

Metall-organische Membranen: hohes Potenzial, große Zukunft?

Jorge Gascon und Freek Kapteijn*

Membranen · Metall-organische Gerüste ·
Stofftrennung · Wasserstoff

Die Trennung von Stoffgemischen durch Membranen ist sehr viel energieeffizienter als Destillations- oder Kristallisationsprozesse. Der Trennvorgang erfolgt normalerweise über die Größe und Form der zu trennenden Moleküle oder beruht auf ihrer Wechselwirkung mit dem Membranmaterial. Im Idealfall sind wohldefinierte Porengrößen und -formen erwünscht. Eine Materialklasse, die diese Anforderung erfüllt, sind Zeolithe, die poröse kristalline Strukturen mit einheitlicher Porenstruktur bilden. Die Kristallinität der Zeolithe ist ein zusätzlicher Bonus, da kristalline Strukturen für gewöhnlich stabiler sind als ihre amorphen Gegenstücke. Seit Beginn der 90er Jahre sind zahlreiche Zeolithmembranen entwickelt und bezüglich ihrer Permeations- und Trennleistung charakterisiert worden. Trotz ihrer vielversprechenden Eigenschaften gibt es nur zögerliche Fortschritte bei der technischen Implementierung von Zeolithmembranen. Die wenigen Membrantypen (LTA, FAU), die im industriellen Bereich Anwendung gefunden haben, dienen meist zur Entfernung von Wasser aus organischen Lösungsmitteln (Azeotropspaltung).^[1]

Es gibt eine Reihe von Gründen, weshalb sich Zeolithmembranen bislang wenig durchgesetzt haben. So muss eine Membran auf einem Träger fixiert werden (einem porösen Keramik- oder Metallträger), um dem nur wenige Mikrometer dünnen Zeolithfilm mechanische Stabilität zu geben. Der Membranfilm besteht aus kleinen, miteinander verwachsenen Kristallen, sodass Korngrenzen auftreten, die die Trennleistung einschränken können. Praktische Anwendungen erfordern hohe Stoffströme und Selektivitäten, was sich durch sehr dünne Filme mit perfekter Verwachsung erreichen lässt. Der Nachteil bei sehr dünnen Filmen ist jedoch die mögliche Bildung von Defekten und die geringere Stabilität. Und nicht zuletzt werden Zeolithmembranen recht oft in Trial-and-Error-Prozeduren synthetisiert. Eine „universelle“ Methode ist nicht bekannt, und Reproduzierbarkeit in der Synthese ist ein signifikantes Thema.^[2]

Ein weiteres Problem rührt von der Hydrothermalsynthese her, die bei vielen Zeolithmaterialien angewendet wird. Oft werden organische Templatmoleküle eingesetzt, an deren Oberfläche sich die anorganische Struktur anordnet, um große kristalline Einheiten zu bilden. Zur Bildung des Zeolithfilms ist eine gute Wechselwirkung zwischen den Kristallkeimen und dem Träger nötig, ebenso wie ein inniges Verwachsen der Kristalle. Durch die oftmals stark basische Reaktionsumgebung kommt es jedoch häufig zu einer beträchtlichen Oberflächenaufladung, die diesem Prozess entgegenwirken kann.^[3] Die Verwendung von ionischen Polymeren als Grundierung,^[4] Nanokristallen als Impfkernen^[1,5] oder auch die Synthese bei niedrigem pH-Wert^[6] sind Ansätze, um dieses Problem zu umgehen.

Um das organische Templat zu entfernen und die Porenstruktur freizugeben, muss in einer oxidativen Atmosphäre erhitzt werden. Unterschiede in der thermischen Ausdehnung zwischen dem Träger und dem Zeolithfilm sowie Veränderungen der Größe der Elementarzellen können zur Bildung von Rissen führen.^[7] In manchen Fällen lassen sich mildere Bedingungen anwenden, z. B. durch Verwendung von Ozon.^[8]

In den letzten rund zehn Jahren sind bei einer neuen Klasse von porösen kristallinen Materialien klare Fortschritte erzielt worden, nämlich den Metall-organischen Gerüsten (MOFs) oder – allgemeiner – den hybriden organisch-anorganischen Gerüsten (HOIFs) oder porösen Koordinationspolymeren (PCPs), zu denen auch die Zeolithimidazolatgerüste (ZIFs) gehören. Diese Materialien umspannen einen sehr viel breiteren Bereich von Porengrößen als Zeolithe und stoßen sogar in die Lücke zwischen mikro- und mesoporösen Strukturen. Die Kombination von organischen und anorganischen Bausteinen bietet eine nahezu unendliche Zahl von Variationsmöglichkeiten, eine enorme Flexibilität bezüglich der Porengröße, -form und -struktur sowie unzählige Optionen für die Funktionalisierung und Anbindung an Oberflächen. Unter allen Arten von Materialien haben MOFs die höchsten Adsorptionskapazitäten, spezifischen Oberflächen und Porenvolumen. Ihre Porosität ist viel höher als die der Zeolithe (bis zu 0.9), was nebenbei auch ihre Bezeichnung als „Gerüst“ rechtfertigt. Ihre thermische Stabilität ist in manchen Fällen unerwartet hoch und erreicht Temperaturen von über 400 °C.

Das Interesse an diesen neuen Materialien ist offensichtlich, allerdings gelten die meisten Studien Aspekten der Synthese,^[9] während die wichtigsten Anwendungen im Be-

[*] Dr. J. Gascon, Prof. Dr. F. Kapteijn
Catalysis Engineering, Chemical Engineering Department
Delft University of Technology
Julianalaan 136, 2628 BL, Delft (Niederlande)
Fax: (+31) 15-278-5006
E-Mail: f.kapteijn@tudelft.nl
Homepage: <http://www.dct.tudelft.nl/ce>

reich der Stoffadsorption und -trennung^[10] sowie der Stoffspeicherung^[11] liegen. Analog zu den Zeolithen würde eine Feinabstimmung der Abmessungen und der Zusammensetzung der Kristallgitter einen Zugang zu vielen weiteren Anwendungen basierend auf der Erkennung und Bindung spezifischer Moleküle eröffnen, z.B. in der Katalyse, für substratselektive Membranen und für chemische, magnetische und optische Sensoren. Einige wenige Materialien sind bereits kommerziell erhältlich.^[12]

Die Analogie zu den Zeolithen ist augenscheinlich, aber es gibt auch einige Unterschiede. Was die mögliche Anwendung als Membranen betrifft, so ist die hohe Porosität gleichbedeutend mit hohen Stoffströmen, und die breite Spanne von Porengrößen (bis in den mesoporösen Bereich hinein) bietet Perspektiven für klassische, extrem wichtige Trennungen, z.B. die Trennung von Wasserstoff von anderen Gasen, die Entfernung von CO₂, die Trennung von Alkanen von Alkenen, von linearen von verzweigten Alkanen oder von Gemischen aromatischer Isomere.

Infolgedessen wurde die Entwicklung von MOF-Membranen intensiv erforscht, und über die ersten Trennungen von Gasgemischen wurde kürzlich berichtet.^[13,14] In einer aktuellen Studie beschreibt nun die Gruppe um Caro die Herstellung einer etwa 2 µm dünnen ZIF-7-Membran auf α-Al₂O₃ als Träger.^[15] Die Membran wurde für die Trennung von Wasserstoff von Kohlendioxid eingesetzt und erreichte hierbei einen Selektivitätsfaktor von ungefähr 6.5, was höher ist als die Knudsen-Selektivität. Mit Blick auf die molekularen Abmessungen (Porengröße ca. 0.3 nm) sollte die Membran als Molekülsieb wirken.^[15]

Zwei entscheidende Hürden waren zu überwinden: 1) Es musste für eine Wechselwirkung und gleichmäßige Verteilung der Impfkristalle mit/auf dem porösen α-Al₂O₃-Träger gesorgt werden, und 2) die Impfkristalle mussten innig verwachsen. Eine verbesserte Wechselwirkung mit der Trägeroberfläche wurde mithilfe eines ionischen Polymers erzielt, das die Benetzbarkeit der Oberfläche mit dem Synthesefluid erhöhte und zu einer gleichmäßigen Bedeckung mit den Impfkristallen führte. In einer früheren Studie war gezeigt worden, dass die Verwendung von Impfkristallen eine geeignete Technik ist, um hohe Bedeckungen zu erzielen.^[16] Eine gute Verwachsung wurde durch Mikrowellenbestrahlung erreicht, was eine effektive und bewährte Technik in der Zeolithsynthese ist.^[17] Überflüssig zu erwähnen, dass die Nanokristallkeime und die Membransynthesebedingungen optimiert werden mussten. Ohne die Verwendung von Impfkristallen hatten die gleichen Autoren auch die Synthese einer ZIF-8-Membran auf TiO₂ beschrieben,^[13] in diesem Fall war die Membran aber viel dicker (ca. 30 µm) und konnte Wasserstoff von Methan mit einer Selektivität > 10 trennen.

In der vorliegenden Studie konnten die Autoren ihre Expertise auf dem Gebiet der Zeolithe erfolgreich auf die Synthese einer MOF-Membran übertragen, obschon grundlegende Aspekte der Keimbildung und des Kristallwachstums bei diesen beiden Materialklassen deutlich verschieden sein können. Genauere Einblicke in die Kristallisationsmechanismen könnten eine gezieltere Weiterentwicklung der beschriebenen Materialien vorantreiben.^[18] Guo et al.^[14] synthetisierten eine HKUST-1-Membran durch Hydrothermal-

oxidation eines Kupferdrahtgeflechts, indem sie eine lokale Übersättigung erzeugten, aus der sich das sehr viel voluminösere MOF-Material bildete. Dieses Auffüllen des Raums zwischen den Drähten führte zu einer Art von verstärkter selbsttragender Membran. Das Material zeigte ebenfalls Selektivität für Wasserstoff gegenüber anderen Permanentgasen, obwohl dies anhand der Porengröße der MOF-Struktur nicht zu erwarten war. ZIF-Strukturen sind normalerweise thermisch weitaus stabiler, und Caro et al.^[15] konnten ihre MOF-Membran bei Temperaturen bis 200 °C einsetzen. Wir gehen davon aus, dass die Verwendung von kovalenten organischen Gerüststrukturen (COFs) noch höhere Temperaturen und energische Reaktionsbedingungen erlauben wird. Die kürzlich beschriebene Anwendung eines solchen Materials (eines Pt-modifizierten CTF-1) in der katalytischen Oxidation von Methan zu Methanol in rauchender Schwefelsäure spricht für sich selbst.^[19]

Erwartungsgemäß ermöglicht die hohe Porosität dieser ersten Vertreter von MOF-Membranen hohe Stoffströme, die denen der besten Silicalit-1- und DDR-Membranen gleichkommen.^[20] Was sich in punkto Selektivität tun wird, ist derzeit nicht klar abzusehen. Wird man kleinere Poren als bei den momentanen ZIFs benötigen? Wie wirkt sich die Flexibilität aus, die viele MOF-Strukturen zu eigen ist? Ein Zuviel an Flexibilität dürfte die Molekülsiebwirkung behindern, andererseits sollten Unterschiede in der thermischen Ausdehnung zwischen Träger und Membran bei einer gewissen Flexibilität besser verkraftet werden.

Spekulieren könnte man über die Herstellung von mehrlagigen Membranen,^[21] die auf spezifische Komponenten oder externe Stimuli ansprechen („intelligente“ Membranen). Durch Anbringen enantiomerer organischer Linker oder funktioneller Gruppen könnten Membranen mit molekularen Erkennungseigenschaften zugänglich sein.^[22] Durch Einbau katalytischer Funktionalitäten^[23] oder durch Katalysatorverkapselung^[24] wären auch katalytisch aktive Membranen möglich.

Für die praktische Anwendung von MOF-Membranen wird die Reproduzierbarkeit der Synthesebedingungen entscheidend sein, ebenso wie ein Übertragen der Verfahren auf andere MOF-Topologien. Falls es gelingt, robuste Synthesestrategien zu entwickeln, die die einfache Synthese von MOF-Membranen ermöglichen, so dürfte diesen Materialien eine große Zukunft bevorstehen. In diesem Sinn glauben wir, dass neue Syntheserouten, z.B. elektrochemische Verfahren, wie sie in der Zeolithsynthese ungebräuchlich sind, eine wichtige Rolle spielen werden.^[25]

Die Arbeit von Caro et al. kann nur ein erster Schritt sein, sie bietet aber glänzende Perspektiven für viele zukünftige Anwendungen Metall-organischer Gerüste, nicht nur für Membranen, sondern auch als Schutzüberzüge, katalytische oder responsive Schichten.

Eingegangen am 18. November 2009

Online veröffentlicht am 2. Februar 2010

[1] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *38*, 3.

- [2] J. Coronas, J. Santamaria, *Sep. Purif. Methods* **1999**, 28, 127.
- [3] M. Noack, P. Kölsch, A. Dittmar, M. Stöhr, G. Georgi, R. Eckelt, J. Caro, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 97, 88.
- [4] M. Noack, P. Kölsch, A. Dittmar, M. Stöhr, G. Georgi, M. Schneider, U. Dingerdissen, A. Feldhoff, J. Caro, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 102, 1.
- [5] M. A. Snyder, M. Tsapatsis, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7560.
- [6] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, M. Moliner, G. Rodriguez, *Chem. Commun.* **2006**, 3137.
- [7] M. J. den Exter, H. van Bekkum, C. J. M. Rijn, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, H. Schellevis, C. I. N. Beenakker, *Zeolites* **1997**, 19, 13.
- [8] J. Kuhn, J. Gascon, J. Gross, F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 120, 12.
- [9] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1257.
- [10] J. R. Li, R. J. Kuppler, H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1477; S. Couck, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, T. Remy, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6326.
- [11] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1294.
- [12] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626.
- [13] H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16000.
- [14] H. Guo, G. Zhu, I. J. Hewitt, S. Qiu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1646.
- [15] Y.-S. Li, F.-Y. Liang, H. Bux, A. Feldhoff, W.-S. Yang, J. Caro, *Angew. Chem.* **2009**, 122, 558–561; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 49, 548–551.
- [16] J. Gascon, S. Aguado, F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 113, 132.
- [17] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 82, 1.
- [18] R. Ranjan, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 4920; T. M. Davis, T. O. Drews, H. Ramanan, C. He, J. Dong, H. Schnabl-egger, M. A. Katsoulakis, E. Kokkoli, A. V. McCormick, R. L. Penn, M. Tsapatsis, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 400.
- [19] R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7042; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6909.
- [20] W. J. W. Bakker, F. Kapteijn, J. Poppe, J. A. Moulijn, *J. Membr. Sci.* **1996**, 117, 57; J. van den Bergh, W. Zhu, J. Gascon, J. A. Moulijn, F. Kapteijn, *J. Membr. Sci.* **2008**, 316, 35.
- [21] J. Seo, R. Matsuda, H. Sakamoto, C. Bonneau, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12792.
- [22] L. Q. Ma, C. Abney, W. B. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1248.
- [23] J. Gascon, U. Aktay, M. D. Hernandez-Alonso, G. P. M. van Klink, F. Kapteijn, *J. Catal.* **2009**, 261, 75; D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Ferey, J.-S. Chang, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1537; D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7502.
- [24] J. Juan-Alcañiz, E. V. Ramos-Fernandez, U. Lafont, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Catal.* **2010**, 269, 229.
- [25] R. Ameloot, L. Stappers, J. Fransaer, L. Alaerts, B. F. Sels, D. E. De Vos, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2580.