gering, weshalb eine typisches Halbleiterverhalten in I - V -Kennlinien der gepressten Tabletten nicht beobachtet werden konnte. Zusätzlich ist dieser Wert deutlich geringer als bisher publizierte Werte von per Layer-by-Layer-Verfahren hergestellten dünnen Filmen des gleichen MOFs.^[119] Die elektrischen Leitfähigkeiten der in dieser Arbeit hergestellten Filme sind mit 0.035 S cm^{-1} ebenfalls höher als bisher publizierte Werte^[119,120] und werden nur von Messungen an Einkristallen^[45] übertroffen. Des Weiteren ermöglichte die Dotierung des Materials mit Graphitoxid und Polyvinylpyridin die weitergehende Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften des Cu_3hhtp_2 -MOFs. Hierbei

fürte die Dotierung mit Graphitoxid, welches aufgrund der vielen elektronenziehenden funktionellen Gruppen als *p*-Dotierungsmittel dienen sollte, zu einer drastischen Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit. Im Gegensatz dazu konnte mit Hilfe des Polymers P4P, welches aufgrund der Pyridin-Funktionen eher für eine *n*-Dotierung des MOFs sorgen sollte, die Leitfähigkeit um etwa 20% erhöht werden. Daher kann festgehalten werden, dass der Cu_3hhtp_2 als *n*-Typ-Halbleiter zu klassifizieren ist.

Generell konnte in dieser Arbeit sehr gut gezeigt werden, dass neben der Kombination aus Metall-Kation und Linker-Molekül auch die Synthesebedingungen sowie die resultierende Partikelmorphologie einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Cu_3hhtp_2 -MOFs haben. Durch die systematische Variation der Syntheseparameter konnte eine optimale Partikelmorphologie erhalten werden, die auch für Beschichtungen eine deutlich günstigere Packung der Partikel ermöglicht. Mit Hilfe der ermittelten Parameter für eine automatisierte Sprühbeschichtung in Kombination mit individuellen Masken konnten außerdem nahezu beliebig dimensionierte MOF-Filme hergestellt werden. Ebenso war die Übertragung der Sprüh-Parameter auf Dispersionen anderer nanopartikuläre MOFs möglich, wodurch auf diese Weise Heterostrukturen realisiert werden konnten, die ansonsten nur sehr schwer zugänglich wären.

7 Literaturverzeichnis

- [1] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276.
- [2] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8571.
- [3] C. H. Hendon, A. J. Rieth, M. D. Korzynski, M. Dincă, *ACS Cent. Sci.* **2017**, 3, 554.
- [4] S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 249.
- [5] V. Stavila, A. A. Talin, M. D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5994.
- [6] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1284.
- [7] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626.
- [8] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. a. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 3042.
- [9] A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T. C. Wang, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, 1, 15018.
- [10] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C.-Y. Su, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 6011.
- [11] A. Umemura, S. Diring, S. Furukawa, H. Uehara, T. Tsuruoka, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15506.
- [12] S. Diring, S. Furukawa, Y. Takashima, T. Tsuruoka, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4531.
- [13] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6643.
- [14] G. Zahn, H. A. Schulze, J. Lippke, S. König, U. Sazama, M. Fröba, P. Behrens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, 203, 186.
- [15] A. Schaate, S. Dühnen, G. Platz, S. Lilienthal, A. M. Schneider, P. Behrens, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 790.
- [16] M. E. Schweinefuß, S. Springer, I. A. Baburin, T. Hikov, K. Huber, S. Leoni, M. Wiebcke, *Dalt. Trans.* **2014**, 43, 3528.
- [17] S. Springer, I. A. Baburin, T. Heinemeyer, J. G. Schiffmann, L. van Wüllen, S. Leoni, M. Wiebcke, *CrystEngComm* **2016**, 18, 2477.
- [18] S. Springer, A. Satalov, J. Lippke, M. Wiebcke, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 216, 161.
- [19] N. Rangnekar, N. Mittal, B. Elyassi, J. Caro, M. Tsapatsis, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 7128.
- [20] A. Huang, H. Bux, F. Steinbach, J. Caro, *Angew. Chemie* **2010**, 122, 5078.
- [21] H. Bux, A. Feldhoff, J. Cravillon, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 2262.
- [22] 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**, 434, 430.
- [23] J. Liu, W. Zhou, J. Liu, I. Howard, G. Kilibarda, S. Schlabach, D. Coupry, M. Addicoat, S. Yoneda, Y. Tsutsui, T. Sakurai, S. Seki, Z. Wang, P. Lindemann, E. Redel, T. Heine, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7441.

- [24] L. Sun, M. G. Campbell, M. Dincă, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3566.
- [25] I. Stassen, N. Burtch, A. Talin, P. Falcaro, M. Allendorf, R. Ameloot, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3185.
- [26] L. Sun, B. Liao, D. Sheberla, D. Kraemer, J. Zhou, E. A. Stach, D. Zakharov, V. Stavila, A. A. Talin, Y. Ge, M. D. Allendorf, G. Chen, F. Léonard, M. Dincă, *Joule* **2017**, *1*, 168.
- [27] D. Sheberla, J. C. Bachman, J. S. Elias, C.-J. Sun, Y. Shao-Horn, M. Dincă, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 220.
- [28] M. G. Campbell, M. Dincă, *Sensors* **2017**, *17*, 1.
- [29] M. Álvaro, J. F. Cabeza, D. Fabuel, H. García, E. Guijarro, J. L. M. De Juan, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 26.
- [30] L.-M. Yang, P. Vajeeston, P. Ravindran, H. Fjellvåg, M. Tilset, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10283.
- [31] 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.
- [32] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581.
- [33] A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591.
- [34] H. Shirakawa, *Curr. Appl. Phys.* **2001**, *1*, 281.
- [35] G. Givaja, P. Amo-Ochoa, C. J. Gómez-García, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 115.
- [36] C. Chen, K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 293.
- [37] M. Bousseau, L. Valade, J. P. Legros, P. Cassoux, M. Garbauskas, L. V. Interrante, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1908.
- [38] M. J. Cohen, L. B. Coleman, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **1974**, *10*, 1298.
- [39] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1974**, *30*, 763.
- [40] L. L. Zhang, X. S. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2520.
- [41] P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 316.
- [42] 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.
- [43] F. Kempf, Koordinationspolymere des einwertigen Silbers, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2012**.
- [44] F. Kempf, Synthesestrategien Für die Darstellung linearer Koordinationspolymere und kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Syntheselösungen von Zr-MOFs, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, geplant **2018**.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 281.
- [49] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6774.
- [50] J. H. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- [51] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040.
- [52] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 974.
- [53] J. Liu, B. Lukose, O. Shekhah, H. K. Arslan, P. Weidler, H. Gliemann, S. Bräse, S. Grosjean, A. Godt, X. Feng, K. Müllen, I.-B. Magdau, T. Heine, C. Wöll, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 921.
- [54] H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gandara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O’Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Science* **2012**, *336*, 1018.
- [55] Z. Wang, J. Liu, H. K. Arslan, S. Grosjean, T. Hagendorn, H. Gliemann, S. Bra, C. Wo, *Langmuir* **2013**, *29*, 15958.
- [56] S. J. Garibay, Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7341.
- [57] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105.
- [58] Y. Kobayashi, B. Jacobs, M. D. Allendorf, J. R. Long, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4120.
- [59] C. Kittel, *Einführung in Die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, **2005**.
- [60] N. F. Mott, *Philos. Mag.* **1968**, *17*, 1259.
- [61] P. Stallinga, *Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices*, John Wiley & Sons Ltd., **2009**.
- [62] L. Smart, E. Moore, A. Martin, *Einführung in Die Festkörperchemie*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft MbH, Wiesbaden, **1997**.
- [63] P. Stallinga, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3356.
- [64] B. I. Shklovskii, A. L. Éfros, *Sov. Physics Uspekhi* **1975**, *18*, 845.
- [65] A. Aharony, Y. Zhang, M. P. Sarachik, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 3900.
- [66] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **1938**, *54*, 647.
- [67] I. Yavuz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 25819.
- [68] C. H. Hendon, D. Tiana, A. Walsh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13120.
- [69] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2006**.
- [70] A. A. Ramadan, R. D. Gould, A. Ashour, *Thin Solid Films* **1994**, *239*, 272.
- [71] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**,

- 95, 948.
- [72] J.-L. Bredas, *Mater. Horiz.* **2014**, 1, 17.
- [73] A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5687.
- [74] F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 670.
- [75] R. G. Kepler, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 3528.
- [76] J. P. Ferraris, T. F. Finnegan, *Solid State Commun.* **1976**, 18, 1169.
- [77] T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 857.
- [78] H. Dong, X. Fu, J. Liu, Z. Wang, W. Hu, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 6158.
- [79] T. C. Narayan, T. Miyakai, S. Seki, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12932.
- [80] 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.
- [81] R. L. Carroll, C. B. Gormanm, *Angew. Chemie* **2002**, 114, 4556.
- [82] J. Chen, *Science* **1999**, 286, 1550.
- [83] J. M. Tour, A. M. Rawlett, M. Kozaki, Y. Yao, R. C. Jagessar, S. M. Dirk, D. W. Price, M. A. Reed, C.-W. Zhou, J. Chen, W. Wang, I. Campbell, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5118.
- [84] M. Yamashita, Y. Wada, K. Toriumi, T. Mitani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 216, 207.
- [85] B. N. Diel, T. Inabe, N. K. Jaggi, J. W. Lyding, O. Schneider, M. Hanack, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, L. H. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3207.
- [86] J. P. Collman, J. T. McDevitt, C. R. Leidner, G. T. Yee, J. B. Torrance, W. A. Little, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4606.
- [87] J. P. Collman, J. T. McDevitt, G. T. Yee, C. R. Leidner, L. G. McCullough, W. A. Little, J. B. Torrance, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1986**, 83, 4581.
- [88] R. a Heintz, H. Zhao, X. Ouyang, G. Grandinetti, J. Cowen, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 144.
- [89] A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J. U. von Schütz, H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 740.
- [90] 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.
- [91] Y. Kobayashi, B. Jacobs, M. D. Allendorf, J. R. Long, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4120.
- [92] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1504.
- [93] W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15268.
- [94] L. Sun, T. Miyakai, S. Seki, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8185.
- [95] L. Sun, C. H. Hendon, M. A. Minier, A. Walsh, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 6164.
- [96] M. L. Aubrey, B. M. Wiers, S. C. Andrews, T. Sakurai, S. E. Reyes-lillo, S. M. Hamed, C. Yu, L. E. Darago, J. A. Mason, J. Baeg, F. Grandjean, G. J. Long, S.

- Seki, J. B. Neaton, P. Yang, J. R. Long, *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 625.
- [97] A. A. Talin, F. Léonard, *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 566.
- [98] 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* **2013**, *343*, 66.
- [99] H. Shiozawa, B. C. Bayer, H. Peterlik, J. C. Meyer, W. Lang, T. Pichler, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1.
- [100] T. C. Wang, I. Hod, C. O. Audu, N. A. Vermeulen, S. T. Nguyen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 12584.
- [101] 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.
- [102] M. G. Campbell, D. Sheberla, S. F. Liu, T. M. Swager, M. Dincă, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4349.
- [103] J. H. Dou, L. Sun, Y. Ge, W. Li, C. H. Hendon, J. Li, S. Gul, J. Yano, E. A. Stach, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13608.
- [104] N. Lahiri, N. Lotfizadeh, R. Tsuchikawa, V. V. Deshpande, J. Louie, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 19.
- [105] A. J. Clough, J. W. Yoo, M. H. Mecklenburg, S. C. Marinescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 118.
- [106] T. Kambe, R. Sakamoto, T. Kusamoto, T. Pal, N. Fukui, K. Hoshiko, T. Shimojima, Z. Wang, T. Hirahara, K. Ishizaka, S. Hasegawa, F. Liu, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14357.
- [107] X. Huang, P. Sheng, Z. Tu, F. Zhang, J. Wang, H. Geng, Y. Zou, C. Di, Y. Yi, Y. Sun, W. Xu, D. Zhu, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7408.
- [108] J. Cui, Z. Xu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3986.
- [109] T. Kambe, R. Sakamoto, K. Hoshiko, K. Takada, M. Miyachi, J. H. Ryu, S. Sasaki, J. Kim, K. Nakazato, M. Takata, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2462.
- [110] T. Pal, T. Kambe, T. Kusamoto, M. L. Foo, R. Matsuoka, R. Sakamoto, H. Nishihara, *Chempluschem* **2015**, *80*, 1255.
- [111] M. E. Foster, K. Sohlberg, C. D. Spataru, M. D. Allendorf, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15001.
- [112] C. S. Grange, A. J. H. M. Meijer, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 200.
- [113] X. Zhang, Z. Wang, M. Zhao, F. Liu, *Phys. Rev. B* **2016**, *93*, 165401.
- [114] D. Y. Tie, Z. Chen, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 55186.
- [115] M. Wu, Z. Wang, J. Liu, H. Fu, L. Sun, X. Liu, M. Pan, H. Weng, M. Dincă, L. Fu, J. Li, *2D Mater.* **2017**, 015015.
- [116] S. Chen, J. Dai, X. C. Zeng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5954.
- [117] D. Feng, T. Lei, M. R. Lukatskaya, J. Park, Z. Huang, M. Lee, L. Shaw, S. Chen, A. A. Yakovenko, A. Kulkarni, J. Xiao, K. Fredrickson, J. B. Tok, X. Zou, Y. Cui, Z. Bao, *Nat. Energy* **2018**, *3*, 30.
- [118] M. G. Campbell, S. F. Liu, T. M. Swager, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13780.

- [119] M.-S. Yao, X.-J. Lv, Z.-H. Fu, W.-H. Li, W.-H. Deng, G.-D. Wu, G. Xu, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *3*, 16510.
- [120] V. Rubio-Giménez, M. Galbiati, J. Castells-Gil, N. Almora-Barrios, J. Navarro-Sánchez, G. Escorcia-Ariza, M. Mattera, T. Arnold, J. Rawle, S. Tatay, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704291.
- [121] W. Zhou, C. Wöll, L. Heinke, *Materials* **2015**, *8*, 3767.
- [122] L. Heinke, M. Tu, S. Wannapaiboon, R. a. Fischer, C. Wöll, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *216*, 200.
- [123] D. Zacher, K. Yussenko, A. Bétard, S. Henke, M. Molon, T. Ladnorg, O. Shekhah, B. Schüpbach, T. de los Arcos, M. Krasnopolski, M. Meilikhov, J. Winter, A. Terfort, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chemistry* **2011**, *17*, 1448.
- [124] O. Shekhah, H. Wang, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *Angew. Chemie* **2009**, *121*, 5138.
- [125] H. Gliemann, C. Wöll, *Mater. Today* **2012**, *15*, 110.
- [126] V. Stavila, J. Volponi, A. M. Katzenmeyer, M. C. Dixon, M. D. Allendorf, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1531.
- [127] Z. Wang, J. Liu, B. Lukose, Z. Gu, P. G. Weidler, H. Gliemann, T. Heine, C. Wöll, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1526.
- [128] M. K. Smith, K. A. Mirica, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16759.
- [129] L. Wang, D. C. Tranca, J. Zhang, Y. Qi, S. Sfaelou, T. Zhang, R. Dong, X. Zhuang, Z. Zheng, G. Seifert, *Small* **2017**, *13*, 1.
- [130] R. Dong, M. Pfeffermann, H. Liang, Z. Zheng, X. Zhu, J. Zhang, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12058.
- [131] E. M. Miner, T. Fukushima, D. Sheberla, L. Sun, Y. Surendranath, M. Dincă, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10942.
- [132] E. M. Miner, S. Gul, N. D. Ricke, E. Pastor, J. Yano, V. K. Yachandra, T. Van Voorhis, M. Dincă, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7726.
- [133] H. Farahani, R. Wagiran, M. N. Hamidon, *Sensors* **2014**, *14*, 7881.
- [134] S. Capone, A. Forleo, L. Francioso, R. Rella, P. Siciliano, J. Spadavecchia, D. S. Presicce, A. M. Taurino, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2003**, *5*, 1335.
- [135] Z. Z. Lu, R. Zhang, Y. Z. Li, Z. J. Guo, H. G. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4172.
- [136] L. G. Beauvais, M. P. Shores, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2763.
- [137] C. Petit, T. J. Bandosz, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4027.
- [138] D. Feng, K. Wang, J. Su, T.-F. Liu, J. Park, Z. Wei, M. Bosch, A. Yakovenko, X. Zou, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *54*, 149.
- [139] 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.
- [140] H. Xu, J. Gao, X. Qian, J. Wang, H. He, Y. Cui, Y. Yang, Z. Wang, G. Qian, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 10900.
- [141] A. Lan, K. Li, H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M. Hong, J. Li, *Angew. Chemie* **2009**, *121*, 2370.

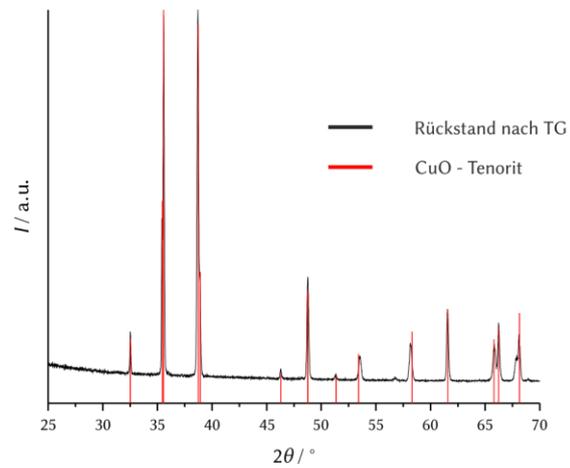
- [142] K. C. Stylianou, R. Heck, S. Y. Chong, J. Bacsa, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4119.
- [143] S. Pramanik, C. Zheng, X. Zhang, T. J. Emge, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4153.
- [144] Q. Tang, S. Liu, Y. Liu, J. Miao, S. Li, L. Zhang, Z. Shi, Z. Zheng, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2799.
- [145] Y. Takashima, V. M. Martínez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 168.
- [146] G. Lu, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832.
- [147] C. Yim, M. Lee, M. Yun, G.-H. Kim, K. T. Kim, S. Jeon, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 10674.
- [148] M. D. Allendorf, R. J. T. Houk, L. Andruszkiewicz, A. A. Talin, J. Pikarsky, A. Choudhury, K. Gall, P. Hesketh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14404.
- [149] J.-H. Lee, R. T. J. Houk, A. Robinson, J. A. Greathouse, S. M. Thornberg, M. D. Allendorf, P. J. Hesketh, *Proc. SPIE* **2010**, 7679, 767927.
- [150] E. Biemmi, A. Darga, N. Stock, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114*, 380.
- [151] R. Ameloot, L. Stappers, J. Fransaer, L. Alaerts, B. F. Sels, D. E. De Vos, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2580.
- [152] O. Zybaylo, O. Shekhah, H. Wang, M. Tafipolsky, R. Schmid, D. Johannsmann, C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8092.
- [153] B. Paschke, A. Wixforth, D. Denysenko, D. Volkmer, *ACS Sensors* **2017**, *2*, 740.
- [154] S. Achmann, G. Hagen, J. Kita, I. M. Malkowsky, C. Kiener, R. Moos, *Sensors* **2009**, *9*, 1574.
- [155] Z.-H. Zhang, F.-H. Duan, J.-Y. Tian, J.-Y. He, L.-Y. Yang, H. Zhao, S. Zhang, C.-S. Liu, L.-H. He, M. Chen, D.-M. Chen, M. Du, *ACS Sensors* **2017**, *2*, 982.
- [156] F. Su, S. Zhang, H. Ji, H. Zhao, J.-Y. Tian, C.-S. Liu, Z. Zhang, S. Fang, X. Zhu, M. Du, *ACS Sensors* **2017**, *2*, 998.
- [157] M. S. Hosseini, S. Zeinali, M. H. Sheikhi, *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, *230*, 9.
- [158] O. Yassine, O. Shekhah, A. H. Assen, Y. Belmabkhout, K. N. Salama, M. Eddaoudi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15879.
- [159] H. Liu, X. Li, L. Chen, X. Wang, H. Pan, X. Zhang, M. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 3846.
- [160] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- [161] C. E. Anderson, S. I. Vagin, W. Xia, H. Jin, B. Rieger, *Macromolecules* **2012**, *45*, 6840.
- [162] A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urtiaga, L. Lezama, M. I. Arriortua, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8074.
- [163] G. Zahn, P. Zerner, J. Lippke, F. L. Kempf, S. Lilienthal, C. A. Schröder, A. M. Schneider, P. Behrens, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 9198.
- [164] K. Menekse, Synthese und Charakterisierung von zweidimensionalen Metall-Organischen Gerüstverbindungen auf Basis des Hexahydroxotriphenylen-

- Linkers, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2016**.
- [165] K. Hindricks, Präparation und Charakterisierung Graphen-Analoger Metall-Organischer Gerüstverbindungen auf Basis von Triphenylen-Linkermolekülen, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2017**.
- [166] N. Burbliès, J. Schulze, H. C. Schwarz, K. Kranz, D. Motz, C. Vogt, T. Lenarz, A. Warnecke, P. Behrens, *PLoS One* **2016**, *11*, 1.
- [167] H.-C. Schwarz, Transparente leitfähige Elektrodenstrukturen aus Nanomaterialien, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2015**.
- [168] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- [169] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4806.
- [170] F. M. Hassan, R. Batmaz, J. Li, X. Wang, X. Xiao, A. Yu, Z. Chen, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1.
- [171] I. D. Brown, *Chem. Soc. Rev.* **1978**, *7*, 359.
- [172] I. D. Brown, *Bond valence parameters*, https://www.iucr.org/__data/assets/file/0006/81087/bvparm2013_orig.cif, abgerufen 01.07.2018.
- [173] L. Maqueira, A. Iribarren, A. C. Valdés, C. P. de Meloc, C. G. dos Santos, *J. Porphy. Phthalocyanines* **2012**, *16*, 267.
- [174] G. D. Dorough, J. R. Miller, F. M. Huennekens, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4315.
- [175] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827.
- [176] D. H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2007**.
- [177] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, **1979**.
- [178] V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K. S. Kim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6156.
- [179] S.-S. Li, K.-H. Tu, C.-C. Lin, C.-W. Chen, M. Chhowalla, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3169.
- [180] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, *Prog. Mater. Sci.* **2011**, *56*, 1178.
- [181] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 323.
- [182] S. Bertolazzi, D. Krasnozhan, A. Kis, *ACS Nano* **2013**, *7*, 3246.
- [183] E. Yoo, H. Zhou, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3020.
- [184] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2193.
- [185] B. Scrosati, J. Hassoun, Y.-K. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3287.
- [186] S. H. Aboutalebi, A. T. Chidembo, M. Salari, K. Konstantinov, D. Wexler, H. K. Liu, S. X. Dou, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1855.
- [187] P. Wang, Q. Wu, L. Han, S. Wang, S. Fang, Z. Zhang, S. Sun, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 27290.

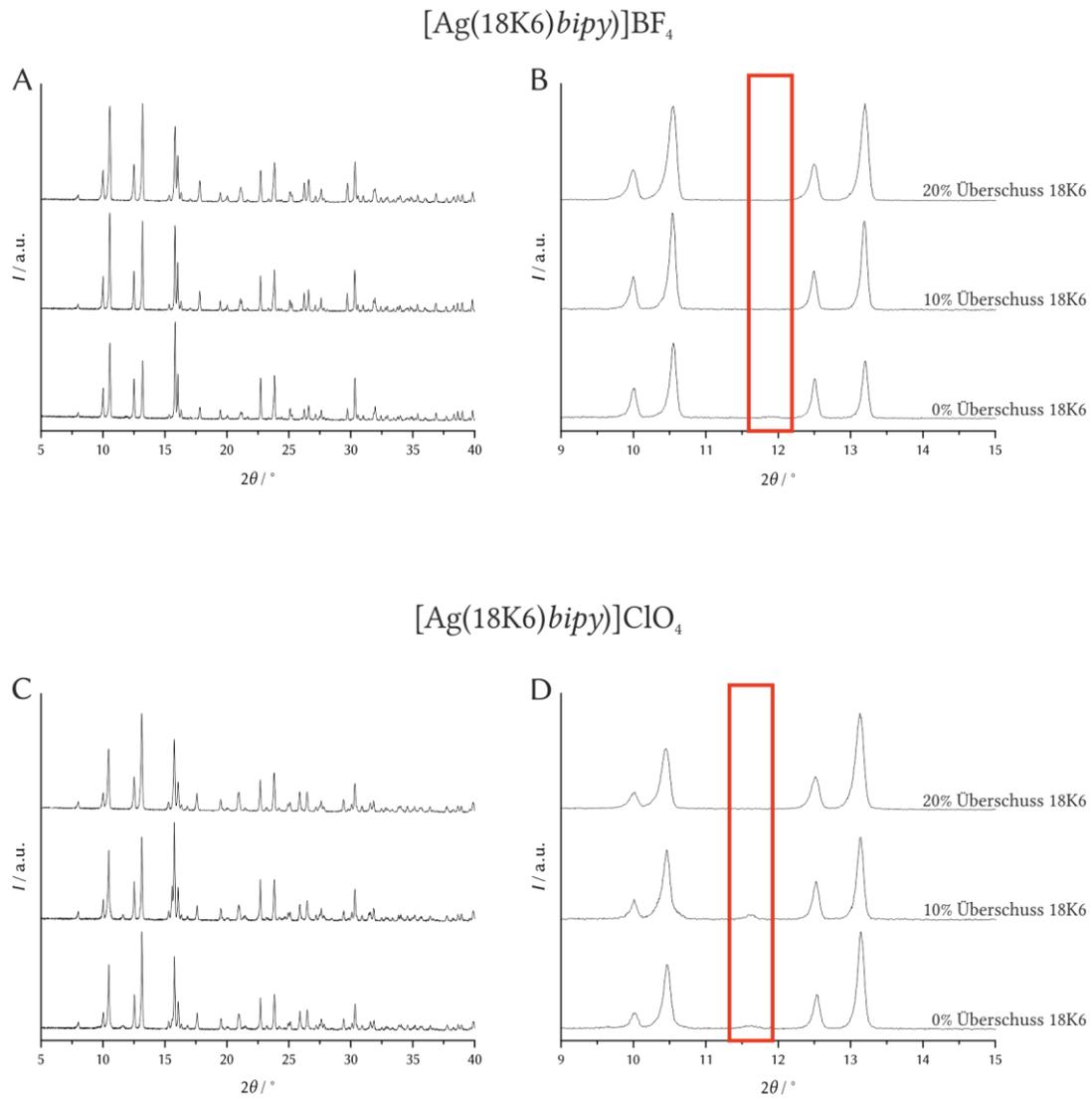
- [188] X. Zhang, J. Luo, P. Tang, X. Ye, X. Peng, H. Tang, S.-G. Sun, J. Fransaer, *Nano Energy* **2017**, *31*, 311.

8 Anhang

8.1 Röntgenographische Untersuchungen

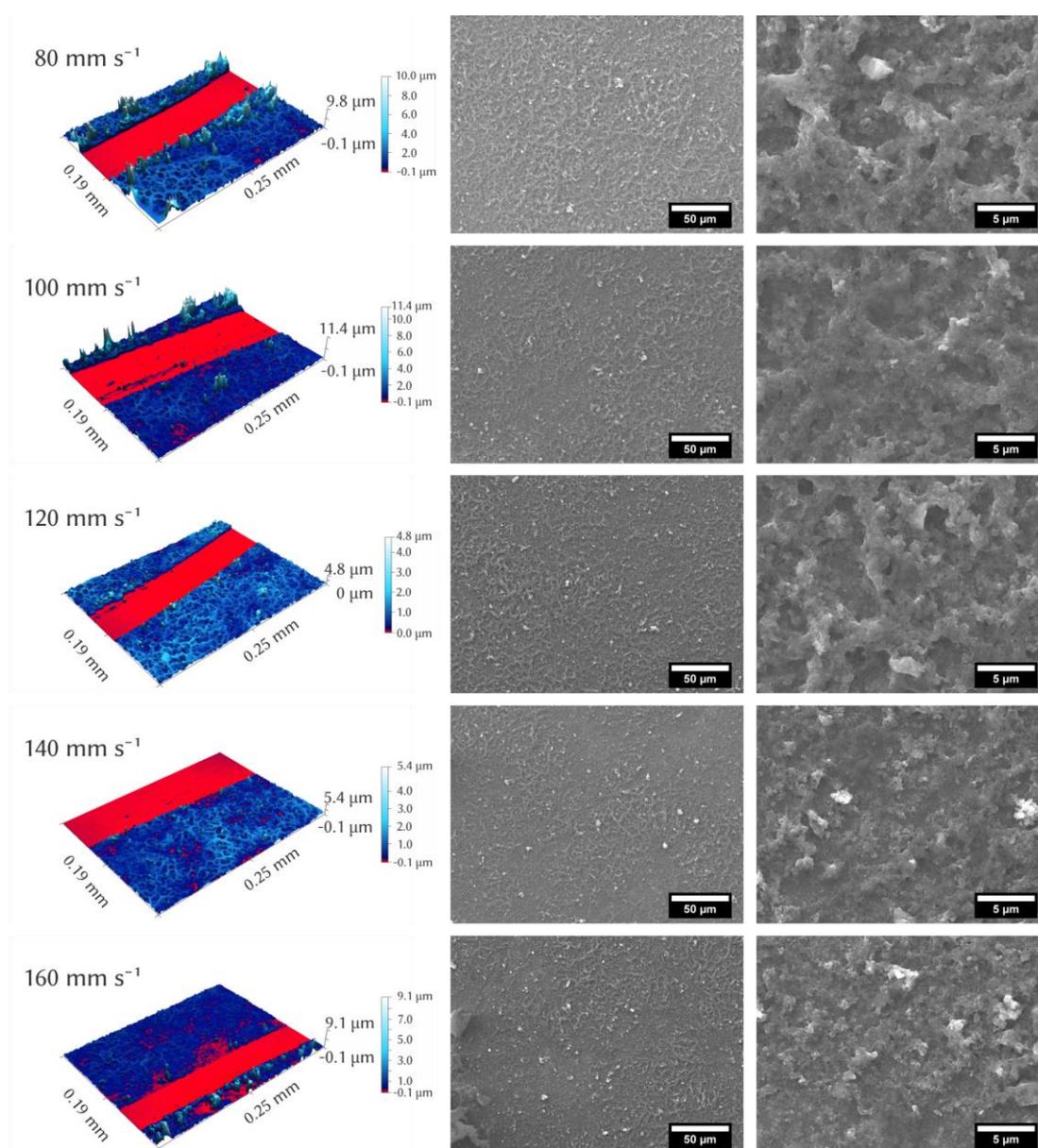


Anhang Abbildung 8.1: Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Verbrennungsproduktes aus der Thermogravimetrie Analyse

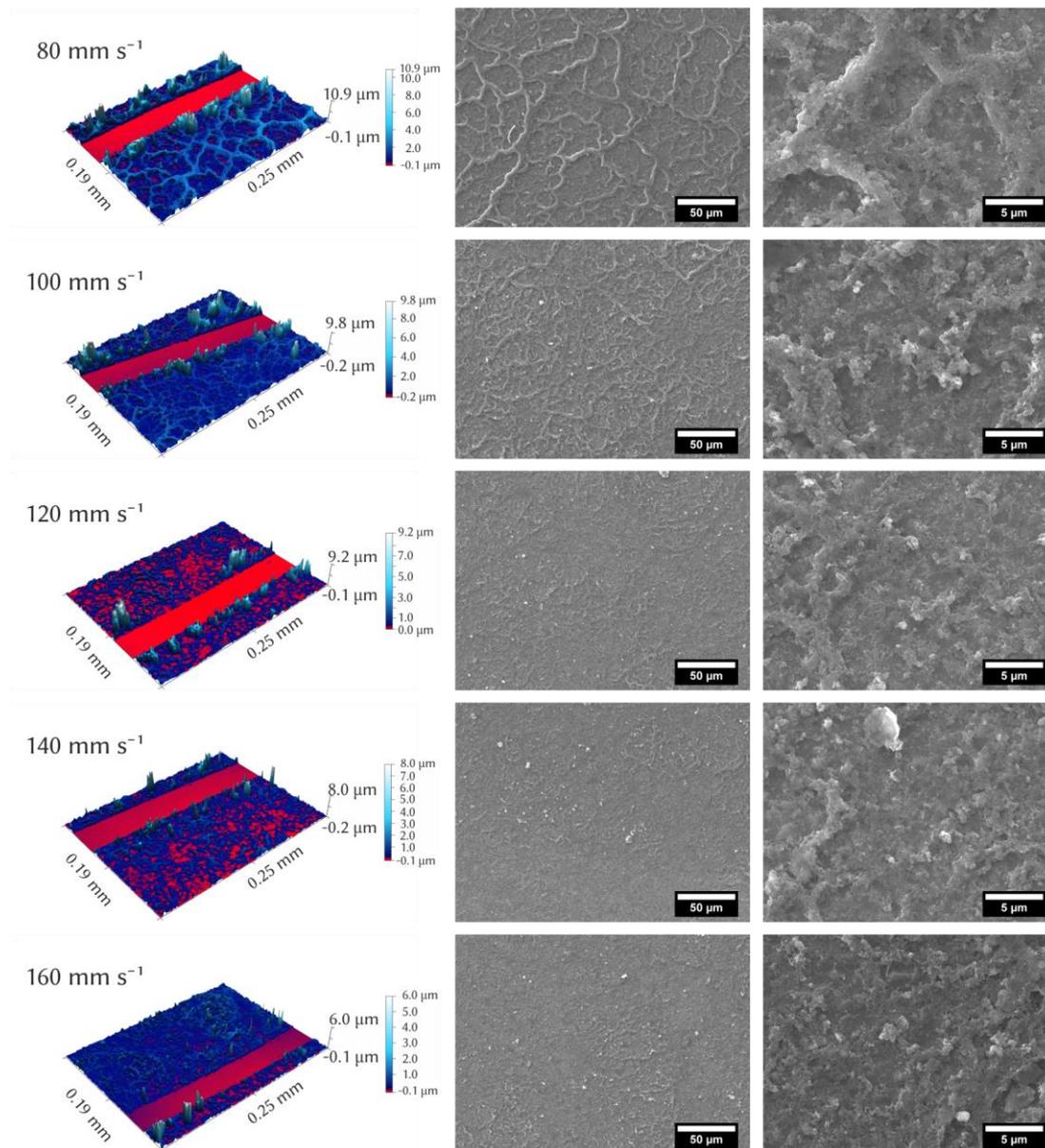


Anhang Abbildung 8.2: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Silber-basierten LCPs (A-B) $[\text{Ag}(18\text{K}6)\text{bipy}]\text{BF}_4$ und (C-D) $[\text{Ag}(18\text{K}6)\text{bipy}]\text{ClO}_4$ in Abhängigkeit der eingesetzten Menge Kronenether. Die relevanten Bereiche der unbekanntes Nebenphase sind jeweils in rot markiert.

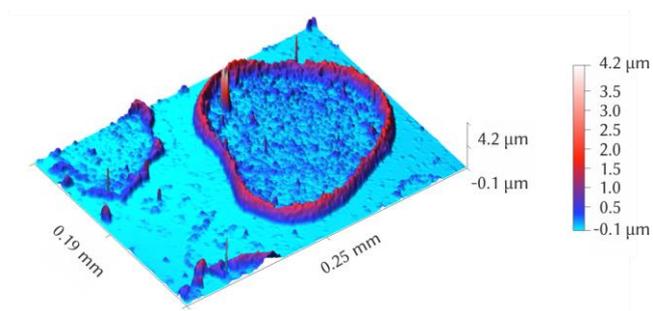
8.2 Konfokalmikroskopische Aufnahmen



Anhang Abbildung 8.3: Konfokalmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung mit der automatischen Sprühbeschichtung und ohne Zusatz eines Additivs. Es sind die Proben gezeigt, die mit einer Dispersion von 2.4 mg mL⁻¹ hergestellt wurden.

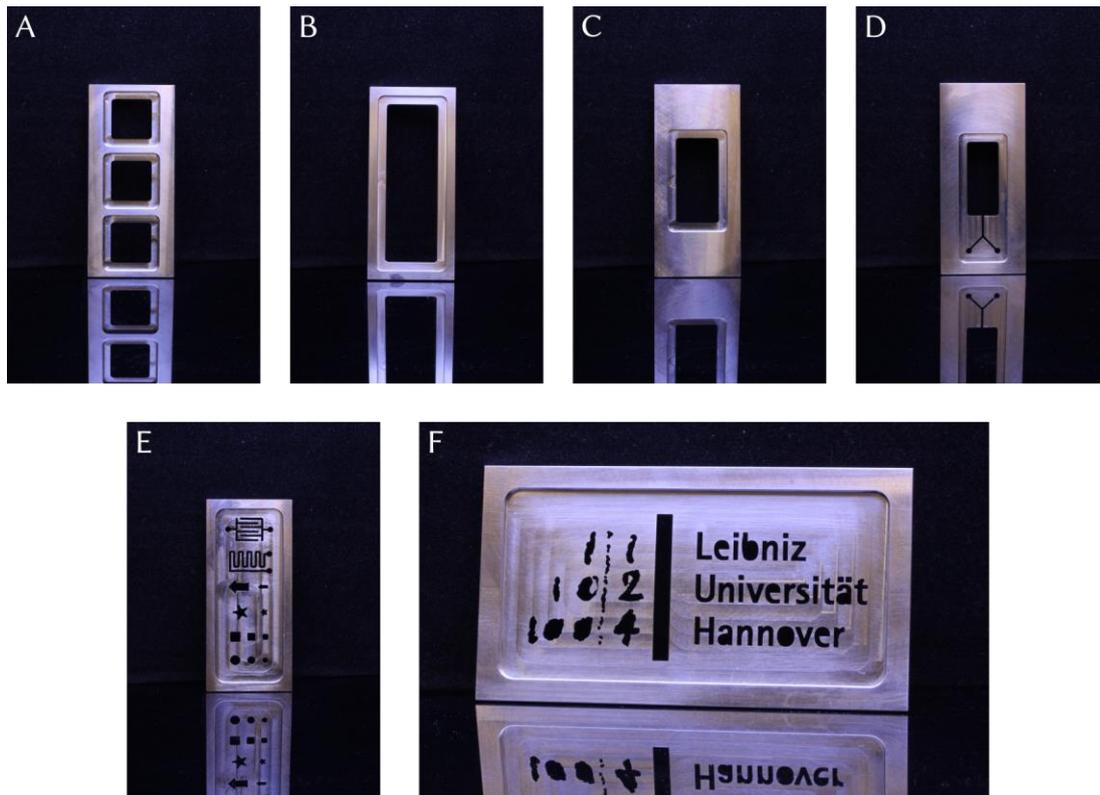


Anhang Abbildung 8.4: Konfokalmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung mit der automatischen Sprühbeschichtung und ohne Zusatz eines Additivs. Es sind die Proben gezeigt, die mit einer Dispersion von 0.6 mg mL^{-1} hergestellt wurden.

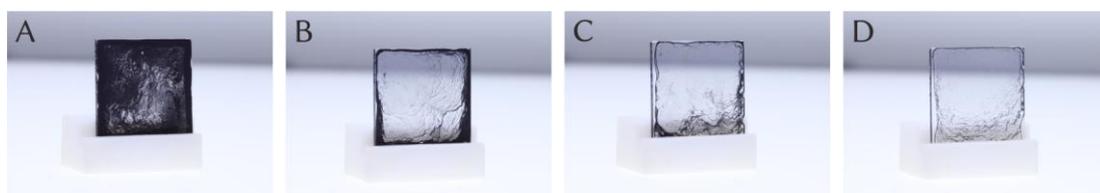


Anhang Abbildung 8.5: Konfokalmikroskopische Aufnahmen eines nicht vollständig homogen beschichteten Glasträgers unter Verwendung weniger Sprühdurchgängen und einer Dispersion von 0.6 mg mL^{-1} . Neben der nicht vollständigen Bedeckung des Substrates ist außerdem sehr gut die Tröpfchenbildung zu erkennen.

8.3 Fotografische Aufnahmen



Anhang Abbildung 8.6: Digitalfotografie der in dieser Arbeit verwendeten Sprühmasken. A) Maske für drei $2 \times 2 \text{ cm}^2$ Glasträger, B) Maske für Objektträger und Polymerfolien, C) Maske für die Separatorschicht des MOF-Kondensators, D) Maske für die elektrisch leitfähige Elektrodenschicht des MOF-Kondensators. E) Maske mit verschiedenen geometrischen Formen und F) Maske mit Logo der Leibniz Universität Hannover.



Stoffmenge Cu_3hhtp_2

Anhang Abbildung 8.7: Digitalfotografie von dünnen Cu_3hhtp_2 Filmen hergestellt mit der Tropfbeschichtungs-Methode. Die Reduktion der Schichtdicke, durch Verringerung der Stoffmenge des MOFs von A nach D, ist mit einer deutlichen Verschlechterung der Homogenität des Films verbunden.

8.4 Bindungswalenzsummen

Anhang Tabelle 1: Berechnung der Bindungswalenzsumme des Porphyrin-basierten Koordinationspolymers [CoTPP(bipy)](Co_{0.1}((H₂)_{0.9}TPP).

	Bindung	Bindungslänge $d / \text{Å}$	B	R ₀	Bindungswalenz s
Porphyrin	Co -> N1	1.969	0.37	1.65	0.42
	Co -> N2	1.969	0.37	1.65	0.42
	Co -> N3	1.956	0.37	1.65	0.44
	Co -> N4	1.956	0.37	1.65	0.44
Liganden	Co -> N5	2.318	0.37	1.65	0.16
	Co -> N6	2.386	0.37	1.65	0.14
Summe					2.02
Porphyrin					1.72 / 85%
Liganden					0.30 / 15%

Anhang Tabelle 2: Berechnung der Bindungswalenzsumme des [CoTPP(Pyrazol)].

	Bindung	Bindungslänge $d / \text{Å}$	B	R ₀	Bindungswalenz s
Porphyrin	Co -> N1	1.9868	0.37	1.75	0.53
	Co -> N2	1.9868	0.37	1.75	0.53
	Co -> N3	1.9483	0.37	1.75	0.59
	Co -> N4	1.9483	0.37	1.75	0.59
Liganden	Co -> N5	1.9915	0.37	1.75	0.52
	Co -> N6	1.9915	0.37	1.75	0.52
Summe					3.27
Porphyrin					2.23 / 68%
Liganden					1.04 / 32%

Anhang Tabelle 3: Berechnung der Bindungswalenzsumme des [CoTPPCl(Pyridin)].

	Bindung	Bindungslänge $d / \text{Å}$	B	R_0	Bindungswalenz s
Porphyrin	Co -> N1	1.9895	0.37	1.75	0.52
	Co -> N2	1.9789	0.37	1.75	0.54
	Co -> N3	1.9789	0.37	1.75	0.54
	Co -> N4	1.9877	0.37	1.75	0.53
Liganden	Co -> N5	2.0021	0.37	1.75	0.51
	Co -> Cl	2.2135	0.37	2.05	0.64
Summe					3.28
Porphyrin					2.13 / 65%
Liganden					1.15 / 35%

Anhang Tabelle 4: Berechnung der Bindungswalenzsumme des [(CoTPPCl)₂(Pyrazin)] · THF.

	Bindung	Bindungslänge $d / \text{Å}$	B	R_0	Bindungswalenz s
Porphyrin	Co -> N1	1.991	0.37	1.75	0.52
	Co -> N2	1.991	0.37	1.75	0.52
	Co -> N3	1.991	0.37	1.75	0.52
	Co -> N4	1.991	0.37	1.75	0.52
Liganden	Co -> N5	2.019	0.37	1.75	0.48
	Co -> Cl	2.215	0.37	2.05	0.64
Summe					3.21
Porphyrin					2.09 / 65%
Liganden					1.12 / 35%

Anhang Tabelle 5: Berechnung der Bindungswalenzsumme des [(CoTPPCL)₂(Bipyridin)].

	Bindung	Bindungslänge $d / \text{Å}$	B	R₀	Bindungswalenz s
Porphyrin	Co -> N1	1.991	0.37	1.75	0.52
	Co -> N2	1.991	0.37	1.75	0.52
	Co -> N3	1.991	0.37	1.75	0.52
	Co -> N4	1.991	0.37	1.75	0.52
Liganden	Co -> N5	2.019	0.37	1.75	0.48
	Co -> Cl	2.215	0.37	2.05	0.64
Summe					3.21
Porphyrin					2.09 / 65%
Liganden					1.12 / 35%

8.5 Kristallstrukturdaten aus Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie

In diesem Abschnitt befinden sich die in dieser Arbeit ermittelten Einkristallstrukturdaten in gekürzter Form. Die vollständigen Daten befinden sich in digitaler Form auf der beigelegten DVD.

Anhang Tabelle 6: Ermittelte Einkristallstrukturdaten des Porphyrin-basierten Koordinationspolymers [CoTPP(bipy)](Co_{0.1}((H₂)_{0.9}TPP)

Probenbezeichnung	bah_d010_1_II_0m
Summenformel	C ₃₉₂ H ₂₅₆ Co _{4.4} N ₄₀
Molare Masse / g mol ⁻¹	5785.64
Messtemperatur / K	233.15
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	C2/c
a / Å	25.2990(10)
b / Å	11.8215(5)
c / Å	24.1100(10)
α / °	90
β / °	93.255(2)
γ / °	90
V / Å ³	7199.0(5)
Z	1
ρ _{calc} / g cm ⁻³	1.335
μ / mm ⁻¹	2.507
F(000)	3007.0
Kristallgröße / mm ³	0.433 × 0.177 × 0.074
Verwendete Strahlung /	CuKα (λ = 1.54184)
Vermessener 2θ Bereich / Å ⁻¹	7 to 132.752
Indice Bereich	-27 ≤ h ≤ 29, -13 ≤ k ≤ 13, -24 ≤ l ≤ 28
Gemessene Reflexe	44012
Unabhängige Reflexe	6238 [R _{int} = 0.0686, R _{sigma} = 0.0447]
Goodness-of-fit von F ²	0.965
Finale R Indizes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0385, wR ₂ = 0.1155
Finale R Indizes [alle Daten]	R ₁ = 0.0440, wR ₂ = 0.1222

Anhang Tabelle 7: Ermittelte Atomkoordinaten und isotrope Verschiebungsparameter des Porphyrin-basierten Koordinationspolymers [CoTPP(bipy)](Co_{0.1}(H₂)_{0.9}TPP)

Atom	x	y	z	U(eq)
Co1	0	4119.7(3)	7500	26.94(14)
N2	0	2159.0(17)	7500	32.3(4)
N4	749.3(6)	4115.5(11)	7339.7(6)	28.5(3)
N1AA	-200.5(6)	4115.0(11)	6699.0(6)	29.8(3)
C6AA	1174.1(7)	4336.8(14)	7706.2(7)	29.9(4)
C1AA	961.3(7)	3832.5(14)	6844.5(7)	30.2(4)
C1CA	124.9(7)	3884.4(15)	6275.9(7)	32.5(4)
C0AA	-686.2(7)	4387.9(15)	6447.5(7)	32.8(4)
C2BA	1660.4(7)	4182.6(15)	7435.9(8)	35.7(4)
C5AA	-163.7(8)	4013.9(16)	5747.8(8)	40.1(4)
C1BA	1531.7(7)	3837.1(16)	6913.2(8)	37.0(4)
C5BA	-657.1(8)	4356.6(18)	5852.8(8)	40.6(4)
C2AA	-430.9(7)	1567.1(15)	7342.4(8)	37.0(4)
C4AA	669.3(7)	3671.7(15)	6342.2(7)	33.1(4)
C3AA	-450.9(7)	400.1(16)	7342.2(8)	37.2(4)
C9AA	949.8(7)	3307.7(16)	5841.9(7)	37.1(4)
C8AA	0	-220.7(19)	7500	29.4(5)
C7AA	0	-1478(2)	7500	29.3(5)
C3BA	1318.1(10)	3992(2)	5602.2(10)	51.7(5)
C0BA	841.1(9)	2251.8(19)	5609.0(9)	47.9(5)
C8BA	-447.7(7)	-2096.9(15)	7613.2(8)	36.7(4)
C0CA	1574.7(10)	3611(3)	5141.8(10)	67.1(7)
C7BA	1099.2(11)	1884(2)	5152.6(9)	61.8(6)
C26	-428.2(7)	-3262.1(15)	7610.6(8)	36.5(4)
N0AA	0	-3861.4(17)	7500	32.0(4)
C9BA	1465.8(11)	2558(3)	4922.5(9)	66.3(7)
C8CA	1145.3(7)	4565.5(14)	8272.0(7)	31.3(4)
C9CA	1642.0(7)	4976.8(16)	8578.1(7)	34.5(4)
C2DA	1941.9(9)	4310.5(18)	8947.5(9)	48.2(5)
C3DA	1819.3(9)	6059.0(18)	8474.7(11)	51.0(5)
C6BA	2411.2(9)	4733(2)	9202(1)	57.1(6)
C4BA	2287.0(9)	6459(2)	8731.3(12)	61.5(6)
C4DA	2583.5(9)	5795(2)	9089.9(11)	55.7(6)
N3	2875.6(6)	2007.8(13)	9302.4(6)	36.5(3)
C6CA	1954.7(7)	583.9(16)	8230.3(7)	35.5(4)
C7CA	3388.8(7)	2275.7(15)	9192.9(7)	35.2(4)
C2CA	2634.3(7)	1505.3(15)	8837.0(7)	35.1(4)
C0DA	3014.9(8)	1453.9(17)	8425.2(7)	38.8(4)
C1DA	3470.4(8)	1922.0(16)	8639.4(8)	39.4(4)
C7	1768.3(9)	-418(2)	7193.0(9)	51.9(5)
C5CA	1947.7(9)	-578.5(18)	8173.2(9)	44.5(5)
C11	1860.7(9)	-1076.0(19)	7655.7(10)	50.1(5)

C13	1853.2(8)	1242.1(19)	7759.4(8)	44.8(5)
C14	1758.3(10)	733(2)	7245.2(9)	51.2(5)
N1	1818.8(6)	1759.8(12)	9687.1(6)	34.8(3)
C2	1733.3(7)	1261.5(16)	9175.8(7)	35.6(4)
C4CA	3759.4(7)	2827.4(16)	9549.1(7)	35.9(4)
C5DA	3659.5(7)	3253.4(16)	10076.5(7)	35.8(4)
C8	1184.4(8)	932.8(17)	9091.9(8)	42.2(5)
C9	2109.8(7)	1131.9(15)	8779.5(8)	34.9(4)
C10	4297.1(7)	3002.0(17)	9332.6(7)	38.0(4)
C1	4455.7(9)	4078.6(17)	9179.9(9)	46.1(5)
C3	4945.4(10)	4244(2)	8968.8(10)	52.9(6)
C4	4641.3(8)	2103.7(19)	9261.8(9)	46.7(5)
C5	5130.9(9)	2282(2)	9052.1(10)	55.4(6)
C6	5283.2(9)	3351(2)	8907.4(9)	55.5(6)
C6DA	942.2(8)	1234.1(19)	9552.3(8)	44.2(5)
Co0A	2500	2500	10000	26.0(7)

Anhang Tabelle 8: Ermittelte Einkristallstrukturdaten des [CoTPP(Pyrazol)].

Probenbezeichnung	bah_D027_1_0m
Summenformel	C ₂₀₈ H ₁₅₂ Cl ₂₈ Co ₄ N ₃₂
Molare Masse / g mol ⁻¹	4327.93
Messtemperatur / K	233.15
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> / Å	21.7288(6)
<i>b</i> / Å	13.0375(3)
<i>c</i> / Å	20.8774(6)
α / °	90
β / °	125.5030(14)
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	4814.8(2)
<i>Z</i>	1
ρ_{calc} / g cm ⁻³	1.493
μ / mm ⁻¹	6.743
F(000)	2208.0
Kristallgröße / mm ³	0.237 × 0.161 × 0.128
Verwendete Strahlung /	CuK α (λ = 1.54184)
Vermessener 2θ Bereich / Å °	8.236 to 131.524
Indice Bereich	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Gemessene Reflexe	28106
Unabhängige Reflexe	4147 [<i>R</i> _{int} = 0.0579, <i>R</i> _{sigma} = 0.0360]
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.176
Finale <i>R</i> Indizes [<i>I</i> >= 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0510, <i>wR</i> ₂ = 0.1403
Finale <i>R</i> Indizes [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0571, <i>wR</i> ₂ = 0.1464

Anhang Tabelle 9: Ermittelte Atomkoordinaten und isotrope Verschiebungsparameter des [CoTPP(Pyrazol)].

Atom	x	y	z	U(eq)
Co1	2500	2500	5000	26.2(2)
N1	2926.4(11)	1109.7(15)	5413.1(12)	30.2(4)
N2	1482.6(11)	1986.9(15)	4635.4(12)	29.7(4)
N3	2317.0(11)	2128.2(16)	3999.6(12)	31.8(5)
N4	1661.0(13)	1726.6(17)	3383.2(12)	35.4(5)
C1	3664.6(14)	802.2(19)	5772.9(15)	32.7(5)
C2	3739.5(15)	-268(2)	5960.4(17)	39.5(6)
C3	3048.6(16)	-617(2)	5701.3(17)	40.7(6)
C4	2542.2(13)	245.0(18)	5375.3(14)	32.4(5)
C5	1784.5(13)	193.1(19)	5089.6(14)	32.6(5)
C6	1306.6(14)	1030.5(19)	4768.8(15)	33.0(5)
C7	542.2(15)	1025(2)	4529.7(16)	38.6(6)
C8	251.0(15)	1964(2)	4240.2(16)	37.1(6)
C9	830.5(14)	2560.5(18)	4301.6(15)	31.2(6)
C10	743.9(13)	3582.6(19)	4077.4(14)	31.4(5)
C11	1474.0(14)	-813(2)	5117.9(16)	35.9(6)
C12	1734.0(17)	-1291(2)	5828.9(18)	41.9(6)
C13	1463.8(19)	-2242(3)	5846(2)	48.0(7)
C14	927.7(19)	-2725(2)	5157(2)	51.8(8)
C15	652(2)	-2261(3)	4448(2)	53.7(8)
C16	918.5(17)	-1309(2)	4420.7(18)	44.6(7)
C17	-27.4(14)	4051.8(19)	3671.5(15)	33.6(6)
C18	-188.3(16)	4756(2)	4048.7(17)	45.1(7)
C19	-905.4(18)	5159(3)	3680(2)	55.0(8)
C20	-1473.1(17)	4848(3)	2925.4(19)	51.8(8)
C21	-1319.1(16)	4169(2)	2533.5(19)	47.8(7)
C22	-600.7(16)	3761(2)	2904.4(17)	43.2(7)
C23	2760.3(16)	2220(2)	3755.4(16)	37.8(6)
C24	2384.9(17)	1877(2)	2982.8(17)	43.1(6)
C25	1694.1(17)	1567(2)	2771.7(16)	43.0(6)
Cl2	2098.4(6)	-889.4(10)	3578.4(6)	89.3(4)
Cl3	1036.8(11)	-2490.4(10)	2687.6(9)	119.3(6)
Cl4	1318.8(7)	-974.1(9)	1887.2(7)	84.4(3)
C26	1249(2)	-1198(3)	2675(2)	67.1(10)
Cl1	0	706.2(9)	2500	51.0(3)

Anhang Tabelle 10: Ermittelte Einkristallstrukturdaten des [CoTPPCI(Pyridin)].

Probenbezeichnung	bah_D033_6b_0m
Summenformel	C ₁₉₆ H ₁₂₈ Cl ₄ Co ₄ N ₂₀
Molare Masse / g mol ⁻¹	3268.70
Messtemperatur / K	233.15
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	13.0762(4)
<i>b</i> / Å	23.5008(6)
<i>c</i> / Å	14.4952(4)
α / °	90
β / °	103.2465(13)
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	4335.9(2)
<i>Z</i>	1
ρ_{calc} / g cm ⁻³	1.252
μ / mm ⁻¹	4.017
F(000)	1684.0
Kristallgröße / mm ³	0.645 × 0.338 × 0.218
Verwendete Strahlung /	CuK α (λ = 1.54184)
Vermessener 2θ Bereich / Å °	7.308 to 132.876
Indice Bereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	51802
Unabhängige Reflexe	7538 [<i>R</i> _{int} = 0.0506, <i>R</i> _{sigma} = 0.0285]
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.096
Finale <i>R</i> Indizes [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0765, w <i>R</i> ₂ = 0.2521
Finale <i>R</i> Indizes [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0793, w <i>R</i> ₂ = 0.2562

Anhang Tabelle 11: Ermittelte Atomkoordinaten und isotrope Verschiebungsparameter des [CoTPPCI(Pyridin)].

Atom	x	y	z	U(eq)
Co1	8414.3(4)	2006.7(2)	1137.7(4)	22.6(2)
Cl1A	9158.1(7)	1430.8(4)	2332.9(7)	34.2(3)
N1	7350(2)	2213.7(13)	1838(2)	26.8(7)
N2	9303(3)	2652.6(13)	1727(2)	28.7(7)
N3	9489(2)	1795.1(14)	444(2)	27.1(7)
N4	7717(3)	2520.3(14)	82(2)	29.9(7)
N5	7514(2)	1374.9(13)	536(2)	25.2(6)
C0AA	9413(3)	1367.3(16)	-221(3)	28.1(8)
C0BA	8529(3)	1037.0(15)	-579(3)	27.2(8)
C0CA	7762(3)	3680.5(17)	2913(3)	33.8(9)
C0DA	6067(3)	2139(2)	2679(3)	36.9(9)
C1AA	10633(3)	3311.7(19)	2115(4)	41(1)
C1BA	10411(3)	1290.1(17)	-456(3)	32.2(9)
C1CA	8480(4)	747.9(19)	-2263(3)	40.7(10)
C1DA	6521(3)	2651.6(19)	2879(3)	36.8(9)
C2AA	9819(4)	3513.8(18)	2425(3)	40.2(10)
C2BA	7977(4)	4354(2)	4194(4)	47.1(11)
C2CA	6191(3)	1379.3(16)	1507(3)	29.9(8)
C2DA	4301(3)	1291(2)	1600(3)	40.9(10)
C3AA	6615(3)	1181.4(16)	768(3)	27.1(8)
C3BA	8259(4)	3848.2(19)	3824(3)	42.6(10)
C3CA	9016(4)	-191(2)	-2612(3)	42.9(11)
C4	6748(3)	680.0(16)	-513(3)	30.4(8)
C4AA	10312(3)	2772.6(17)	1658(3)	31.6(8)
C4BA	5491(4)	531(2)	2176(4)	44(1)
C4CA	8617(3)	600.5(16)	-1315(3)	28.6(8)
C4DA	6162(4)	2853(2)	-987(4)	48.4(11)
C5AA	10507(3)	1986.5(15)	613(3)	29.3(9)
C5BA	12772(4)	2681(2)	2015(4)	48.9(12)
C5CA	10913(3)	2453.4(18)	1168(3)	33.2(9)
C5DA	7808(5)	3267(2)	-1013(4)	55.5(13)
C6AA	8045(3)	3143.5(18)	2466(3)	31.2(8)
C6BA	12004(3)	2649.6(18)	1170(4)	38.9(10)
C6CA	7207(4)	4693.5(19)	3669(4)	47.0(12)
C7	6740(5)	3246(2)	-1361(4)	56.4(13)
C7AA	7335(3)	2693.0(16)	2364(3)	29.5(8)
C7BA	8924(3)	46.8(17)	-1031(3)	35.7(9)
C7CA	9132(4)	-342.1(19)	-1682(3)	41.6(10)
C8	11082(3)	1661.8(18)	54(3)	34.2(9)
C8AA	7636(3)	1053.9(15)	-221(3)	25.9(8)
C8BA	3501(4)	999(2)	1881(4)	48.4(12)
C8CA	6672(3)	2501.7(19)	-268(3)	38.7(10)

C9	6703(4)	4526(2)	2776(4)	50.3(12)
C9AA	6557(3)	1870.7(18)	2004(3)	30.1(8)
C9BA	5305(3)	1061.4(17)	1758(3)	32.3(9)
C9CA	8275(4)	2894(2)	-297(3)	40.6(10)
C10	8984(3)	3103.2(17)	2195(3)	30.9(8)
C11	8673(4)	349(2)	-2909(3)	46.5(11)
C12	3699(4)	482(2)	2327(4)	50.0(12)
C13	4681(5)	248(2)	2470(4)	53.0(13)
C14	6980(4)	4020(2)	2400(4)	45.5(11)
C15	12270(5)	2802(2)	332(5)	57.9(14)
C3DA	13773(4)	2861(3)	2019(6)	68.8(19)
C18	14033(5)	3006(3)	1182(8)	82(2)
C19	13283(6)	2979(3)	330(7)	81(2)
C20	6128(3)	748.1(16)	97(3)	31.4(8)

Anhang Tabelle 12: Ermittelte Einkristallstrukturdaten des [(CoTPPCL)₂(Pyrazin)] · THF.

Probenbezeichnung	bah_D042_1_0m
Summenformel	C ₂₀₀ H ₁₅₂ Cl ₄ Co ₄ N ₂₀ O ₄
Molare Masse / g mol ⁻¹	3276.93
Messtemperatur / K	233.15
Kristallsystem	orthorhombic
Raumgruppe	<i>Pnmm</i>
<i>a</i> / Å	17.4697(5)
<i>b</i> / Å	17.470
<i>c</i> / Å	14.7398(5)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	4498.4(2)
<i>Z</i>	1
ρ_{calc} / g cm ⁻³	1.210
μ / mm ⁻¹	3.853
F(000)	1700.0
Kristallgröße / mm ³	0.182 × 0.174 × 0.067
Verwendete Strahlung /	CuK α (λ = 1.54184)
Vermessener 2θ Bereich / Å [°]	7.156 to 122.268
Indice Bereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	35166
Unabhängige Reflexe	3581 [<i>R</i> _{int} = 0.1185, <i>R</i> _{sigma} = 0.0531]
Goodness-of-fit von F ²	1.055
Finale R Indizes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0438, w <i>R</i> ₂ = 0.1199
Finale R Indizes [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.0575, w <i>R</i> ₂ = 0.1290

Anhang Tabelle 13: Ermittelte Atomkoordinaten und isotrope Verschiebungsparameter des [(CoTPPCL)₂(Pyrazin)] · THF.

Atom	x	y	z	U(eq)
Co1	6376.9(3)	6377.0(3)	5000	19.8(2)
Cl2	7273.0(5)	7272.5(5)	5000	28.4(3)
N3	6369.4(12)	6371.2(11)	6343.6(15)	24.3(5)
N0AA	5573.9(17)	7181.9(17)	5000	22.1(7)
C4BA	5909.8(17)	6797.5(16)	6907.7(19)	30.4(7)
C2AA	6798.4(17)	5911.0(16)	6906.7(19)	30.4(7)
C13	6589(2)	6046.3(19)	7838(2)	43.5(8)
C14	6045(2)	6590(2)	7836.9(19)	42.9(8)
C0AA	5263.2(15)	7544.1(15)	5744.8(18)	26.3(6)
C5AA	7355.1(17)	5391.7(15)	6645.3(18)	29.5(7)
C1AA	5392.1(16)	7355.4(16)	6646.0(18)	30.0(7)
C6AA	4937.4(18)	7748.9(18)	7368.3(19)	37.6(7)
C3AA	4765.1(16)	8145.3(16)	5459(2)	33.4(7)
C8	4187(2)	7551(2)	7522(2)	55.2(10)
C17	5258(2)	8302(3)	7927(3)	70.6(12)
C18	4825(3)	8621(3)	8612(3)	89.9(16)
C4AA	3772(3)	7886(3)	8206(3)	74.7(13)
C11	4099(3)	8429(3)	8743(3)	74.9(14)
C7AA	7751.8(19)	4940.2(18)	7369.9(19)	37.1(7)
C2BA	7545(2)	4188(2)	7523(2)	55.5(10)
C9	8624(3)	4824(3)	8615(3)	90.5(17)
C9AA	8298(3)	5259(2)	7926(3)	70.6(13)
C1BA	8427(3)	4097(3)	8744(3)	75.2(14)
C6	7882(3)	3774(2)	8210(3)	75.1(13)
N1AA	5569.3(17)	5566.7(17)	5000	23.0(7)
C4	5627(3)	4928(3)	4505(4)	30.0(13)
C8AA	4929(3)	5630(3)	5492(4)	29.5(13)
N1	7180.7(17)	5571.8(16)	5000	22.1(7)
C3BA	7543.7(16)	5263.2(15)	5743.9(18)	26.3(6)
C0BA	8145.7(17)	4763.1(16)	5458(2)	33.8(7)
C1	3139(3)	6862(2)	5468(4)	105(2)
C3	2590(4)	7407(4)	5782(4)	124(2)
O0AA	2212(10)	7797(11)	5000	470(15)

Anhang Tabelle 14: Ermittelte Einkristallstrukturdaten des [(CoTPPCI)₂(Bipyridin)].

Probenbezeichnung	bah_D033_13_0m
Summenformel	C ₁₉₆ H ₁₂₈ N ₂₀ Co ₄ ClO
Molare Masse / g mol ⁻¹	3050.35
Messtemperatur / K	233.15
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>I4/m</i>
<i>a</i> / Å	13.3274(4)
<i>b</i> / Å	13.327
<i>c</i> / Å	32.9767(14)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	5857.3(4)
<i>Z</i>	1
ρ_{calc} / g cm ⁻³	0.865
μ / mm ⁻¹	2.617
F(000)	1577.0
Kristallgröße / mm ³	0.252 × 0.183 × 0.132
Verwendete Strahlung /	CuK α (λ = 1.54184)
Vermessener 2θ Bereich / Å °	5.36 to 132.052
Indice Bereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -38 ≤ <i>l</i> ≤ 38
Gemessene Reflexe	19102
Unabhängige Reflexe	2605 [<i>R</i> _{int} = 0.0492, <i>R</i> _{sigma} = 0.0303]
Goodness-of-fit von F ²	2.054
Finale R Indizes [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.1011, w <i>R</i> ₂ = 0.2423
Finale R Indizes [alle Daten]	<i>R</i> ₁ = 0.1142, w <i>R</i> ₂ = 0.2476

Anhang Tabelle 15: Ermittelte Atomkoordinaten und isotrope Verschiebungsparameter des [(CoTPPCL)₂(Bipyridin)].

Atom	x	y	z	U(eq)
Co1	5000	5000	3311.3(3)	30.2(4)
N4	5357(2)	6448(2)	3309.1(8)	35.9(7)
C3AA	4709(3)	7252(3)	3291.8(10)	40.4(8)
C0AA	6304(3)	6857(3)	3293.6(10)	40.3(9)
C4AA	5267(3)	8167(3)	3269.9(13)	54.3(11)
C1AA	6239(3)	7928(3)	3274.4(13)	54.8(11)
C2AA	7202(3)	6329(3)	3284.7(10)	41.7(9)
C6	8165(3)	6909(3)	3252.4(12)	46.2(9)
C7	8648(4)	7281(4)	3582.4(17)	75.9(14)
C8	8589(3)	7087(3)	2875.3(16)	64.9(12)
C10	9539(4)	7824(4)	3536(2)	89.9(18)
C4	9458(4)	7626(4)	2837(2)	79.6(15)
C5	9921(3)	7995(3)	3169(2)	77.5(16)
Cl0A	5000	5000	2639.3(5)	43.0(5)
N2	5000	5000	3917.3(16)	46(2)
C1	5000	5000	4776(2)	47.1(17)
C2	4570(10)	5760(8)	4550(3)	78(3)
C3	4577(9)	5739(7)	4137(2)	72(3)

8.6 Veröffentlichungen

Artikel

Graphene-like metal-organic frameworks: Morphology control, optimization of thin film electrical conductivity and fast sensing applications

Bastian Hoppe, Karen D. J. Hindricks, Dawid P. Warwas, Hendrik A. Schulze, Alexander Mohmeyer, Tim J. Pinkvos, Saskia Zailskas, Marc R. Krey, Christopher Belke, Sandra König, Michael Fröba, Rolf J. Haug, Peter Behrens.

Cryst. Eng. Commun., 2018, 20, 6458

Vorträge

Morphological control of graphene-like conductive 2D metal-organic frameworks

B. Hoppe, K. Menekse, K. Hindricks, P. Behrens

5. International Conference on Multifunktional, Hybrid and Nanomaterials, 6. – 10. März 2017, Lissabon, Portugal

Conductive coordination polymers: Promising materials for nanosensors

B. Hoppe, K. Menekse, K. Hindricks, P. Behrens

Nanoday des Laboratoriums für Nano- und Quantenengineering, 2016, Hannover

Zirkonium-based MOFs with porphyrin-linkers – General aspects of stability testing

B. Hoppe, M. Habib, P. Zerner, J. Lippke, P. Behrens

27. Deutsche Zeolith Tagung, 25. – 27. Februar 2015, Oldenburg

Posterbeiträge

Morphology control of graphene-like conductive 2D metal-organic frameworks for sensing applications

B. Hoppe, K. Hindricks, D. Warwas, A. Gehl, C. Belke, S. Zimmermann, R. Haug, P. Behrens

2nd EuroMOF, 29. Oktober – 1. November 2017, Delft, Niederlande

Graphene-like conductive 2D metal-organic framework as nanosensor (Posterpreis)

B. Hoppe, K. Hindricks, D. Warwas, A. Gehl, C. Belke, S. Zimmermann, R. Haug, P. Behrens

Nanoday des Laboratoriums für Nano- und Quantenengineering, 28. September 2017, Hannover

Morphology control of graphene-like conductive 2D metal-organic frameworks

B. Hoppe, K. Menekse, K. Hindricks, P. Behrens

29. Deutsche Zeolith Tagung, 1. – 3. März 2017, Frankfurt am Main

Porphyrim based linear coordination polymers for porous framework synthesis

B. Hoppe, F. Kempf, P. Behrens

28. Deutsche Zeolith Tagung, 2. – 4. März 2016, Gießen

Linear coordination polymers as model systems for complex metal-organic frameworks

B. Hoppe, F. Kempf, L. Bußfeld, P. Behrens

1st EuroMOF, 11. – 14. Oktober 2015, Potsdam

Directed growth of Porphyrim-based Porous-Coordination Networks

B. Hoppe, M. Jahns, M. Habib, F. Kempf, P. Zerner, J. Lippke, K. Nolte, P. Behrens

27. Deutsche Zeolith Tagung, 25. – 27. Februar 2015, Oldenburg

8.7 Lebenslauf

Name	Bastian Hoppe
Geburtsdatum	10.11.1988
Geburtsort	Großburgwedel
Familienstand	ledig
Nationalität	deutsch
10.2014 – 10.2018	Promotion zum Dr. rer. nat im Fach Chemie am Institut für Anorganische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Titel der Dissertation „Kontrollierte Synthese und Formgebung elektrisch leitfähiger Koordinationspolymere im Hinblick auf Sensoranwendungen“
10.2012 – 09.2014	Master of Science im Fach Material- und Nanochemie an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Titel der Masterarbeit: „Herstellung und Charakterisierung von Graphitoxid-Kompositen mit Koordinationsverbindungen“
10.2009 – 10.2012	Bachelor of Science im Fach Chemie an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Titel der Bachelorarbeit: „Design der Ligandenfunktionen in eindimensionalen Koordinationspolymeren“
07.2008 – 03.2009	Grundwehrdienst Panzertruppenschule Munster
06.2008	Abitur am Gymnasium Burgdorf