

# Verankerung, Wachstum und Beladung von metall-organischen Gerüstverbindungen auf funktionalisierten Goldoberflächen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)-Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Chemie Alexandra Zybaylo

aus

Krementchug/Ukraine

Dekan: Prof. Dr. Peter Roesky

Referent: Prof. Dr. Christof Wöll

Korreferent: Prof. Dr. Stefan Bräse

Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2015



Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I an der Ruhr-Universität Bochum und am Institut für funktionelle Grenzflächen des Karlsruher Instituts für Technologie unter der Anleitung von Prof. Dr. Christof Wöll angefertigt.

Hiermit erkläre ich, dass ich die hier vorliegende Arbeit nur unter Verwendung der angegebenen Literaturen angefertigt habe. Die Arbeit wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität anderweitig als Prüfungsarbeit eingereicht.



Gott gebe mir  
**die Gelassenheit**  
Dinge hinzunehmen, die ich nicht ändern kann,  
**den Mut**  
Dinge zu ändern, die ich ändern kann,  
und **die Weisheit**  
das eine vom anderen zu unterscheiden,  
**die Geduld**  
mit Veränderungen, die ihre Zeit brauchen,  
**die Wertschätzung**  
für alles, was ich habe,  
**die Toleranz**  
gegenüber jenen mit anderen Schwierigkeiten,  
und **die Kraft**  
aufzustehen und es weiter zu versuchen.  
Nur für heute

Gute 24 Stunden

Für mich



# Kurzzusammenfassung

Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) gehören zu einer neuen Klasse poröser Materialien und entstehen durch die koordinative Verbindung von Metallzentren mit organischen Linkern. Durch die Beschichtung von Oberflächen mit MOF-Filmen lassen sich die Eigenschaften von Oberflächen gezielt modifizieren, was das Anwendungspotential von MOFs erheblich erweitert. Das Ziel dieser Doktorarbeit bestand in der Untersuchung des Wachstums von MOF-Filmen auf funktionalisierten Goldoberflächen und in der Charakterisierung der Eigenschaften der verankerten MOF-Filme, wobei dies für drei MOFs (HKUST-1,  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  und  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$ ) durchgeführt wurde. Dabei kamen oberflächen-analytische Methoden wie Schwingquarzmikrowaage, Röntgendiffraktometrie, Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie, Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie zum Einsatz. Für den Aufbau von MOFs auf Oberflächen wurde die Flüssigphasen-Epitaxie-Methode (LPE-Methode) verwendet, die das Schritt-für-Schritt-Wachstum von ultradünnen, kristallinen und orientierten MOF-Filmen (bekannt als SURMOFs) ermöglicht.

Im ersten Teil der Arbeit wurden durch die Variation der Präparationsparameter erfolgreich die Bedingungen herausgearbeitet, die die Herstellung von SURMOFs vergleichbarer Qualität gewährleisten. Die Untersuchungen der Eigenschaften von SURMOFs bildeten den zweiten Punkt dieser Doktorarbeit, wobei man sich auf die Wasserstabilität und die Beladung fokussierte. Dabei wurde gezeigt, dass die untersuchten SURMOFs für die Anwendung in wässrigen Milieu aufgrund des Auflösens der MOF-Struktur unter Wassereinfluss nicht geeignet sind. Durch die Beladung wurden die Eigenschaften von SURMOFs gezielt verändert, so dass Photoaktivität (Beladung mit  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  und Rhodamin B) bzw. elektrochemisch aktive Zentren (Beladung mit Ferrocen) erzeugt werden konnten. Die Untersuchungen der Beladungsprozesse erbrachten außerdem einige Erkenntnisse über Faktoren (wie Porengröße oder Wahl des Lösungsmittels), die für die erfolgreiche Einlagerung von Molekülen in den Poren von MOFs von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Metal-organic frameworks (MOFs) represent a new class of porous materials, they comprise metal ions or metal clusters linked by organic ligands into network structure. The coating of surfaces with thin MOF-films enables the specific modification of the surfaces properties, thus enhancing the area of application. The main goal of this thesis was the investigation of the MOFs growth on functionalized Au-surfaces and the characterization of the properties of this surface-anchored MOF-films. This was done for HKUST-1,  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  und  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  MOFs. Various surface-analytical techniques e.g. quartz crystal microbalance, x-ray diffraction, infrared reflection absorption spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy were applied. For the build-up of the MOFs-film on

the surface the liquid phase epitaxy approach (LPE) was used, this method uses step-by-step growth of ultrathin, crystalline and ordered MOF-films (know as SURMOFs).

In the first part of this thesis the optimal conditions for the preparation of SURMOFs with comparable and good quality are investigated and found by variation of the preparation parameters. In the second part the properties of the SURMOFs are investigated, while focusing on the waterstability and loading properties. It was shown that due to dissolution in water this SURMOFs are not suited to be used in water environment. The selective changing of properties through loading was possible. Photoactivity (loading with  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  and Rhodamin B) and electrochemically activ centers (loading with Ferrocene) could be generated. During the investigation of the loading processes several key-factors (like the size of the pores or the solvent used), which are of great importance for successful loading of molecules into the pores of MOFs, were discovered.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>iv</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) . . . . .	1
1.2 Oberflächenbeschichtungen mit MOFs . . . . .	4
1.2.1 Substrate für MOF-Filme . . . . .	4
1.2.1.1 Selbst-organisierende Monolagen (SAMs) . . . . .	5
1.2.2 Klassen der MOF-Filme . . . . .	7
1.2.2.1 Polykristalline MOF-Filme . . . . .	7
1.2.2.2 SURMOF-Filme . . . . .	8
<b>2 Untersuchungsmethoden</b>	<b>11</b>
2.1 Schwingquarzmikrowaage (QCM) . . . . .	11
2.1.1 Allgemeine Grundlagen . . . . .	11
2.1.1.1 Piezoelektrische Effekt und Quarzkristall . . . . .	11
2.1.1.2 Sauerbrey-Gleichung . . . . .	13
2.1.2 Analyse der QCM-Daten von SURMOFs . . . . .	16
2.2 Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	18
2.2.1 Allgemeine Grundlagen . . . . .	18
2.2.2 Analyse der XRD-Daten von MOFs/SURMOFs . . . . .	23
2.2.2.1 Kristallstruktur . . . . .	23
2.2.2.2 Orientierung der Wachstumsrichtung eines SURMOF-Filmes	23
2.2.2.3 Bestimmung der Schichtdicke . . . . .	24
2.2.2.4 Beladung von MOFs/SURMOFs . . . . .	24
2.3 Infrarot-Spektroskopie . . . . .	26
2.3.1 Allgemeine Grundlagen . . . . .	26
2.3.2 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) . . . . .	29
2.4 Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (SPR) . . . . .	30
2.5 Weitere Methoden . . . . .	33
2.5.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	33

2.5.2	Fluoreszenzmikroskopie . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>37</b>
3.1	Chemikalien . . . . .	37
3.2	Herstellung von Proben . . . . .	39
3.2.1	Goldsubstrate . . . . .	39
3.2.1.1	Gold-Wafer . . . . .	39
3.2.1.2	QCM- und SPR-Substrate . . . . .	39
3.2.2	SAMs . . . . .	39
3.2.3	SURMOFs . . . . .	40
3.2.3.1	Pumpen-System . . . . .	40
3.2.3.2	QCM und SPR . . . . .	41
3.2.4	MOF-Pulver . . . . .	42
3.3	Beladung . . . . .	42
3.3.1	Aus der Gasphase mit QCM . . . . .	42
3.3.2	Aus der Flüssigphase . . . . .	44
3.3.2.1	SURMOF und MOF-Pulver . . . . .	44
3.3.2.2	Beladung mit QCM und SPR . . . . .	44
3.3.2.3	In-Situ Beladung von SURMOFs . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Verankerung und Wachstum von MOF-Filmen auf Oberflächen</b>	<b>45</b>
4.1	Optimierung von Präparationsparameter von HKUST-1 SURMOF . . . . .	46
4.2	Verankerung und Wachstum von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$ SURMOF . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Wasserstabilität von MOFs</b>	<b>63</b>
5.1	Einleitung . . . . .	63
5.2	Wasserstabilität von HKUST-1 . . . . .	65
5.2.1	SURMOF . . . . .	65
5.2.2	MOF-Pulver . . . . .	71
5.3	Wasserstabilität von $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$ . . . . .	72
5.3.1	SURMOF . . . . .	73
5.3.2	MOF-Pulver . . . . .	74
5.4	Zusammenfassung . . . . .	75
<b>6</b>	<b>Beladungen von SURMOFs und MOFs</b>	<b>77</b>
6.1	Einleitung . . . . .	77
6.2	HKUST-1 MOF . . . . .	79
6.2.1	Beladung mit Ferrocen . . . . .	80
6.2.1.1	Beladung aus der Flüssigphase . . . . .	81
6.2.1.2	Elektrochemische Eigenschaften des Ferrocen@HKUST-1 SURMOFs . . . . .	84
6.2.2	Beladung mit Farbstoffen . . . . .	86

6.2.2.1	Eu(bzac) <sub>3</sub> bipy . . . . .	86
6.2.2.2	Rhodamin B . . . . .	91
6.2.2.3	Aus der Flüssigphase . . . . .	91
6.2.2.4	In-situ Beladung . . . . .	93
6.3	Beladung von [Cu <sub>2</sub> (bdc) <sub>2</sub> dabco] und [Cu <sub>2</sub> (ndc) <sub>2</sub> dabco] . . . . .	96
6.3.1	Beladung mit Ferrocen aus der Gasphase . . . . .	97
6.3.1.1	MOF-Pulver . . . . .	97
6.3.1.2	SURMOF . . . . .	100
6.3.2	Beladung mit Ferrocen aus der Flüssigphase . . . . .	101
6.3.3	Zusammenfassung und Vergleich der Beladungseigenschaften beider MOFs . . . . .	104
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>106</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>127</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>132</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>134</b>

# Abkürzungsverzeichnis

bdc	1,4-Benzoldicarboxylat
BTC	1,3,5-Benzoltricarboxylat
CuAc <sub>2</sub>	Kupferacetat
dabco	1,4-Diazabicyklo[2.2.2]oktan
EtOH	Ethanol
Eu(bzac) <sub>3</sub> bipy	Europium(III)-2,2'-dipyridyl-tri(benzoylacetat)
Fc	Ferrocen
Fc <sup>+</sup>	Ferrocenium-Ion
HKUST-1	[Cu <sub>3</sub> BTC <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] MOF
IR	Infrarot-Spektroskopie
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
LM	Lösungsmittel
LPE	Flüssigphasen-Epitaxie; Engl.: liquid-phase epitaxy
MHDA	16-Merkaptohexadecansäure
MOF	metall-organische Gerüstverbindung; Engl.: metal-organic framework
MUD	11-Mercapto-1-undecanol
ndc	1,4-Naphthalendicarboxylat
PP1	4,4'-Pyridylbenzolphanthiol
QCM	Schwingquarzmikrowaage; Engl.: quartz crystal microbalance
QCM-D	QCM mit Dissipationsmessung
RT	Raumtemperatur
SAM	selbstorganisierende Monolage; Engl.: self-assembled monolayer
SBU	polynuklearen Cluster-Verbindung als Knotenpunkt in MOF; Engl.: secondary building unit
SPR	Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie
SURMOF	dünner, quasimonokristalliner und orientierter MOF-Film auf einer Oberfläche; Engl.: surface anchoring metal-organic frameworks
XRD	Röntgendiffraktometrie; Engl.: x-ray diffraction
XX@MOF	Molekül XX eingelagert in MOF

# 1. Einleitung

## 1.1 Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs)

Poröse Materialien spielen aufgrund ihrer Fähigkeit, Stoffe aufzunehmen und freizusetzen, eine Schlüsselrolle in vielen Bereichen. Die Anwendungsbereiche solcher Materialien erstrecken sich von der Gasspeicherung für industrielle Prozesse bis zur Membrantechnologie für biologische Systeme.

Poröse Materialien lassen sich durch die spezifische Oberfläche<sup>1</sup> in  $\text{m}^2/\text{g}$  und die durchschnittliche Porengröße charakterisieren und aufteilen. Nach IUPAC-Klassifizierung wird zwischen mikroporösen (Porengröße unter 2 nm), mesoporösen (Porengröße zwischen 2 nm und 50 nm) und makroporösen (Porengröße über 50 nm) Materialien unterschieden [1]. Nach der chemischen Zusammensetzung wird zwischen anorganischen, organischen und Hybrid-Materialien differenziert.

Zu den bekanntesten Vertretern organischer poröser Materialien gehört Aktivkohle [2]. Die Herstellung solcher Materialien ist aufgrund der großen Vielfalt der vorhandenen Komponenten vergleichbar einfach und kostengünstig. Sie zeigen aber eine ungeordnete Porenverteilung, wobei Porengröße und Form stark variieren. Auf der anderen Seite weisen anorganische poröse Materialien, zu denen Zeolithe und Aluminophosphate gehören, eine geordnetere Struktur auf [3]. Porengröße und Porenform solcher Materialien lassen sich durch unterschiedliche Synthesewege einstellen, was aber zu einem komplizierten und kostenintensiven Herstellungsprozess führt.

Metall-organische Gerüstverbindungen (engl.: **metal-organic frameworks**, kurz: MOFs) repräsentieren eine neue Klasse poröser Materialien, die in den letzten Jahren intensiv erforscht wird [4–7, 7–17]. Als anorganisch-organisch Hybridmaterial kombinieren MOFs die geordnete Porenstruktur der anorganischen Materialien mit der großen Vielfalt und der einfachen Herstellung, die typisch für organische Materialien ist. Der Begriff MOF wurde von O. Yaghi eingeführt, der als erster 1999 den sogenannten MOF-5 synthetisierte. Das zugängliche Porenvolumen und die spezifische Oberfläche von MOF-5 übertrafen dabei alle bis dahin bekannte Materialien. Seitdem erfährt das Gebiet große Aufmerksamkeit, was die Anzahl der publizierten Artikeln exponentiell wachsen ließ.

---

<sup>1</sup>die gesamte Fläche, die für Gastmoleküle zu Verfügung steht.

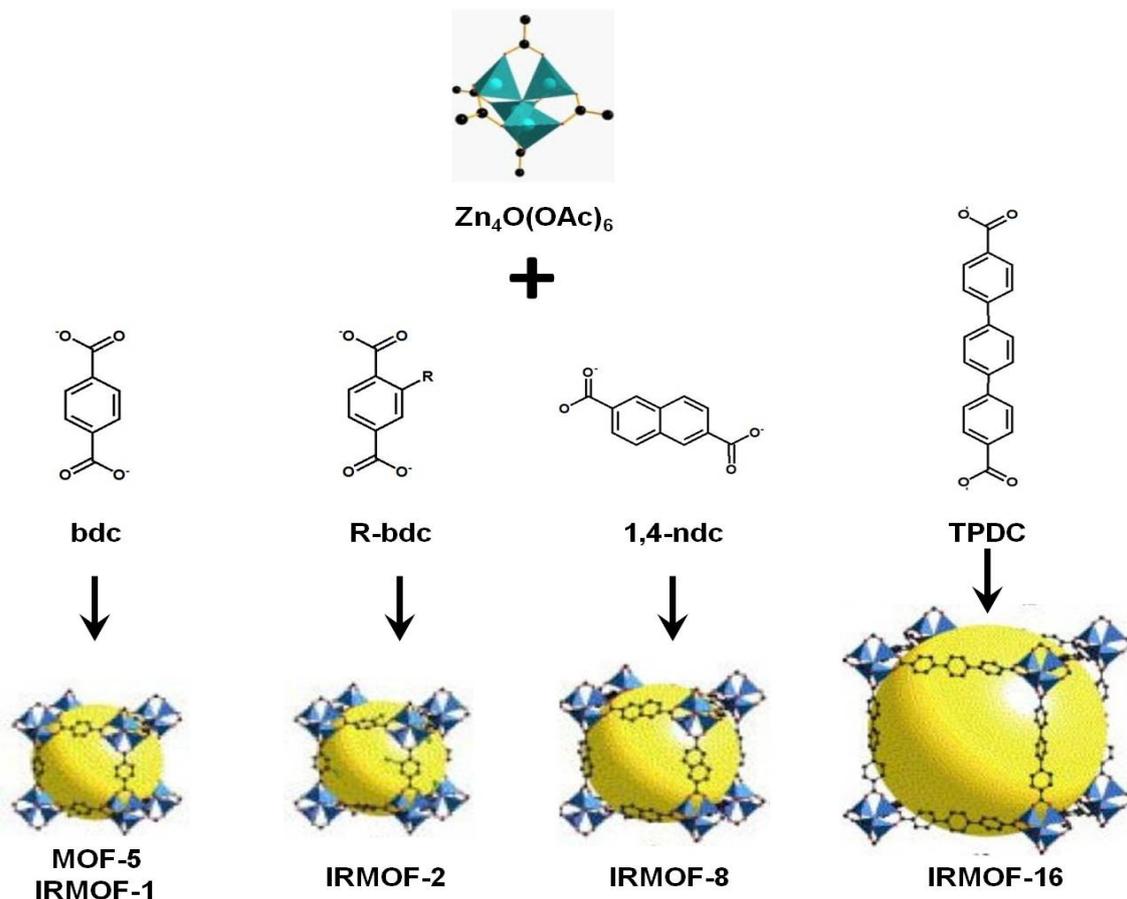
Ein MOF besteht aus anorganischen Clustern, die über zwei- bzw. mehrzähligen organische Linker zu einer geordneten ein- bis dreidimensionalen Struktur verknüpft sind. Als anorganische Baueinheit werden sowohl isolierte Metallionen als auch Metall-Sauerstoff-Cluster - meistens bestehend aus Übergangsmetallen wie  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  - eingesetzt. Die Metall- bzw. Metalloxidcluster stellen einen Knotenpunkt des MOF-Systems dar. Dabei beeinflussen die Oxidationszustand und die Koordinationszahl des verwendeten Metalls die Geometrie des entstandenen MOF-Gerüsts. Bei den meistens MOFs besteht der Knotenpunkt aus einer polynuklearen Cluster-Verbindung, die auch als SBU-Einheit (engl.: **secondary building unit**) bezeichnet wird. Die SBUs werden aus zwei oder mehr Metallionen gebildet, wobei die Verknüpfung über multidentaten Linker erfolgt. Als Linker kommen meistens O- oder N-Donor-Liganden zum Einsatz. Als O-Donor-Ligand fungieren fast ausschließlich Carboxylate, die eine unterschiedliche Koordination an die Metallzentren aufweisen können (monodentat, bidentat verbrückend, bidentat chelatisierend). Die am häufigsten eingesetzten N-Donor-Liganden stellen die Pyridinderivate wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan (kurz dabco) dar. Die Größe und die Form des Linkers ist für die Porengröße und Funktionalität des entstandenen MOFs ausschlaggebend, wobei sie aufgrund einer großen Vielfalt von in Frage kommenden Linkern fast beliebig einstellen lassen. Das Grundgerüst von MOFs entsteht durch eine koordinative Bindung von Linker an die SBU-Einheit, worauf die relativ hohe Stabilität von MOFs beruht.

In Abbildung 1.1 ist am Beispiel der isoretikularen MOF-Reihe, auch bekannt als IRMOFs, das Aufbauprinzip von MOFs veranschaulicht [18]. Als Knotenpunkt der Reihe fungiert die  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{Ac}^2)_6$ -SBU-Einheit. Sie ist aus  $\text{ZnO}_4$ -Tetraedern (blau dargestellt) aufgebaut, die über die Carboxylat-Gruppe des Linkers zu einer oktaedrischen Einheit verknüpft werden. Der Aufbau des MOF-Gerüsts erfolgt durch die Bindung eines Linkers an zwei SBU-Einheiten, wobei eine kubisch-primitive Einheitszelle entsteht. Zum ersten Glied der IRMOF-Reihe gehört MOF-5, bei dem Terephthalsäure (bdc) als Linker fungiert. Durch Ersetzen des Terephthalat-Linkers durch einen anderen Linker wie 1,4-Naphthalendicarboxylat (ndc) entsteht eine Reihe von MOF-Strukturen, die zwar gleiche SBU-Einheit und räumliche Anordnung, aber unterschiedliche Porengröße aufweisen. Die meisten MOFs in Pulverform werden durch ein Zusammensetzen von Metallsalz- und Linker-Lösungen mit anschließender thermischer Behandlung bei 100-200 °C in einem Autoklaven synthetisiert. Sowohl die elektrochemische, sonochemische und mechanochemische Methode als auch die Bestrahlung mit Mikrowellen gehören zu den weiteren möglichen Synthesewege für MOF-Pulver [19].

Die möglichen Anwendungsgebiete von MOFs sind breit gefächert. Aufgrund ihrer porösen Struktur ist die Gasspeicherung eine vielversprechende Anwendungsmöglichkeit von MOFs [20–26]. Dabei wurde die Speicherung von Wasserstoff am intensivsten untersucht, der als Energieträger bei Brennstoffzellen-betriebenen Fahrzeugen zum Einsatz kommt.

---

<sup>2</sup>Ac - Acetat



**Abbildung 1.1:** Aufbau Prinzip von isoretikularen MOF-Reihe basierend auf  $Zn_4O(OAc)_6$ -SBU-Einheit (nach [6]).

Die Ergebnisse mehreren Studien zeigten, dass MOFs im Vergleich zu herkömmlichen Materialien eine hohe  $H_2$ -Kapazität aufweisen. So wird in MOF-177 ( $Zn_4O(BTC)_2$ ) bis zu 7,5% wt. Wasserstoffspeicherung erreicht. Die Speicherung von weiteren Gasen wie Schwefelwasserstoff, Ammoniak oder Acetylen in MOF-Strukturen lässt sich ebenfalls verwirklichen. Durch die Variation der Porengröße oder durch den Einbau von speziellen Linkern lassen sich MOFs für Gastrennung einsetzen [27, 28]. So lässt sich z.B. mit  $Mg_3(ndc)_2$  MOF eine Trennung von  $O_2/H_2$  von  $N_2$  erreichen, während  $Mg(HCOO)_2$  MOF eine hohe Affinität zu  $C_2H_2$  im Vergleich zu  $CO_2$  bzw.  $CH_4$  zeigt. Diese Fähigkeiten sind für viele industrielle Prozesse von großen Bedeutung. Aufgrund ihrer thermischen Stabilität und des Vorhandenseins von Metallzentren sind die poröse MOF-Materialien hervorragend für katalytische Prozesse geeignet [20, 29, 30]. So wurde MOF-5 als Katalysator für die Friedel-Crafts-Alkylierung von Toluol eingesetzt, wobei die Para-Alkylierung favorisiert wurde. Schließlich ist eine pharmazeutische Anwendung von MOFs, spezielle beim Wirkstofftransfer, möglich [31–33]. Die erste Studie in diesem Bereich zeigte eine stattgefunden Beladung von MIL-53 ( $Cr(OH)(bdc)$ ) mit Ibuprofen, wobei dessen Freisetzung unter physiologischen Bedingungen bis zu drei Wochen dauerte.

Die Verankerung von MOFs auf unterschiedlichen Oberflächen stellt eine Erweiterung

ihrer Anwendungsmöglichkeiten dar. Die resultierenden dünnen MOF-Filme können in Sensorik, Membrantechnologie und Katalyse angewendet werden. Im unteren Abschnitt werden die wichtigsten Aspekte der Beschichtung von unterschiedlichen Oberflächen mit MOFs diskutiert.

## 1.2 Oberflächenbeschichtungen mit MOFs

Die Beschichtungstechnologie spielt in vielen Bereichen wie Sensorik oder Katalyse eine wichtige Rolle. Dabei kommt es sehr auf die Art der Beschichtung und deren Charakteristika, wie Homogenität oder Schichtdicke, an. Aufgrund der porösen Eigenschaften eröffnet die Aufbaumöglichkeit eines dünnen MOF-Filmes auf Oberflächen eine neue vielversprechende Perspektive. Durch die Beschichtung mit MOF-Filmen lassen sich z.B. optische und elektrische Eigenschaften von Oberflächen zielgerichtet verändern. Dies kann sowohl durch die geeignete Wahl des MOFs als auch durch dessen Beladung mit z.B. Farbstoffmolekülen oder Metall-Nanopartikel erreicht werden [34].

Als einer der ersten berichtete Fischer *et al.* 2005 über eine erfolgreiche Abscheidung eines MOF-5-Filmes auf einer funktionalisierten Oberfläche [35]. Seit dem Zeitpunkt kam es in diesem Bereich zu einer rasanten Entwicklung, so dass zum jetzigen Zeitpunkt sowohl unterschiedliche Beschichtungstechniken als auch eine große Anzahl erfolgreich beschichteter Oberflächen existieren. Aus dieser großen Vielfalt sind schon erste Anwendungsbeispiele hervorgegangen. So entwickelte Allendorf *et al.* einen stressinduzierten Sensor, in dem ein dünner HKUST-1 ( $\text{Cu}_2(\text{BTC})_3$ ) MOF-Film auf einem Microcantilever eines piezoelektrischen Sensorsystem aufgebaut wurde [36]. Die Beladung des Filmes mit unterschiedlichen Molekülen verursacht dabei eine minimale Veränderung der Gitterstruktur, die von der Art der Wechselwirkungen zwischen Gastmolekül und MOF-Gerüst abhängig ist. Dies wird auf die Schwingungsfrequenz des Cantilevers übertragen und ist dadurch detektierbar. Basierend auf diesem Prinzip wurde von Autoren ein reversibler und selektiver Sensor für Wasser-, Methanol- und Ethanol-Dämpfe aufgebaut.

Die entscheidenden Faktoren für eine erfolgreiche Verankerung von MOFs sind die Wahl der zu beschichteten Oberfläche und die Präparationmethode, die für die Qualität des hergestellten MOF-Filmes entscheidend ist. Im folgenden Abschnitt werden diese Faktoren ausführlich diskutiert.

### 1.2.1 Substrate für MOF-Filme

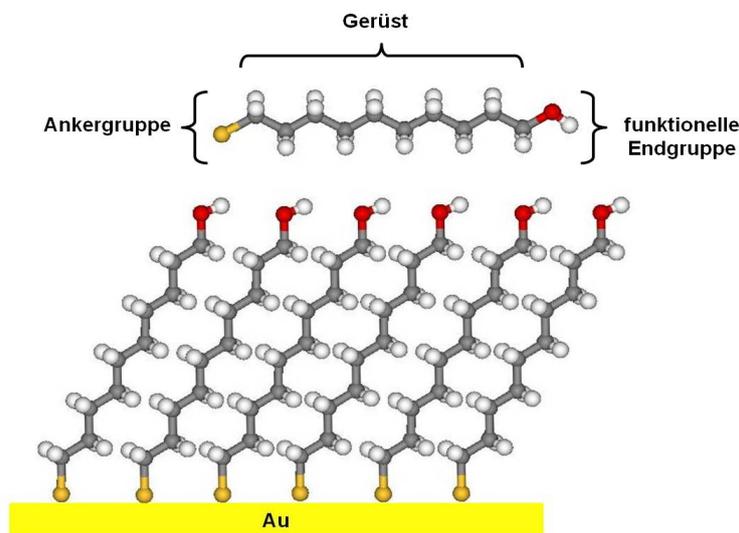
Zurzeit stehen eine große Anzahl schon erfolgreich mit MOFs beschichteter Oberflächen zur Verfügung, wie Metalle (Gold, Silber), Metalloxide ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), Polymere und Textilien [34, 37]. Die Art des verwendeten Substrats wird von der gewünschten Anwendung vorgegeben. So ist z.B. für Membrantechnologie eine Beschichtung von ma-

kroporösen Oxiden oder Polymeren von Interesse. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Goldoberfläche zur Verankerung von MOFs verwendet. Die Oberfläche wurde mit einer selbst-organisierenden Monolage (SAM) funktionalisiert, wodurch die Bindung von MOFs ermöglicht wird. Im Weiteren zeichnet sich die Goldoberfläche über niedrige Rauigkeit (atomare Niveau), zwei dimensionale Kristallinität und langreichweitige Ordnung aus. Im folgenden Abschnitt werden die wichtigsten Aspekte der Beschichtung mit SAMs zusammengefasst.

### 1.2.1.1 Selbst-organisierende Monolagen (SAMs)

Aufgrund ihrer einfachen Herstellung und Stabilität gehören die selbst-organisierenden Monolagen (engl.: self-assembled monolayer; kurz: SAM) zu den viel untersuchten Beschichtungssystemen [38–42]. Unter SAM wird allgemein eine hoch geordnete Monolage organischer Moleküle auf einer Oberfläche verstanden. Dabei kann sich bei den SAM-bildenden Molekülen um Thiole, Disulfide, Silane, Phosphane u.v.m. handeln, wobei SAMs sowohl auf einer Metall- als auch auf einer Oxid-Oberfläche gebildet werden können. Im Folgenden werden am Beispiel der Ausbildung von Thiol-basierenden SAMs auf einer Goldoberfläche die wichtigsten Aspekte der Formierung von SAMs erklärt.

Abbildung 1.2 präsentiert am Beispiel eines Alkanthiols den Aufbau eines SAM-bildenden Moleküls und des daraus resultierenden SAM.



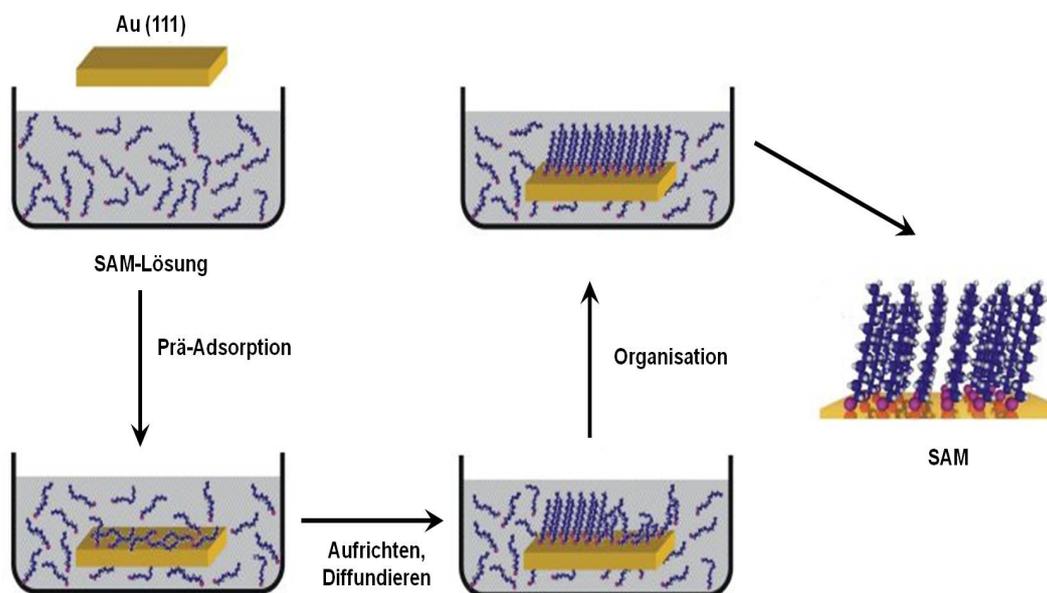
**Abbildung 1.2:** Schematisches Modell einer selbst-organisierenden Organothiولات-Monolage und der drei Komponenten eines SAM-bildenden Moleküls.

Ein typisches SAM-bildendes Molekül ist grundsätzlich aus einer Ankergruppe (bei Thiole eine SH-Gruppe), einem Gerüst und einer funktionellen Endgruppe zusammengesetzt. Aufgrund einer hohen Affinität der Schwefelgruppe zur Metalloberfläche ist diese für die

Bindung des SAM-bildenden Moleküls zum Substrat verantwortlich. Die Bindungsenergie von Thiolen zu Gold liegt bei 180 kJ/mol, weswegen die Thiol-SAMs eine hohe Temperaturstabilität (bis 120<sup>0</sup> C) aufweisen [38]. Das Gerüst eines Thiol-Moleküls ist als Rückgrat für die Orientierung und die Stabilität des ausgebildeten SAM-Filmes verantwortlich. Die Ordnung und die Packungsdichte des gebildeten SAMs wird dabei entscheidend von den zwischen den Gerüsten der prä-adsorbierten Molekülen herrschenden Kräften und Wechselwirkungen beeinflusst.

Die Endgruppe des SAM-bildenden Moleküls bestimmt die physikalische und chemische Oberflächenbeschaffenheit des SAM-Filmes. Es steht eine große Auswahl von Endgruppen (wie COOH-, OH-, NH<sub>2</sub>- usw.) zur Verfügung, weswegen sich Oberflächen mit unterschiedlichsten Eigenschaften präparieren lassen. So erzeugt die Verwendung einer OH- bzw. COOH-Gruppe einen hydrophilen SAM-Film, während mit einem CF<sub>3</sub>-terminierten SAM eine stark hydrophobe Oberfläche erhält wird.

Die SAM-Filme lassen sich durch Deposition aus der Gasphase oder aus einer Lösung herstellen, wobei sich die Auswahl der Herstellungsmethode nicht auf die Eigenschaften von SAMs auswirkt [43–45]. Die nasschemische Methode, bei der die Herstellung von SAM durch Eintauchen des zu beschichteten Substrats in die SAM-Lösung erfolgt, hat sich aufgrund einer vergleichbar einfachen Durchführbarkeit in den meisten Laboren durchgesetzt. In Abbildung 1.3 ist die Präparation eines Alkanthiol-SAMs aus der Lösung dargestellt.



**Abbildung 1.3:** Präparationsschritte von SAMs aus einer Lösung mit schematischer Darstellung des Ablaufs der Selbstordnung (nach [46]).

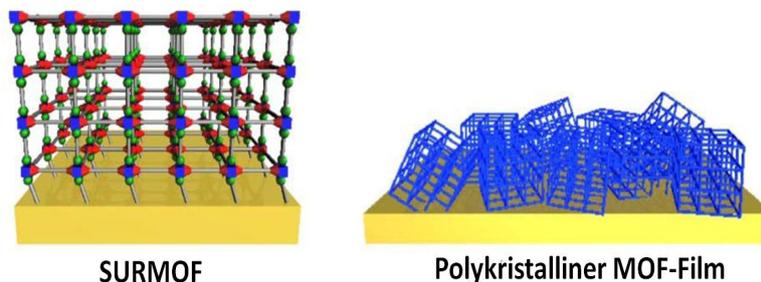
Der Prozess der Bildung von SAM durchläuft dabei mehrere Stufen und beginnt mit dem Einlegen von Substrat (in dieser Arbeit Au(111)) in eine ethanolische Thiol-Lösung. Beim Prä-Adsorptionsschritt, der nur wenige Minuten dauert, physisorbieren die SAM-

bildende Moleküle auf der Oberfläche. Dabei liegen die meisten Moleküle auf der Oberfläche, weswegen der Bedeckungsgrad noch niedrig ist. Beim zweiten Schritt chemisorbieren die Moleküle und es kommt zur deren Selbstordnung. Dabei richten sich die adsorbierten Moleküle auf und ordnen sich nebeneinander an. Dieser Prozess nimmt die meisten Zeit der SAM-Bildung in Anspruch und kann in Abhängigkeit vom gewählten SAM mehrere Minuten bis mehrere Stunden dauern.

Im Rahmen dieser Arbeit diente SAM als ein Haftvermittler zwischen Goldoberfläche und MOF, was die Herstellung von dünn kristallinen homogenen MOF-Filmen ermöglicht. Die Qualität des verwendeten SAM-Filmes und dessen Terminierung sind dabei die ausschlaggebenden Faktoren für ein erfolgreiches Wachstum von MOFs und bestimmen außerdem deren Orientierung und Kristalinität. Im Rahmen dieser Arbeit kamen Carboxylat-, Hydroxyl- und Pyridin-terminierte SAMs zum Einsatz.

## 1.2.2 Klassen der MOF-Filme

Je nach Beschaffenheit unterscheidet man zwischen zwei Klassen von MOF-Filmen: polykristalline und quasimonokristalline Filme, auch als SURMOF (engl.: **s**urface **a**nchoring **m**etal-**o**rganic **f**rameworks) bekannt (siehe Abbildung 1.4) [34]. Im folgenden Abschnitt wird auf die beide MOF-Klassen eingegangen, wobei der Schwerpunkt bei SURMOF liegt.



**Abbildung 1.4:** Schematische Darstellung der zwei Klassen von MOF-Filmen (nach [47])

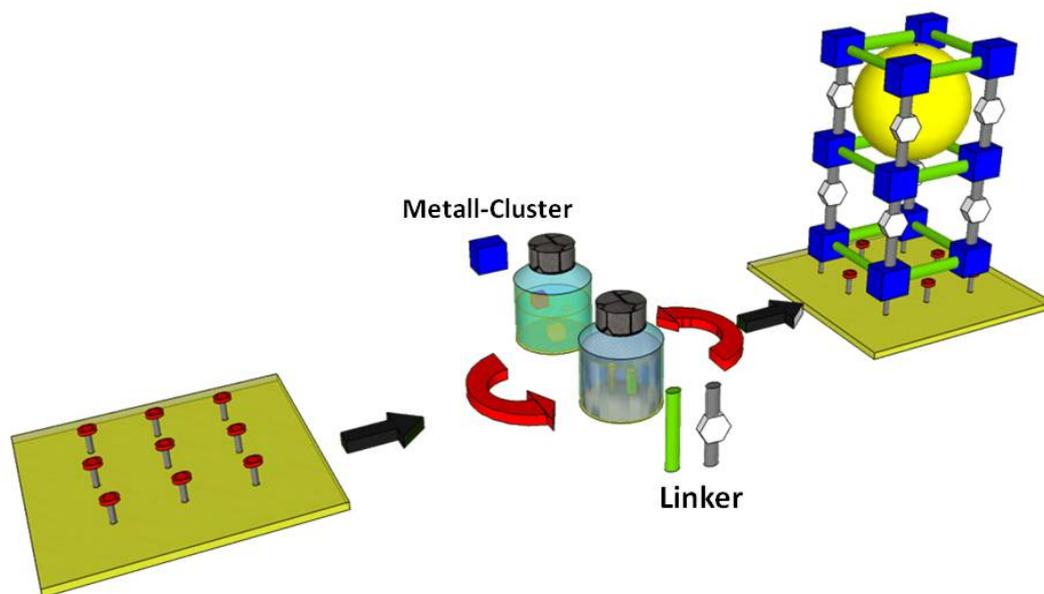
### 1.2.2.1 Polykristalline MOF-Filme

Bei den polykristallinen MOF-Filmen handelt es sich um zufällig orientierte oder aufgrund der Beschaffenheit der zu beschichteten Oberfläche bevorzugt orientierte MOF-Kristalle oder Partikel, die einen kompletten oder verstreuten Film bilden [34, 48–50]. Die Dicke solcher Filme ist von der Größe der MOF-Partikel abhängig und liegt im Bereich von einigen Mikrometern. Die chemischen Eigenschaften solcher Filme sind den entsprechenden MOF-Pulvern ähnlich. Die polykristallinen MOF-Filme lassen sich mit unterschiedlichen Methoden herstellen, wobei die meist von denen in zwei Klassen (direkte Synthese und Keimwachstum) aufgeteilt werden können. Bei der direkten Synthese wird im Allgemeinen

das zu beschichtende Substrat mit für die Herstellung von MOF benötigten Komponenten bei unterschiedlichen Bedingungen zusammengebracht. Das Wachstum von MOF erfolgt dabei sowohl in der Lösung als auch auf der Oberfläche. Zu dieser Herstellungsklasse gehören die in-situ Kristallisation [51–53], die Mikrowellen-induzierte thermische Deposition (MITD) [54] und Dip-Coating [55]. Beim Keimwachstum erfolgt das Wachstum von MOF-Filmen über zwei Schritte [56–58]. Beim ersten Schritt wird ein Impfkristall auf der Substratoberfläche abgelagert. Das Wachstum von MOF auf dem Impfkristall erfolgt im zweiten Schritt, wobei unterschiedliche Methoden wie solvothermale Synthese zum Einsatz kommen. Es existieren noch weitere Herstellungsmethoden für MOF-Filme, wie die elektrochemische [59] oder Gellagen-Synthese [60], wobei sie weniger verbreitet sind. Die kristallinen MOF-Filme zeichnen sich durch eine hohe Rauigkeit und Inhomogenität aus, was für viele Anwendungen unvorteilhaft ist. Zudem ist die Schichtdicke solcher Filme schlecht einstellbar, was zum größten Nachteil dieser MOF-Filme gehört.

### 1.2.2.2 SURMOF-Filme

Die Nachteile der polykristallinen Filme entfallen bei der zweiten Klasse der SURMOF-Filme. Als SURMOF werden ultardünne (in Nanometerbereich) MOF-Multilagen bezeichnet, die quasimonokristallin sind und eine bevorzugte Kristallorientierung zeigen [61–66]. Außerdem sind solche MOF-Filme sehr glatt und weisen eine Rauigkeit auf, die im Bereich von einigen Einheitszellen liegt. Die SURMOF-Filme werden ausschließlich nach Flüssigphasen-Epitaxie (engl.: **liquid-phase epitaxy**, kurz: LPE), auch Schritt-für-Schritt Methode genannt, hergestellt, die von Shekhah *et al.* 2007 an der Ruhr-Universität Bochum entwickelt wurde. Das Grundprinzip dieser Methode besteht darin, dass das zu beschichtete Substrat (in dieser Arbeit mit einem SAM beschichtete Gold-Wafer) abwechselnd in die Metall-Precursor- und die Linker-Lösung eingetaucht wird. Dadurch werden die einzelnen MOF-Komponente schichtweise auf die Oberfläche aufgetragen, wobei das Wachstum von MOF durch eine mehrfache Wiederholung dieser Prozedur erfolgt. Als Zwischenschritt erfolgt eine Spülung mit dem entsprechenden Lösungsmittel, wodurch die nicht abreagierten oder schwach physisorbierten Komponenten von der Oberfläche entfernt werden. Abbildung 1.5 veranschaulicht das Funktionsprinzip der LPE-Methode. Als einer der ersten wurde HKUST-1 MOF auf der mit unterschiedlich terminierten SAMs beschichteten Oberfläche nach der LPE-Methode aufgebaut [61]. Es wurde ein lineares Wachstum des HKUST-1 Filmes beobachtet, wobei dessen kristalline Struktur nach dem Vergleich mit XRD-Daten von HKUST-1 Pulver bestätigt wurde. In Abhängigkeit des verwendeten SAMs wurden unterschiedliche Wachstumsrichtungen festgestellt [65]. Ein [100]-Wachstum war auf einem COOH-terminierten SAM zu beobachten. Auf einem Hydroxyl- und Pyridin-terminierten SAM wurde eine [111]-Wachstumsorientierung bevorzugt. Außerdem wies der verankerte HKUST-1 SURMOF-Film eine sehr glatte Oberfläche auf,



**Abbildung 1.5:** Schematische Darstellung der LPE-Methode zur Herstellung von SURMOF (nach [67]).

deren Rauigkeit in Bereich von 5-6 nm über eine Fläche von  $100 \mu\text{m}^2$  lag [66]. Einige weitere MOF-Filme lassen sich mit der LPE-Methode aufbauen, wie  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  und MOF-2 ( $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2]$ ) [68–70].

Die LPE-Methode bringt einige wichtige Vorteile mit sich. So erlaubt sie ein Wachstum von MOF-Filmen mit definierter Schichtdicke, die durch die Anzahl der Aufbauzyklen vorgegeben wird. Nach der Methode hergestellte SURMOF-Filme sind nicht interpenetriert. Dadurch können MOFs synthetisiert werden, die in Pulverform nur interpenetriert vorliegen, wie MOF-2 oder MOF-508. Außerdem gestattet die LPE-Methode ein Wachstum von heterogenen MOF-Strukturen, indem während der Präparation sowohl Metall-Precursor als auch Linker austauscht werden. Die LPE-Methode erlaubt in-situ Beobachtung des Wachstums von MOF auf der Oberfläche (z.B. mit Hilfe von QCM), so dass die Wachstumsmechanismen aufgeklärt werden können. Abschließend lassen sich mit der LPE-Methode auch Beladungen der verankerten MOFs durchführen, indem die zu beladene Moleküle während der Präparation angeboten werden. Dadurch werden die Stoffe homogen in die Struktur von SURMOFs eingelagert, was in Pulverform nicht möglich ist. Zwei unterschiedliche Aufbauten werden verwendet, um die LPE-Methode zu praktizieren: Pumpen- und Spray-System. Beim Pumpen-System befindet sich das zu beschichtende Substrat in einer temperierten Zelle, die abwechselnd mit Hilfe von Pumpen mit den entsprechenden Lösungen befüllt wird<sup>3</sup>. Die Verweilzeit des Substrats in den jeweiligen Lösungen liegt zwischen 15 und 30 Minuten, so dass für die Herstellung von SURMOF aus 40 Zyklen mehrere Stunden benötigt werden. Die alternative Präparationsmöglichkeit von SURMOF ist das Sprüh-System. Dabei wird das senkrecht befestigte Substrat

<sup>3</sup>Die Funktionsweise der Pumpen-Systems wird ausführlich in der Kapitel 3 beschrieben.

via Sprühdüsen abwechselnd mit den entsprechenden Lösungen besprüht. Die Reaktionszeiten liegen dabei zwischen 30 und 60 Sekunden, was zu den größten Vorteilen der Methode gehört. Gleichzeitig weisen so hergestellte Filme aufgrund des kinetisch kontrollierten Wachstums eine vergleichbar höhere Rauigkeit auf.

In dieser Arbeit werden am Beispiel von HKUST-1,  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  und  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  MOF die Präparation und die Eigenschaften von SURMOF-Filmen untersucht. In Kapitel 2 werden die Grundlagen der für die Charakterisierung verwendeten Techniken vorgestellt, wobei die wichtigsten experimentellen Vorgehensweisen in Kapitel 3 ausführlich aufgelistet werden. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der Optimierung von Präparationsbedingungen für das Wachstum von HKUST-1 SURMOF und die Ergebnisse der Verankerung und des Wachstums von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF auf der Pyridin-terminierten Goldoberfläche vorgestellt. Die Untersuchungen der Wasserstabilität von HKUST-1 und  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  MOF werden in Kapitel 5 zusammengefasst. In Kapitel 6 werden die Ergebnisse der Beladung von HKUST-1,  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  und  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  mit unterschiedlichen Molekülen sowohl aus der Gasphase als auch aus der Flüssigphase präsentiert. Abschließend folgt eine kurze Zusammenfassung der Arbeit samt Ausblick.

## 2. Untersuchungsmethoden

### 2.1 Schwingquarzmikrowaage (QCM)

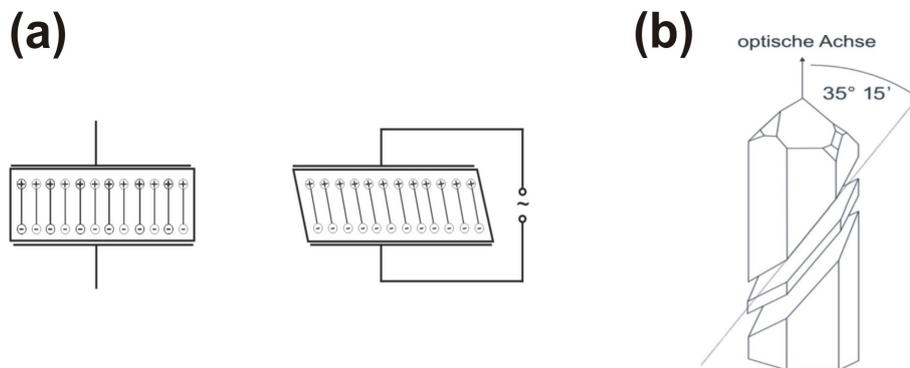
Die Schwingquarzmikrowaage (engl.: quartz crystal microbalance; kurz: QCM) wird seit nunmehr über vier Dekaden zur Bestimmung kleinster Massen in der Oberflächenanalytik eingesetzt. Während die QCM-Technik früher meist nur für die Schichtdickebestimmung von adsorbierten Metallfilmen im Vakuum eingesetzt wurde, führte die neueste Weiterentwicklung der Technik in den letzten 10 Jahren dazu, dass QCM-Messungen auch im flüssigen Milieu betrieben werden können. Das zentrale Element dieser Messtechnik besteht aus einer piezoelektrischen Quarzscheibe, in der durch das Anlegen von Wechselspannung Schwingungen angeregt werden. Die Resonanzfrequenz der Schwingungen ändert sich in Abhängigkeit von der auf der Scheibe abgeschiedenen Masse, was bei der QCM-Messungen detektiert wird [71, 72]. Der Hauptvorteil der Methode liegt dabei in der sehr niedrigen Nachweisgrenze, die im Bereich von wenigen Nanogramm liegt, was um einen Faktor 100 empfindlicher als bei einer herkömmlicher Feinwaage ist. Die neuestentwickelte Technik erlaubt die Aufzeichnung von Dissipationsänderungen, wodurch die QCM-Technik sich für die Untersuchung von viskoelastischen Eigenschaften adsorbierten Filmen eignet.

#### 2.1.1 Allgemeine Grundlagen

##### 2.1.1.1 Piezoelektrische Effekt und Quarzkristall

Die physikalische Grundlage der QCM-Methode bildet der piezoelektrische Effekt [71, 72]. Als Piezoelektrizität wird die Erzeugung elektrischer Ladungen an der Oberfläche eines Festkörpers durch Zug, Druck oder Torsion bezeichnet. Der Effekt wurde erstmals von Pierre und Jacques Curie 1880 entdeckt und tritt ausschließlich bei Kristallen ohne Inversionszentrum auf. Die Verformung eines Festkörpers als Folge eines angelegten elektrischen Feldes wird als reziproker piezoelektrischer Effekt bezeichnet. Durch Anlegen von Wechselspannung an einem piezoelektrischen Kristall lassen sich unterschiedliche Schwingungen anregen. Es wird dabei zwischen Torsions-, Dickenschers- und Biegeschwingungen unterschieden, deren Anregung von der Orientierung des verwendeten Kristalls abhängig ist.

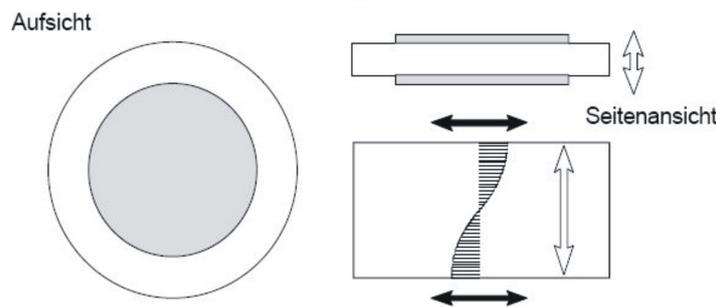
Für die QCM-Technik sind aber nur die Dickenscherschwingungen relevant, die in Abbildung 2.1(a) schematische dargestellt sind.



**Abbildung 2.1:** (a) Schematische Darstellung der durch das Anlegen einer elektrischen Spannung an einer Quarzscheibe erzeugten Dickenscherschwingung; (b) AT-Schnitt durch einen Quarzkristall [73].

Durch das Anpassen der Frequenz der angelegten Wechselspannung lassen sich die im Quarzkristall erzeugte Schwingungen zur Resonanz bringen. Die Resonanzfrequenz hängt dabei von mehreren Faktoren, wie Viskosität oder Masse des adsorbierten Filmes ab, was als analytisches Messprinzip ausgenutzt wird. Aufgrund ihrer niedrigeren Produktionskosten und höheren Stabilität eignen sich piezoelektrische Quarzkristalle hervorragend als Resonatoren. Als QCM-Sensor wird dabei eine dünne Quarzscheibe benutzt, in der die Dickenscherschwingungen angeregt werden. Damit eine Quarzscheibe sich als Sensor eignet, müssen mehrere Voraussetzungen erfüllt werden. Dies wird durch die Nutzung von trigonal strukturiertem  $\alpha$ -Quarz erreicht, der kein Inversionszentrum aufweist. Der  $\alpha$ -Quarz wird dabei in einem Winkel von  $35,15^\circ$  zur optischen Achse des Quarzkristalls (AT-Schnitt, siehe Abbildung 2.1(b)) geschnitten. Die so gewonnene Quarzscheibe schwingt im massenempfindlichen Dickenschersmodus und besitzt dabei eine deutlich geringere Temperaturempfindlichkeit ( $1\text{Hz/K}$ ). Das Anlegen von Wechselspannung wird durch das Aufdampfen von dünnen Metallelektroden (in dieser Arbeit Gold-Elektroden) auf die Ober- und Unterseite der Quarzscheibe ermöglicht. Die Elektroden werden gleichzeitig für die Detektion der Schwingungen verwendet. Abbildung 2.2 zeigt die schematische Darstellung eines typischen QCM-Sensors.

Die durch das Anlegen der Wechselspannung erzeugten Dickenscherschwingungen breiten sich in der Form einer transversalen akustischen Welle senkrecht zur Oberfläche durch den QCM-Sensor aus. Durch die Frequenzanpassung der angelegten Wechselspannung kommt es zur Resonanzschwingung, d.h. die akustische Wellenlänge entspricht genau dem ungeraden halbzahligen Vielfachen der Quarzdicke.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung eines QCM-Sensors. Die weißen Pfeile stellen die Wellenausbreitung dar, während die schwarze Pfeile die Teilchenauslenkung zeigen [73].

### 2.1.1.2 Sauerbrey-Gleichung

Die lineare Abhängigkeit der Resonanzfrequenzänderung von der abgelagerten Masse wurde 1959 von Sauerbrey festgestellt und mathematisch beschrieben [74]. Im unteren Abschnitt wird auf die Abhängigkeit näher eingegangen. Dabei wird vorausgesetzt, dass die abgelagerte Masse sich genauso wie das Quarzmaterial selbst verhält und im Verhältnis zur Gesamtmasse von QCM-Sensor sehr klein ist.

Nach der Resonanzbedingungen tritt Resonanz auf, wenn die Dicke der Quarzscheibe  $d$  halb so groß wie die Wellenlänge  $\lambda$  der erzeugten Transversalwelle innerhalb des Quarzes ist:

$$d = \frac{\lambda}{2} \quad (2.1)$$

Die Wellenlänge  $\lambda$  lässt sich aus der Geschwindigkeit  $v$  (in diesen Fall aus der Schallgeschwindigkeit) und der Frequenz  $f_0$  der akustischen Welle herleiten:

$$\lambda = \frac{v}{f_0} \quad (2.2)$$

Da die Schallgeschwindigkeit konstant ist, müssen sich die Resonanzfrequenz  $f_0$  und die Dicke  $d$  der Quarzscheibe immer im selben Verhältnis ändern:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta f_0}{f_0} \quad (2.3)$$

mit  $\Delta d$  - Schichtdickeänderung,  $\Delta f_0$  - Frequenzänderung.

Die Schichtdicke eines dünnen Filmes lässt sich nach Sauerbrey wie folgt berechnen:

$$d = \frac{m}{F \cdot \rho} \quad (2.4)$$

mit  $m$  - Masse,  $F$  - Fläche und  $\rho$  - die Dichte des Filmes.

Da die Fläche bei dünnen Schichten öfters infolge der Rauigkeit des Schichtsträgers nicht bekannt ist, ist es sinnvoller, eine neue Größe von Massendichte  $M$  zu definieren, die als Produkt aus der Dicke des Filmes und dessen Dichte angegeben wird:

$$M = d \cdot \rho \quad (2.5)$$

Daraus ergibt sich die proportionale Änderung der Frequenz des Quarzes durch die abgelagerte Massendichte:

$$\Delta f_0 = -f_0 \cdot \frac{\Delta M_f}{M_q} \quad (2.6)$$

mit  $\Delta M_f$  - Massendichteänderung des abgelagerten Filmes,  $M_q$  - Massendichte der Quarzscheibe.

Durch das Einsetzen von Gleichung 2.2 und 2.5 in die Gleichung 2.6 erhält man die sogenannte Sauerbrey-Gleichung, die die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der abgelagerten Massendichte angibt:

$$\Delta f_0 = -2f_0^2 \frac{\Delta M_f}{\rho v} \quad (2.7)$$

Beim Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes lassen sich nicht nur die Grundschnwingungen, sondern auch die harmonische Oberschnwingungen anregen, wobei gilt:

$$f_n = n \cdot f_0 \quad (2.8)$$

mit  $f_n$  - Frequenz der harmonischen Schnwingung und  $n = 1, 3, 5, \dots$

Daraus kann die Sauerbrey-Gleichung verallgemeinert werden:

$$\Delta f_n = -2nf_0^2 \frac{\Delta M_f}{\rho v} \quad (2.9)$$

Da  $f_0$ ,  $\rho$  und  $v$  konstante Größen sind und nur von den Eigenschaften der Quarzscheibe abhängen, werden sie zu einer Konstante  $C$  zusammengefasst, woraus sich die vereinfachte Form von der Sauerbrey-Gleichung ergibt:

$$\Delta f_n = -nC \cdot \Delta M_f \quad (2.10)$$

Für in dieser Arbeit verwendeten 5 MHz QCM-Sensor besitzt die Konstante  $C$  den Wert von  $0,56 \text{ Mm}^2\text{kg}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Die Sauerbrey-Gleichung gilt nur für starre dünne Filme, die an der Luft oder im Vakuum gemessen werden. Dabei ist der Einfluss der äußeren Umgebung auf die Resonanzschnwingung sehr gering und kann vernachlässigt werden. Werden die Messungen im flüssigem

Milieu durchgeführt oder wird ein voluminöser Film ausgebildet, kommt es zur Dämpfung der Schwingungen, was in der Sauerbrey-Gleichung nicht berücksichtigt wird. Bei der neue entwickelten QCM-D Technik lässt sich die Dämpfung der Schwingungen während der QCM-Messungen detektieren. Dabei wird der Quarz in Intervallen, die möglichst nah an seiner Resonanzfrequenz liegen, durch Wechselspannung zur Schwingung angeregt. Danach wird der Signalgenerator abgekoppelt, und die freien Quarzschwingungen werden gemessen. Aus den Abklingkurven werden die Frequenzen und die Dämpfungen als Dissipationsfaktoren  $D_{is}$  ermittelt. Der Faktor  $D_{is}$  steht dabei im Zusammenhang mit der Elastizität und Viskosität des auf der Sensoroberfläche adsorbierten Filmes und kann mathematisch beschrieben werden als:

$$D_{is} = \frac{E_{lost}}{2\pi E_{stored}} \quad (2.11)$$

wobei  $E_{lost}$  die Energie kennzeichnet, die nach dem Abkoppeln des Signalgenerators innerhalb einem Oszillationszyklus verloren geht und  $E_{stored}$  die Total- bzw. Anfangsenergie des Oszillators ist.

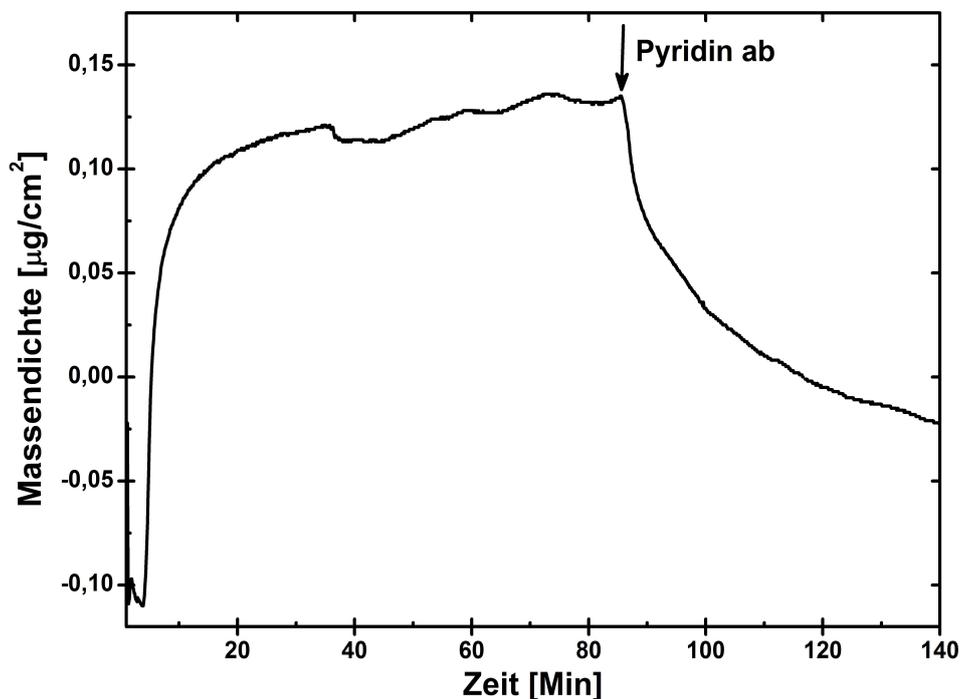
Mit der Dissipation können zusätzliche quantitative Informationen über viskoelastische Eigenschaften gewonnen werden, und es kann die Masse von viskoelastischen Adsorbanten, bei denen die Sauerbrey-Gleichung versagt, bestimmt werden.

Die QCM-D Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeit sowohl für die Untersuchungen des Wachstums von SURMOFs als auch für Beladung der verankerten MOF-Filmen eingesetzt. Dabei wurde ein neu entwickeltes QCM-D Gerät Q-Sense E4 Auto (Q-Sense, Gothenburg, Schweden) verwendet. Das Gerät beinhaltet 4 Zellen, die eine gleichzeitige Durchführung von 4 von einander unabhängigen Experimenten ermöglichen. Die Messzellen werden über ein Schlauchsystem an einer vollautomatischen Probeentnahmevorrichtung (Autosampler) angeschlossen, die eine programmierbare Entnahme von Flüssigkeiten ermöglicht. Die Probenlösungen werden mit Hilfe einer Pumpe durch die Messzelle mit dem eingebauten QCM-Sensor geleitet. Die Messzellen können in einem Temperaturbereich von 18<sup>0</sup>C bis 45<sup>0</sup>C mit der Genauigkeit von 0,02<sup>0</sup>C temperiert werden. Um Turbulenzen im Messzellinneren zu vermeiden, liegt die ideale Fließgeschwindigkeit zwischen 50 und 200  $\mu\text{l}/\text{Min}$ , wobei die meisten Messungen dieser Arbeit bei einer Fließgeschwindigkeit von 50  $\mu\text{l}/\text{Min}$  durchgeführt wurden. Für die Untersuchung der Beladung von SURMOF-Filmen aus der Gasphase wurde ein am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I Ruhr-Universität Bochum entwickeltes Gasdurchflußsystem eingesetzt, dessen Funktionsweise im Kapitel 3.3.1 erklärt wird.

### 2.1.2 Analyse der QCM-Daten von SURMOFs

Die QCM-Technik spielt eine entscheidende Rolle bei der Charakterisierung von SURMOF-Filmen. Zum einen eignen sich die QCM-Messungen hervorragend für die in-situ Beobachtung von SURMOF-Wachstum. Aus der gewonnenen Daten lässt sich feststellen, ob Schritt-für-Schritt-Wachstum möglich ist, und gleichzeitig lässt sich das Wachstum quantitativ beschreiben. Zum anderen werden QCM-Messungen zur Untersuchung der Beladung von SURMOF-Filmen sowohl aus der Gas- als auch aus der Flüssigphase einsetzen, wodurch einige wichtige Informationen gewonnen werden, die bei keinem anderen Verfahren erhältlich sind. Im unteren Abschnitt wird das Vorgehensweise bei der Analyse der QCM-Daten einer Beladung von SURMOF an einem Beispiel ausführlich erklärt.

Als eine der ersten wurde mit der QCM-Technik die Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Pyridin untersucht [75]. Dafür wurde ein QCM-Sensor zuerst mit einem COOH-terminierten SAM beschichtet, auf dem anschließend 40 Zyklen HKUST-1 SURMOF nach der LPE-Methode aufgebaut wurden. Die Beladung mit Pyridin erfolgte aus der Gasphase, wobei der QCM-Kristall einem Gemisch aus einem Trägergas und Pyridin ausgesetzt wurde. Abbildung 2.3 zeigt das dabei gemessenen QCM-Sensogramm.



**Abbildung 2.3:** QCM-Sensogramm der Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Pyridin aus der Gasphase [75].

Als erstes ist eine steile Zunahme des QCM-Signals nach dem Umschalten auf den Pyridin-Strom zu erkennen. Dies ist auf sowohl auf eine Veränderung der viskoelastischen Ei-

genschaften der Filmsumgebung (Argon *vs.* Argon+Pyridin) als auch auf eine Ablagerung der Pyridin-Molekülen zurückzuführen. Da die Veränderung der äußeren Umgebung nur einen kleinen Anstieg des QCM-Signals (im Bereich von hundertstel  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) verursacht, spricht eine deutlich größere Zunahme des Signals für die Ablagerung der Pyridin-Molekülen. Nach 5-6 Minuten ist eine Verlangsamung des Anstiegs der Massendichte mit der abschließenden Sättigung festzustellen. Dies zeigt eine stattgefundenen Einlagerung von Pyridin-Molekülen in den Poren von HKUST-1 SURMOF an, da im Falle der Ablagerung der Pyridin-Molekülen auf der Oberfläche entweder einen stetigen Anstieg der Massendichte (für die Ablagerung von Multilagungen) oder eine deutlich kleinere Zunahme (im Bereich von  $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) der Massendichte (für die Ablagerung von Pyridin-Monolagen) zu erwarten ist. Nach dem Umschalten auf das reine Trägergas (ab 84 Minuten) wird eine Abnahme der Massendichte beobachtet, die ein Entladungsprozess zeigt. Dabei ist es auch festzustellen, dass die Massendichte nicht auf den ursprünglichen Wert zurückgeht, was auf eine unvollständige Entladung zurückzuführen ist. Dies erklärt sich aus der Tatsache, dass die Pyridin-Moleküle ein freies Elektronenpaar besitzen, über die das Pyridin an die  $\text{Cu}^{2+}$ -Atome gebunden wird, was das komplette Entfernen der Pyridin-Moleküle aus dem HKUST-1 SURMOF verhindert.

Die quantitative Auswertung der QCM-Messung bringt weitere Informationen mit sich. Wird die maximal erreichte Massendichte  $M_\infty$  in Betracht gezogen, kann nach der unten angegebenen Formel die Anzahl der eingelagerten Molekülen  $N_M$  berechnet werden:

$$N_M = \frac{M_\infty \cdot A_{El} \cdot N_a}{M} \quad (2.12)$$

mit  $A_{El}$  - Fläche der QCM-Elektrode (in diesem Fall  $1,49 \text{ cm}^2$ ),  $N_a$  - Avogadro Zahl und  $M$  - Molare Masse des beladenden Moleküls. Für diesen Fall wurden  $2,5 \cdot 10^{15}$  Pyridin-Moleküle eingelagert.

Aus der Kenntnis über die Kristallstruktur des untersuchten MOF und deren Wachstumsrichtung lässt sich die gesamte Anzahl der Poren  $N_{EZ}$  im SURMOF-Film berechnen. Im vorgegebenen Beispiel handelt es sich um HKUST-1, der eine kubische Struktur ( $a = b = c = 26$ ) aufweist und in die [001] Richtung wächst. Aus dieser Information und aus der Tatsache, dass in diesem Fall beim jeden Wachstumszyklus nur eine halbe Einheitszelle ausgebildet wird, lässt sich die Anzahl der Einheitszellen für HKUST-1 SURMOF folgend berechnen:

$$N_{EZ} = \frac{A_{El}}{a \cdot b} \cdot \frac{N_{Zyklen}}{2} \quad (2.13)$$

mit  $N_{Zyklen}$  - die Anzahl der aufgebauten Zyklen.

Werden nun  $N_M$  und  $N_{EZ}$  in Verhältnis gesetzt, erhält man die Anzahl der eingelagerten Moleküle pro Einheitszelle, die beim hier vorgestellten Beispiel 11 betrug.

Die Herleitung der Fickschen Gesetze liefert die Formel für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten:

$$\frac{\Delta M_f(t)}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{\pi^2(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{\pi^2(2n+1)^2 Dt}{4L^2}\right) \quad (2.14)$$

mit  $\Delta M_f(t)$  - Änderung der Massendichte mit der Zeit,  $M_\infty$ -Massendichte bei Sättigung,  $D$  - Diffusionskoeffizient und  $L$  - die Schichtdicke des SURMOF-Filmes.

Durch das Anfitzen dieser Funktion an die gemessenen Daten lässt sich der Diffusionskoeffizient bestimmen, der für hier beschriebenen Fall  $1,5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  beträgt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Analyse der QCM-Sensogrammen viele wichtige Informationen über die Beladungsprozesse liefert. Insbesondere der Diffusionskoeffizient und die Anzahl der angelagerten Moleküle pro Einheitszelle für die SURMOF-Filme lassen sich ermitteln, was bei keinen anderen Messtechniken möglich ist.

## 2.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

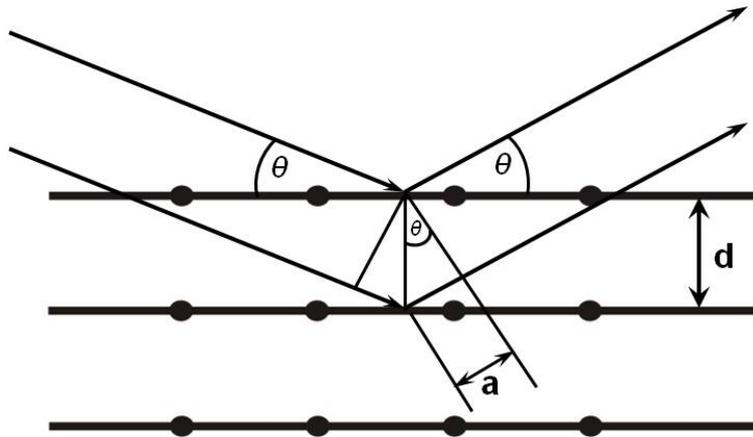
### 2.2.1 Allgemeine Grundlagen

Röntgenbeugung (engl.: X-Ray Diffraktion, kurz: XRD) ist eine gebräuchliche Methode zur Strukturbestimmung von Substanzen und spielt bei deren Untersuchung eine entscheidende Rolle. Der wichtigste Schwerpunkt der Methode ist die Bestimmung kristalliner Struktur in Festkörpern, wobei sowohl die kristalline Gitterstruktur mit den dazugehörigen Symmetrien als auch die Lage der einzelnen Atomen innerhalb einer Einheitszelle bestimmt werden können. Da sich der interatomare Abstand in Kristallen und Molekülen im Bereich von  $1,5 \text{ \AA}$  bis  $4 \text{ \AA}$  bewegt, eignen sich Röntgenstrahlung mit Energien von  $3 \text{ keV}$  bis  $11 \text{ keV}$  (entsprechend  $4,1 \text{ \AA}$  bis  $1,1 \text{ \AA}$ ) für solche Art der Untersuchung [76].

Physikalisch gesehen, basiert XRD auf der Bestrahlung einer zu untersuchenden Probe mit dem Röntgenlicht, wobei es durch die Elektronen des Kristallatoms kohärent gestreut wird [77–79]. Unter den bestimmten geometrischen Bedingungen werden die Voraussetzungen für die Röntgenbeugung erfüllt. Diese lassen sich äquivalent über die Bragg- oder Laue-Gleichung ausgedrücken. Die Theorie nach Bragg betrachtet die Reflexion einer ebenen Welle an benachbarten Netzebenen eines Kristalls mit Abstand  $d$  (siehe Abbildung 2.4).

Für die Sinus des Einfallswinkels  $\theta$  gilt dann:

$$\sin \theta = \frac{a}{d} \quad (2.15)$$



**Abbildung 2.4:** Strahlengang bei Beugung am Kristall nach Bragg. Dabei ist  $\theta$  der Einfallswinkel,  $d$  der Netzebenenabstand und  $2a$  der Gangunterschied.

Für die konstruktive Interferenz muss der Gangunterschied  $2a$  ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  sein. Es gilt

$$2a = n\lambda, \quad \text{mit } n \in \mathbb{Z} \quad (2.16)$$

Durch das Gleichsetzen von Gleichung 2.15 und 2.16 erhält man sofort die Bragg-Bedingung für die konstruktive Interferenz:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.17)$$

Im Folgenden wird nun die Intensität der an einem Kristallgitter gestreuten Röntgenstrahlung ausgehend von einem Elektron schrittweise hergeleitet. Dabei werden drei Annahmen<sup>1</sup> gemacht, die als der kinematische Näherung bekannt sind. In Abbildung 2.5 werden die Raumvektoren, die für die folgende Herleitung benötigt werden, sowohl im reellen als auch im reziproken Raum definiert.

Die Streuung einer ebenen Welle an einem einzelnen Elektron lässt sich durch die Thomson-Formel beschreiben:

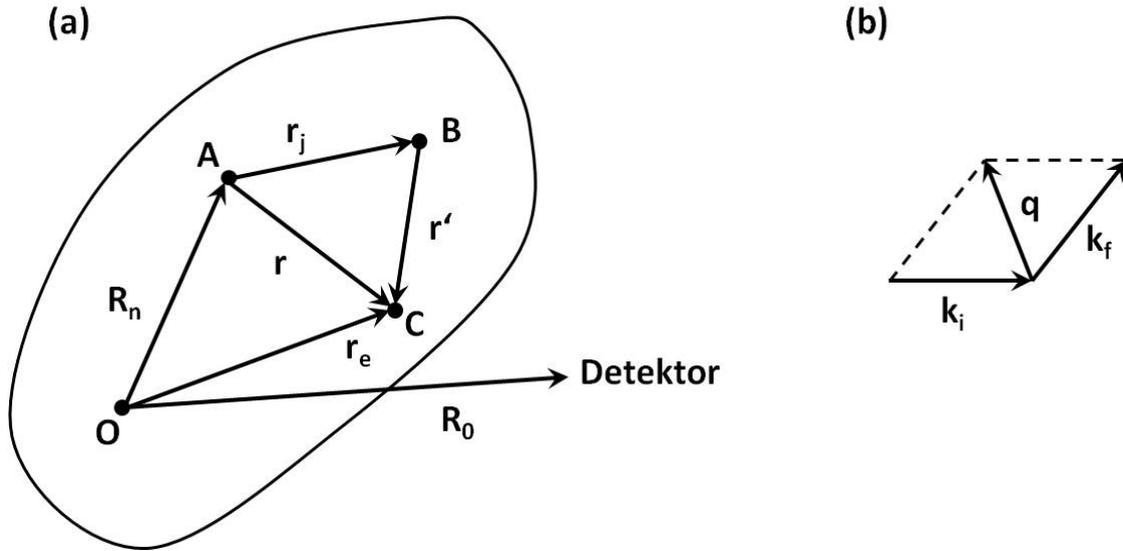
$$A_1 \exp(-ik_f \cdot r_e) = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \exp(-ik_i \cdot r_e) \quad (2.18)$$

wobei  $k_i$  und  $k_f$  die Einfall- und Ausfalls-Wellenvektoren im reziproken Raum,  $r_e$  und  $R_0$  der Distanz von Nullpunkt des Kristalls zum Elektron C und zum Detektor,  $e$  und  $m$  die Elementarladung und die Masse eines Elektrons,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit sind.

Durch das Einführung des Impulstransfers  $q$ <sup>2</sup> als fundamentale experimentelle Variable

<sup>1</sup>Vernachlässigung der mehrfachen Streuung, der Absorption und der Brechungseffekte.

<sup>2</sup>Differenz zwischen Wellenvektoren des einfallenden und ausfallenden Lichtes.



**Abbildung 2.5:** (a) Definition der reellen Raumvektoren, die für die mathematische Beschreibung der XRD-Technik benötigt werden. Punkt O ist der Nullpunkt des Kristalls, Punkt A der Nullpunkt der n-ten Einheitszelle, Punkt B das j-te Atom der n-ten Einheitszelle und Punkt C ein Elektron mit j-ten Atom der n-ten Einheitszelle; (b) Definition der Einfalls- und Ausfalls-Wellenvektoren  $k_i$  und  $k_f$  im reziproken Raum. Die zwei Wellenvektoren besitzen die gleiche Amplitude  $2\pi/\lambda$ , wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist.  $k_f - k_i$  ist der Impulstransfer  $q$  (nach [77]).

lässt sich die Formel 2.18 umschreiben zu:

$$A_1 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \exp(iq \cdot r_e) \quad (2.19)$$

Um die Streuung an einem Atom zu berechnen, muss Gleichung 2.19 über die Elektronenverteilung  $\rho(r')$  integriert werden. Man erhält also:

$$A_2 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r') \exp[iq \cdot (R_n + r_j + r')] d^3r' = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} f(q) \exp[iq \cdot (R_n + r_j)] \quad (2.20)$$

Der sogenannte atomare Formfaktor  $f(q)$  kann als Fourier-Transform der Elektronendichte für ein einzelnes Atom und als Funktion des Impulstransfers beschrieben werden:

$$f(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r') \exp(iq \cdot r') d^3r' \quad (2.21)$$

Aufgrund der sphärischen Symmetrie des Atoms ist  $f(q)$  unabhängig von der Raumrichtung und wird durch eine komplexe Zahl definiert, die für alle Atome im Periodensystem tabelliert ist.

Um die Streuamplitude für die Streuung an einer Einheitszelle zu berechnen, wird die Streuamplitude der einzelnen Atome summiert, wobei unterschiedliche Atomfaktoren für

unterschiedliche Elemente  $f_j(g)$  zu berücksichtigen sind.

$$A_3 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \sum_{j=1}^{N_c} f_j(q) \exp[iq \cdot (R_n + r_j)] = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(q) \exp(iq \cdot R_n) \quad (2.22)$$

$F(q)$  wird dabei als ein Strukturfaktor bezeichnet und ist die Summe über alle Atome in einer Einheitszelle:

$$F(q) = \sum_{j=1}^{N_c} f_j(q) \exp(iq \cdot r_j) \quad (2.23)$$

Die Strukturfaktor  $F(q)$  hängt im Gegensatz zum atomaren Formfaktor sowohl von der Amplitude des Impulstransfers  $q$  als auch von dessen Ausrichtung ab. Die relative Position der Atome ist entsprechend entscheidend, weswegen der Strukturfaktor bevorzugt als eine Funktion der Elektronendichte beschrieben wird:

$$F(q) = \int \rho(r) \exp(iq \cdot r) d^3r \quad (2.24)$$

wobei  $\rho(r)$  die Elektronendichte einer Einheitszelle angibt und folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^{N_c} \rho_j(r - r_j) \quad (2.25)$$

Wird zur Vereinfachung angenommen, dass der Kristall quaderförmig ist und sich jeweils um  $N_1, N_2$  bzw.  $N_3$  Einheitszelle entlang der drei Kristallachsen  $a_1, a_2$  und  $a_3$  erstreckt, so erhält man die Streuamplitude eines Einzelkristalls durch Addieren von  $N$  Einheitszellen:

$$A_4 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(q) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} \exp[iq \cdot (n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3)] \quad (2.26)$$

Da das Summieren über die Einheitszelle einer geometrischen Reihe entspricht, lässt sich ableiten:

$$S_N(x) = \sum_{n=0}^{N-1} e^{inx} = \frac{1 - e^{iNx}}{1 - e^{ix}}, \quad \text{mit } x = qa \quad (2.27)$$

Man erhält so eine vereinfachte Formel für die Streuamplitude eines eindimensionalen Kristalls aus  $N$  Atomen. Die Intensitätsverteilung ergibt sich dann durch die Bildung des

Betragsquadrats zu:

$$|S_N(x)|^2 = \frac{\sin^2(Nx/2)}{\sin^2(x/2)} \quad (2.28)$$

Durch das Einsetzen von 2.28 in 2.26 lässt sich herleiten:

$$A_4 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(q)F(q)S_{N_1}(q \cdot a_1)S_{N_2}(q \cdot a_2)S_{N_3}(q \cdot a_3) \quad (2.29)$$

Unter der Voraussetzung, dass die drei nachfolgende Bedingungen (auch als Laue-Gesetz bekannt) erfüllt sind, wird ein Interferenzmaximum erreicht.

$$\begin{aligned} q \cdot a_1 &= 2\pi h \\ q \cdot a_2 &= 2\pi k \\ q \cdot a_3 &= 2\pi l \end{aligned} \quad (2.30)$$

wobei  $h, k, l$  Miller'sche Indizes sind.

Für das reziproke Gitter gilt dementsprechend:

$$q = hb_1 + kb_2 + lb_3, \quad \text{mit } b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \quad (2.31)$$

Letztendlich lässt sich die Abhängigkeit der Intensität der Reflexen herleiten:

$$I_{hkl} \sim |A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(hb_1 + kb_2 + lb_3)N_1N_2N_3|^2 \quad (2.32)$$

oder

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2 \quad (2.33)$$

In der Praxis beeinflussen noch weitere Faktoren die Intensitätsverteilung, so dass die Intensitätsabhängigkeit wie folgt ausgedrückt werden kann [76]:

$$I_{hkl} = I_0 \cdot K \cdot H \cdot P \cdot L \cdot G \cdot A \cdot E \cdot T \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (2.34)$$

wobei  $I_0$  - primär eingestrahelte Intensität,  $K$  - Skalierungsfaktor,  $H$  - Flächenhäufigkeitszahl,  $P$  - der Polarisationsfaktor,  $L$  - Lorenz-Faktor,  $G$  - Geometrie-Faktor,  $A$  - der Absorptionsfaktor,  $E$  - der Extinktionsfaktor,  $T$  - Temperaturfaktor.

Da die Messungen dieser Arbeit bei vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wurden, lassen sich die Einflüsse der ersten 9 Faktoren vernachlässigen, wodurch nur die Änderung des Strukturfaktors und somit die Elektronendichte bei Intensitätsveränderung eines XRD-Reflexes berücksichtigt wird.

Die XRD-Messungen dieser Arbeit wurden auf einem Diffraktometer von Brucker AXS

durchgeführt. Für die Messungen wurde ein D8 Advance Diffraktometer mit  $CuK_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda=0,154$  nm) im Theta-Theta-Aufbau. Die Standard-Messungen erfolgten im  $2\theta$  Bereich von  $5 - 20^{\circ}$  mit einer Schrittweite von  $0,01^{\circ}$  und einer Scanzzeit von 1 s.

## 2.2.2 Analyse der XRD-Daten von MOFs/SURMOFs

XRD-Untersuchungen sind entscheidend bei der Charakterisierung von MOF-Pulvern und SURMOF-Filmen. Im Folgenden wird anhand einiger Beispiele die Wichtigkeit der Methode gezeigt und erläutert, welche Informationen aus den gemessenen Daten gezogen werden können.

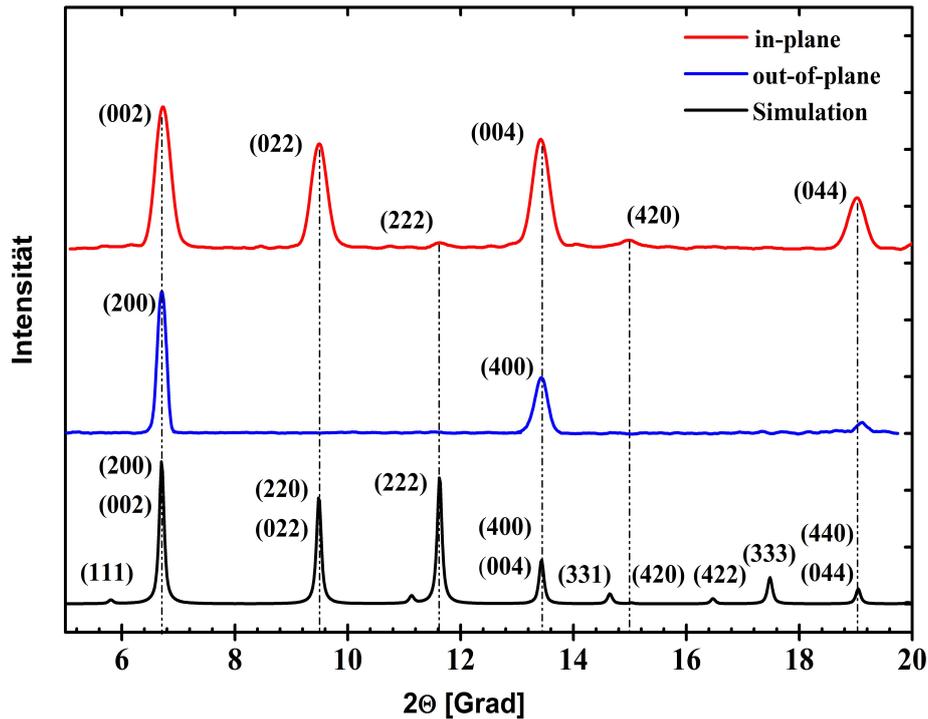
### 2.2.2.1 Kristallstruktur

Das wichtigste Merkmal eines MOFs ist dessen Kristallstruktur. Die XRD-Untersuchungen tragen dabei entscheidend bei, die Kristallstruktur von neu synthetisiertem MOF aufzuklären. Aus der  $\theta$ -Position der XRD-Reflexe lassen sich nach der Bragg-Gleichung die Netzebenenabstände bestimmen. Durch die weiterführende Einkristall-Messungen lassen sich abschließend die genauere Kristallstruktur eines MOFs feststellen.

### 2.2.2.2 Orientierung der Wachstumsrichtung eines SURMOF-Filmes

Aus dem Vergleich der XR-Diffraktogramme von SURMOF und entsprechendem MOF lässt sich die Information über die Wachstumsorientierung von SURMOF erhalten. Dies wird am Beispiel HKUST-1 SURMOF erklärt. In Abbildung 2.6 sind die *out-of-plane* (blau) und *in-plane* (rot) XR-Diffraktogrammen HKUST-1 SURMOF-Filmes im Vergleich zu simulierten Daten zusammengefasst.

Als erstes werden die gemessenen *out-of-plane* und *in-plane* XR-Diffraktogramme des entsprechenden SURMOFs mit der simulierten Daten verglichen und die gemessenen Reflexe von SURMOF werden zugeordnet. Da bei der *out-of-plane*-Messungen nur die Reflexe detektiert werden, die den Netzebenen parallel zur Substratoberfläche zugeordnet werden, zeigen die Ergebnisse dieser Messung die Wachstumsorientierung von SURMOF an. In dem hier dargestellten Beispiel sind bei HKUST-1 SURMOF nur (200)- und (400)-Reflexe vorhanden. Somit ist eine Wachstumsorientierung entlang der [200]-Zonenrichtung festzustellen. Durch die *in-plane* XRD-Messungen lassen sich weitere Informationen über den untersuchten SURMOF-Film ziehen. Der größte Unterschied zu einer *in-plane* Messung besteht darin, dass die Netzebene untersucht werden, die nicht parallel zur Substratoberfläche stehen. Dadurch werden die Reflexe detektiert, die nicht im *out-of-plane* XRD von SURMOF-Film zu sehen sind (siehe Abbildung 2.6, rote Kurve). Werden beide Messergebnisse verglichen, wird generell eine Verbreiterung der Halbwertsbreiten der Reflexen bei den *in-plane*-Diffraktogrammen festgestellt. Dies beruht auf dem Vorhandensein von Defektstellen und von Rotationdomänen innerhalb des untersuchten SURMOF-Filmes.



**Abbildung 2.6:** XR-Diffraktogramm von HKUST-1 SURMOF auf einer mit einem COOH-terminierten Goldoberfläche (schwarz - simulierte Diffraktogramm, blau - *out-of-plane* Daten, rot - *in-plane* Daten) [67].

### 2.2.2.3 Bestimmung der Schichtdicke

Die XRD-Daten liefern auch die Information über die Schichtdicke des untersuchten SURMOF-Filmes. Dafür kommt die Scherer-Gleichung zum Einsatz:

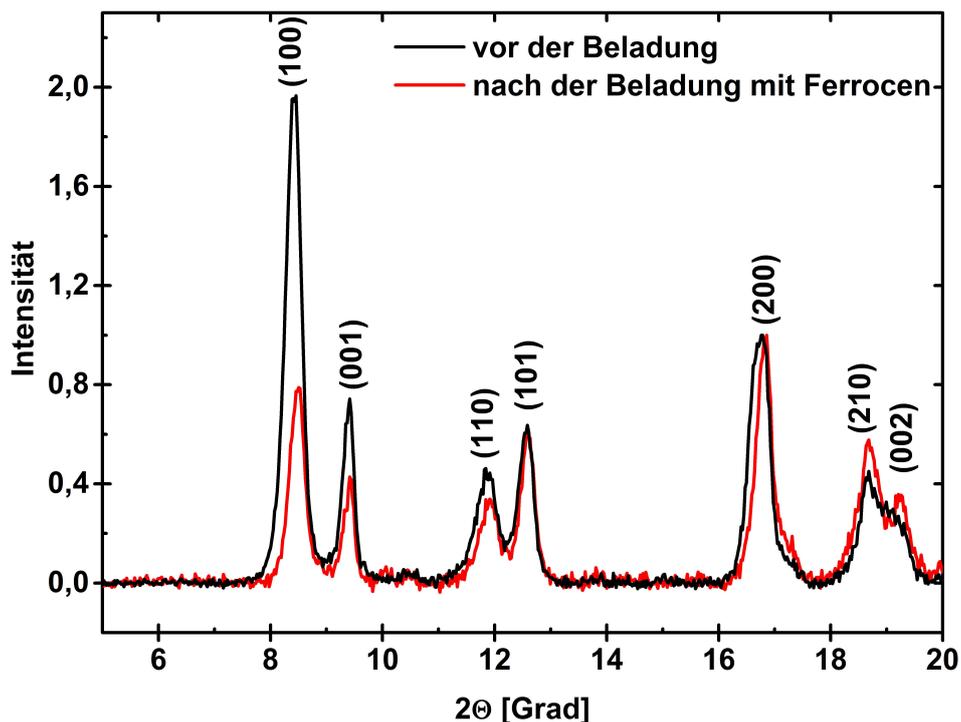
$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.35)$$

mit  $L$  - Dicke des Filmes bzw. Kristallitgröße,  $K$  - Scherer-Konstante mit einem Wert von 0,89 bis 1,  $\lambda$  - Wellenlänge des Röntgenstrahls,  $\beta$  - Halbwertsbreite des Reflexes,  $\theta$  - gemessene Peak-Position des Reflexes.

Dabei spielt die Halbwertsbreite  $\beta$  des gemessenen Reflexes eine entscheidende Rolle. Während aus der *out-of-plane* Messung die Dicke des untersuchten Filmes bestimmt werden kann, liefert die *in-plane* Messung die Information über die Durchschnittgröße der Rotationsdomänen.

### 2.2.2.4 Beladung von MOFs/SURMOFs

Die Analyse der XR-Diffraktogrammen trägt einige wichtige Information zum Verständnis von Beladungsprozessen von MOFs bei. Dies soll hier am Beispiel der Beladung von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  MOF mit Ferrocen erläutert werden. Abbildung 2.7 zeigt die XR-Diffraktogramme, die vor und nach der Beladung aufgenommen wurden. Nachdem die



**Abbildung 2.7:** XR-Diffraktogramme der Beladung des  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  Pulvers mit Ferrocen (schwarz - vor der Beladung, rot - nach der 24-stündigen Beladung).

XR-Diffraktogramme auf (002) Reflex normiert worden sind, lassen sich beim Vergleich der Daten mehrere Indizien feststellen, die dafür sprechen, dass die Beladung stattgefunden hat. Als erstes fällt die Veränderung der Intensität der gemessenen Reflexe auf. Während die Intensität der (100) und (001) Reflexe deutlich abnimmt, bleibt diese z.B. bei (101) und (011) Reflexen unverändert bzw. nimmt minimal ab. Diese Veränderungen sind auf eine Einlagerung von Ferrocen-Molekülen, die eine hohe Elektronendichte aufweisen, zurückzuführen und beruht auf die Veränderung des Formfaktors des beladenen MOFs. Die Änderungen der Intensitäten im XR-Diffraktogramm sind unterschiedlich ausgeprägt, was sich durch genauere Betrachtung der Kristallstruktur des beladenen MOFs erklären lässt. Der unbeladene  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  MOF besitzt eine tetragonale Struktur (primitive Einheitszelle, Raumgruppe P4) mit  $\text{Cu}^{2+}$ -Dimeren an der Ecken der Einheitszelle. Die Annahme, dass sich die Ferrocen-Moleküle nach der Beladung im Zentrum der Einheitszelle einlagern, führt zu dem Schluss, dass durch die Beladung die Symmetrie der Einheitszelle verändert wird und es eine innen-zentrierten Einheitszelle der Raumgruppe I4 entsteht. Für die Zellen dieser Art gilt die Regel des symmetriebedingten Auslöschung, weswegen es zur Auslöschung der Reflexe kommt, bei denen die Summe der Millir'schen Indizien eine ungerade Zahl ergibt. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronendichte von Kupfer und Eisen werden die (100) und (001) Reflexe nicht komplett ausgelöscht und es kommt nur zur Abnahme von deren Intensität. Darauf ist auch die Intensitätsveränderung weiterer Reflexe zurückzuführen. Des Weiteren ist nach der Beladung einer Positionsver-

schiebung von Reflexen zu höheren Werten festzustellen, die durch die beladungsbedingte Komprimierung des Kristallgitters von MOF zustande kommt.

Zusammenfassend lassen sich aus den XRD-Messungen Informationen über die Kristallinität, die Wachstumsrichtung und die Schichtdicke des verankerten SURMOF-Filmes erhalten. Außerdem sind die XRD-Untersuchungen ein wichtige Hilfsmittel, um die Beladung von SURMOF zu charakterisieren.

## 2.3 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie, auch Schwingungsspektroskopie genannt, gehört zu den meist verwendeten Analysemethoden, um Proben aller Aggregatzuständen sowohl qualitativ als auch quantitativ zu untersuchen [80–83]. Physikalisch gesehen basiert die Methode auf der Schwingungsanregung von Molekülen bzw. Molekülgruppen durch Lichtabsorption im IR-Bereich. Da die Absorption dabei charakteristisch für jede funktionelle Gruppe ist, lässt sich die Zusammensetzung der untersuchten Proben durch einen Vergleich mit einem Referenzspektrum qualitativ bestimmen. Allgemein umfasst die IR-Spektroskopie den Spektralbereich von  $40\text{ cm}^{-1}$  bis  $12820\text{ cm}^{-1}$ , wobei im Rahmen dieser Arbeit die Infrarot-Spektroskopie im Mittel-Infrarot Bereich ( $400 - 40000\text{ cm}^{-1}$ ) verwendet wird.

### 2.3.1 Allgemeine Grundlagen

Um die physikalischen Grundlagen der IR-Spektroskopie zu erklären, nimmt man zunächst ein einfaches Modell eines harmonischen Oszillators zur Hilfe. Der steht repräsentativ für ein zweiatomiges Molekül, dessen Atome über eine Feder verbunden sind. Durch Absorption von IR-Strahlung wird eine Schwingung der Atome um ihre Ruhelage angeregt. Die rücktreibende Kraft lässt sich durch das Hook'sche Gesetz beschreiben und ist proportional zur Auslenkung aus der Ruhelage:

$$\vec{F}(r) = -D(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (2.36)$$

wobei  $\vec{F}$  die Federkraft,  $D$  die Federkonstante,  $\vec{r}$  der Abstand zwischen den Atomen und  $\vec{r}_0$  der Abstand zwischen den Atomen in der Ruhelage ist.

Die potenzielle Energie des Systems lässt sich in Abhängigkeit vom Atomabstand auftragen und beschreibt dabei eine Parabelfunktion, in deren Minimum ein schwingungsloser Zustand vorliegt.

$$V(\vec{r}) = -\frac{1}{2}k(\vec{r} - \vec{r}_0)^2 \quad (2.37)$$

Dabei ist  $V(r)$  die potentielle Energie und  $k$  die Kraftkonstante.

Durch die Lösung der Schrödinger-Gleichung für das System lassen sich die Schwingungs-

frequenzen  $\nu$  folgendermaßen angeben:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (2.38)$$

$\mu$  ist die reduzierte Masse,  $m_1$  und  $m_2$  sind die Massen der zwei Atome.

Die Quantenmechanik liefert die diskreten Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators:

$$E(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu, \quad v \in N \quad (2.39)$$

wobei  $v$  die Schwingungsquantenzahl ( $v=0,1,2,\dots$ ) und  $h$  - das Planck'schen Wirkungsquantum ist.

Die Gleichung 2.39 gibt an, dass die Schwingungsübergänge des harmonischen Oszillators äquidistant sind. Da aber die Schwingungen eines Moleküls nicht streng harmonisch sind, lässt sich die Gleichung nicht exakt auf Moleküle übertragen. Der Verlauf des realen Potentials entfernt sich mit der zunehmenden Quantenzahl  $v$  immer weiter von der harmonischen Näherung, was zur Folge hat, dass die höhere Schwingungsniveaus dichter beieinander liegen. Außerdem wird bei der einfachen Beschreibung die mögliche Dissoziation der Molekülen nicht im Betracht gezogen. Einen besseren Ansatz liefert das Morse-Potential, das den Potenzialverlauf eines anharmonischen Oszillators beschreibt.

$$V(\vec{r}) = D_e [1 - e^{-a(\vec{r} - \vec{r}_0)}]^2 \quad (2.40)$$

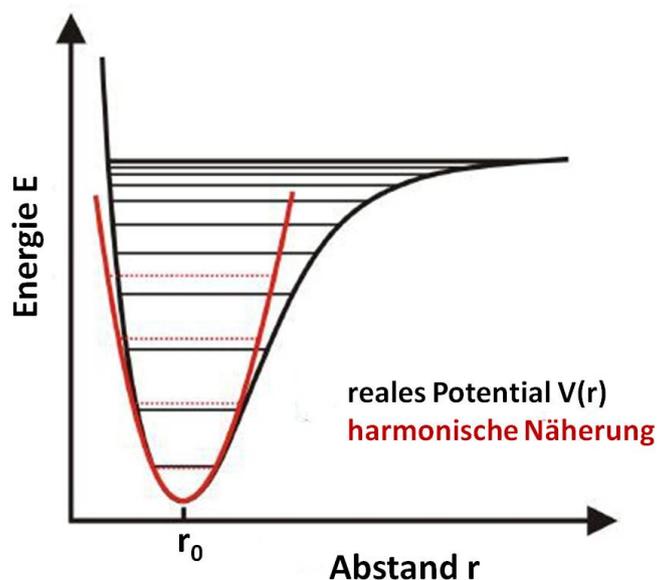
mit  $D_e$  - die Dissoziationsenergie,  $a$  - eine molekülspezifische Konstante.

Zum besseren Verständnis zeigt Abbildung 2.8 der Potenzialverlauf eines zweiatomigen Moleküls und dessen harmonische Näherung.

Die quantenmechanische Lösung der harmonischen Näherung bringt ebenfalls die Auswahlregel  $\Delta v = \pm 1$  für einen Dipolübergang mit sich, wobei unter der Berücksichtigung der Anharmonizität des realen Systems auch höhere Anregungen ( $\Delta v = \pm 2\dots$ ), auch Oberschwingungen genannt, möglich sind.

Die optische Anregung von Molekülschwingungen basiert auf der Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit den Ladungen im Molekül. Sie kann nur erfolgen, wenn sich in deren Folge das dynamische Dipolmoment des anzuregenden Schwingungsübergangs ändert. Voraussetzung der IR-Aktivität eines Schwingungsübergangs ist also das Vorhandensein eines dynamischen Übergangsdipolmoments (engl.: Transition Dipol Moment, kurz: TDM), das sich aus der Differenz der dynamischen Dipolmomente des Grund- und des angeregten Zustands ergibt. Somit sind alle Übergänge IR-inaktiv, wenn kein TDM vorliegt.

Ein komplexes Molekül, das mehr als aus zwei Atomen besteht, zeigt eine große Anzahl Normalschwingungen. Dabei unterscheidet man zwischen den Schwingungen, an denen das



**Abbildung 2.8:** Potenzialverlauf eines zweiatomigen Moleküls und dessen harmonische Näherung [84].

ganze Molekül teilnimmt, und den charakteristischen Schwingungen, an denen nur ein Teil des Moleküls teilnimmt. Bei den charakteristischen Schwingungen, die für die qualitative Analyse der Proben benutzt werden, bedient man sich eines vereinfachten Konzepts der Grundschiwingung. Dabei geht man davon aus, dass die funktionellen Gruppen gar nicht oder vernachlässigbar gering mit dem Rest des Moleküls koppeln und deswegen nahezu mit der konstanten und charakteristischen Frequenz schwingen. Als Beispiel dafür dient die Carbonyl-Gruppe, die im Bereich von  $1645 - 1775 \text{ cm}^{-1}$  schwingt. In Abhängigkeit von der chemischen Umgebung variiert zwar die Schwingungsfrequenz, bleibt aber im angegebenen Bereich, der auch das Vorhandensein von einer Carbonyl-Gruppe identifiziert. Die Normalschwingungen können in der Abhängigkeit von der Bewegungsrichtung der Atome im Molekül in vier Hauptschwingungsarten unterteilt werden:

- Streck- oder Valenzschwingungen: Schwingungen entlang der Bindungsachse zwischen den benachbarten Atomen;
- Deformationsschwingungen: Schwingungen, bei denen sich die Bindungswinkel dreier benachbarter Atome ändern. Man unterscheidet dabei zwischen den Deformationsschwingungen in oder orthogonal zu den Bindungsebenen;
- Torsionsschwingungen: Schwingungen, bei denen die Bindungswinkel vierer benachbarter Atome tordieren.

Die Anzahl der Normalschwingungen hängt stark vom Aufbau eines Moleküls ab. Während nicht-lineare mehratomige Moleküle  $3N-6$  ( $N$ -Anzahl der Atomen) Normalschwingungen zeigen, reduziert sich deren Anzahl bei linearen Molekülen um  $3N-5$ .

### 2.3.2 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)

Bei einer Infrarot-Reflexion-Absorption-Spektroskopie (IRRAS) handelt es sich um IR-Spektroskopie, die dazu benutzt wird, dünne Schichten auf einer reflektierenden Oberfläche zu untersuchen [85–87]. Dabei wird das IR-Licht an der mit einem dünnen Film beschichteten Metalloberfläche reflektiert und regt dabei die Schwingungen der im Film vorhandenen Molekülen an. Die IRRAS-Methode zeigt eine sehr hohe Empfindlichkeit, so dass Schichten mit einer Dicke von wenigen Ångström untersucht werden können. Für IRRAS-Messungen sind zwei Faktoren ausschlaggebend: die Reflektivität der Oberfläche und die Oberflächen-Auswahlregel. Die Reflektivität hängt stark von den physikalischen Eigenschaften der untersuchten Oberfläche und vom Anstrahlwinkel ab. Auf Gold, das als Substrat-Oberfläche für diese Arbeit eingesetzt wird, zeigt das p-polarisierte Licht ein scharfes Absorptionsmaximum bei einem streifenden Anfall bzw. bei einem höheren Anfallswinkel, während die Absorption von s-polarisiertem Licht vernachlässigbar ist.

Die Oberflächen-Auswahlregel gilt insbesondere für Metalloberflächen. Ein einfallender IR-Strahl lässt sich in zwei Komponenten trennen (siehe Abbildung 2.9): eine senkrechte ( $E_z$ ) und eine parallele ( $E_x$ ) Komponente. Die parallel zur Oberfläche wirkende Komponente des E-Feldes verschiebt die Ladungsträger nahe der Oberfläche so, dass die durch die Verschiebung induzierte, laterale Spiegelpolarisation im Substrat die entsprechende äußere parallel Komponenten kompensiert. Die senkrechte Komponente erzeugt hingegen eine Spiegelpolarisation, die mit dem äußeren Feld konstruktiv wechselwirkt. Somit können bei IRRAS-Messungen nur die Schwingungsübergänge gemessen werden, deren TDMS senkrecht zur Oberfläche stehen, während alle elektrische Feldkomponenten des anregenden IR-Strahls parallel zur Oberfläche unterdrückt werden.

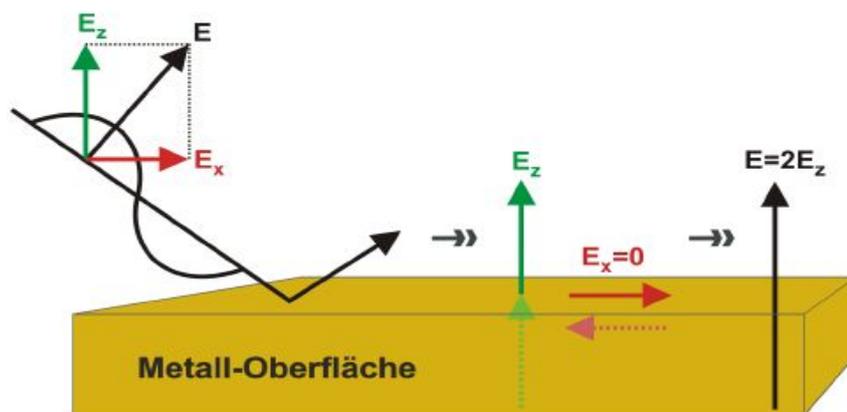


Abbildung 2.9: Herleitung der Oberflächen-Auswahlregel auf einer Metalloberfläche [84].

Für IRRAS-Messungen wird zuerst eine Referenz, auch Background genannt, und danach eine Probe unter möglich identischen Bedingungen gemessen. Der Background soll der Probe möglichst ähnlich sein, aber keine störende Komponente erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein VERTEX 80 Fourier-Transform-IR Spektrometer (Bruker Optik) mit einem MCT-Detektor (Mercury Cadmium Telluride) eingesetzt. Als Background wurde standartgemäß ein SAM von deuterierten Hexadecanthiol verwendet. Die Messungen erfolgten durch Bestrahlung mit unpolarisiertem Licht bei einem Einfallswinkel von  $80^\circ$ .

## 2.4 Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (SPR)

Die Oberflächenresonanzspektroskopie (engl.: Surface plasmon resonance; kurz: SPR) ist eine optische Methode, die eine *in-situ*-Untersuchung des Wachstums von unterschiedlichen Filmen auf einer Metalloberfläche (meistens Gold oder Silber) ermöglicht. Physikalisch gesehen basiert SPR auf der resonanten Anregung von Oberflächenplasmonen mit Licht. Im Weiteren werden die wichtigsten Aspekte der Methode erklärt und zusammengefasst [88, 89].

Da bei Metallen die äußere Valenzelektronen aufgrund der abgeschlossenen Schale vom Kern abgeschirmt sind und dadurch wenig von der Kernladung beeinflusst sind, werden sie als Elektronengas (auch als Plasma bekannt) aufgefasst. Die Verschiebung der Ladungsdichte im Plasma kann sich in Form einer elektromagnetischen Welle ausbreiten, die als Plasmon bezeichnet wird. Man unterscheidet dabei zwischen Volumenplasmonen (VP) und Oberflächenplasmonen (SP), die aber nicht mit einander interagieren. Während die Volumenplasmonen (longitudinale Wellen) im Inneren des Metalls lokalisiert sind, verlaufen die Oberflächenplasmonen (transversale Wellen) parallel zur Grenzfläche des Metalls und zum angrenzenden Dielektrikum. Zu den Besonderheiten der Oberflächenplasmonen gehört die Tatsache, dass das elektrische Feld dieser Welle sowohl senkrecht zur Grenzfläche als auch in Ausbreitungsrichtung abfällt. Wie alle elektromagnetischen Wellen lassen sich die Oberflächenplasmonen durch Licht anregen, wobei nur p-polarisiertes Licht in der Frage kommt, da dieses eine Feldkomponente senkrecht zur Oberfläche besitzt. Die resonante Anregung der Oberflächenplasmonen kann nur dann erfolgen, wenn die Energie und der Impuls zwischen den verwendeten Photonen und Oberflächenplasmonen übereinstimmen. Die sogenannte Dispersionsrelation, die die Beziehung zwischen Energie und Impuls des Oberflächenplasmons beschreibt, ergibt sich aus der Maxwell-Gleichung für zweischichtiges System und kann ausgedrückt werden als:

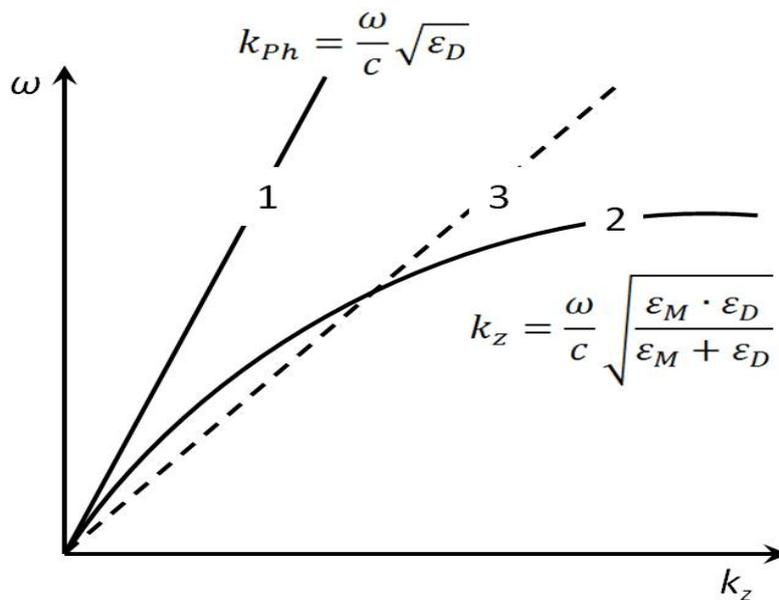
$$k_z = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_M \cdot \varepsilon_D}{\varepsilon_M + \varepsilon_D}} \quad (2.41)$$

mit  $k_z$  der Wellenvektor des Oberflächenplasmons in Ausbreitung,  $\omega$  Frequenz,  $c$  Lichtgeschwindigkeit und  $\varepsilon_M/\varepsilon_D$  die dielektrische Konstanten des Metalls (M) und des Dielektrikums (D).

Der Impuls eines freien Photons ( $k_{Ph}$ ) kann angegeben werden durch:

$$k_{Ph} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_D} \quad (2.42)$$

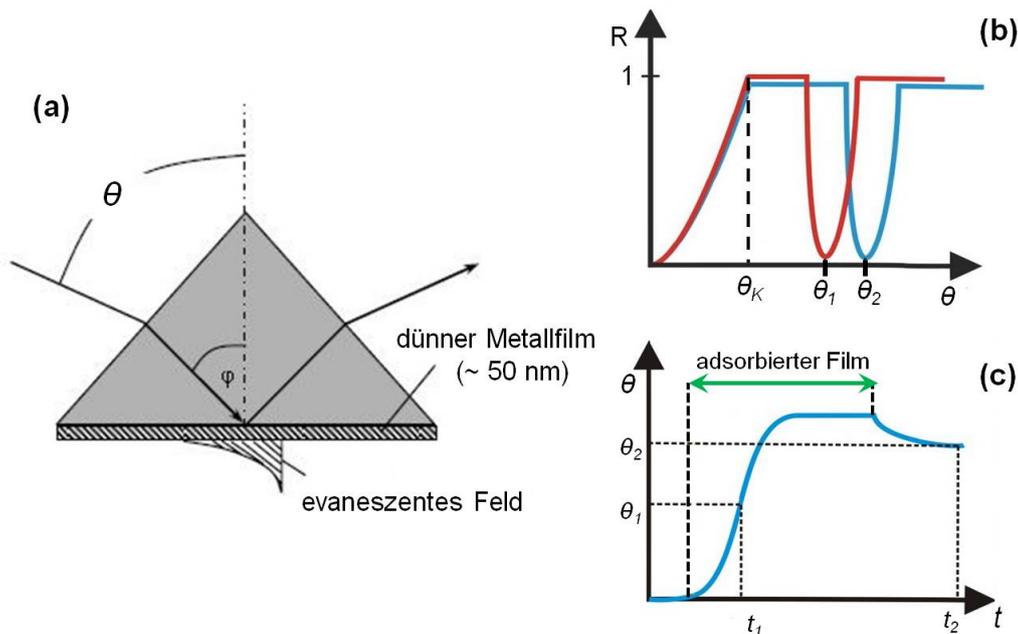
Daraus ergibt sich, dass  $k_{Ph}$  bei einer gegebenen Frequenz  $\omega$  immer kleiner als der Impuls eines Oberflächenplasmons ist, weswegen die Resonanzbedingung  $k_{Ph} = k_z$  nicht erfüllbar ist. Dies ist noch deutlich sichtbarer, wenn man die Dispersionskurven für Oberfläche und Licht betrachtet (siehe Abbildung 2.10).



**Abbildung 2.10:** Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen **2** an der Grenzfläche Metall/Luft und die Lichtlinie **1**. Bei Verwendung eines Kopplers, z.B. eines Prismas, kann die Lichtlinie bei definierter Wellenlänge auf die Plasmonendispersion **3** abgestimmt werden (nach [88]).

Dabei fehlt ein Schnittpunkt zwischen der Lichtlinie im Dielektrikum und der Plasmonendispersion. Um die Anregung von Oberflächenplasmonen dennoch zu erreichen, wird ein optischer Koppler (z.B. ein Prisma) eingesetzt, der zur Verkleinerung der Steigung der Lichtlinie sorgt, so dass die beiden Kurven sich schneiden können, wodurch eine Anregung möglich wird. Die am weitesten verbreitete Variante der Anregung von Oberflächenplasmonen basiert auf der experimentellen Konfiguration nach Kretschmann, bei der ein Prisma als optischer Koppler dient (siehe Abbildung 2.11). Die Benutzung eines Prismas als ein Koppler basiert sich auf dem Phänomen einer totalen inneren Reflexion (TIR). Diese tritt an den Grenzflächen zweier Materialien auf, deren Brechungsindices  $n_1$  und  $n_2$  nicht gleich sind. Bei der Kretschmann-Konfiguration wird das auf ein Glassubstrat aufgedampfte Metall wie Gold oder Silber plan auf der Prismabasis aufgelegt. Das eingestrahelte Licht wird an der Innenseite des Prismas reflektiert, wobei ab einem kritischen Winkel  $\theta_k$  eine Totalreflexion eintritt. In dem Bereich drängt ein evaneszenter Anteil des elektromagne-

tischen Feldes durch die dünne Metallschicht und regt dadurch die Oberflächenplasmonen an. Die Auftragung der Reflektivität  $R$  einer solchen Anordnung in Abhängigkeit von Winkel  $\theta$  zeigt ein Minimum (auch als Resonanzminimum genannt) bei einem Winkel  $\theta_k$ , das die Anregung von Oberflächenplasmonen anzeigt (siehe Abbildung 2.11).



**Abbildung 2.11:** (a) Kretschmann-Konfiguration zur resonanten Anregung von Oberflächenplasmonen, (b) Schematische Darstellung von der Reflektivitätskurven  $R(\theta)$  für zwei verschiedenen Zeiten  $t_1$  und  $t_2$ , (c) Auftragung des Oberflächenresonanzwinkels gegen die Zeit (nach [88]).

Wird auf der Metallschicht ein Dielektrikum aufgetragen, so ändern sich auch die Brechungsindizes des Mediums, wodurch es zur Verschiebung des Resonanzminimums kommt, was durch die Änderung des Winkels  $\theta_k$  erkennbar wird. Werden die Resonanzminima zeitabhängig gemessen, so lässt sich der Aufbauprozess eines Filmes auf der Oberfläche in-situ beobachten. Somit eignet sich die SPR-Technik hervorragend, um das Wachstum von SURMOF auf der Goldoberfläche zu untersuchen. Außerdem lässt sich die Technik für die Untersuchung der Beladung von SURMOF verwenden, da sich durch die Einlagerung von Molekülen in Poren von MOF der Brechungsindex des verankerten Filmes ändert. Die in dieser Arbeit gemessenen SPR-Sensogramme wurden mit einem SPR Reflektometer Reichert SR7000 gemessen. Das Messsystem zeichnet sich durch einen Autosampler, der die Injektionen von der unterschiedlichen Lösungen ermöglicht, sowie ein computergesteuertes Pumpensystem aus. Die Fließgeschwindigkeit der Lösungen betrug dabei  $100 \mu\text{l}/\text{Min}$ , wobei sie über zwei in eine Reihe geschalteten Messzellen geleitet wurden.

## 2.5 Weitere Methoden

### 2.5.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-Ray photoelectron spectroscopy; kurz: XPS) gehört zu einer der häufigsten verwendeten Methoden der Oberflächencharakterisierung. Dabei wird die zu untersuchende Probe mit Röntgenlicht einer festen Wellenlänge bestrahlt, so dass Elektronen aus den kernnahen Zuständen emittiert werden. Die Energie dieser Elektronen ist diskret und elementspezifisch, so dass sowohl die chemische Zusammensetzung der Oberfläche als auch die chemische Umgebung einzelner Atome bestimmt werden kann.

Das physikalische Prinzip von XPS beruht auf dem photoelektrischen Effekt, der 1886 von Heinrich Hertz entdeckt und 1905 von Albert Einstein theoretisch erklärt wurde [87, 90]. Dieser Effekt beschreibt den Photoemissionsprozess von Elektronen, wenn eine Probe mit Licht bestrahlt wird, dessen Energie größer ist als die Austrittsarbeit der Probe. Der Photoemissionsprozess kann in einer vereinfachten Näherung als ein Dreistufenprozess dargestellt werden (siehe Abbildung 2.12).

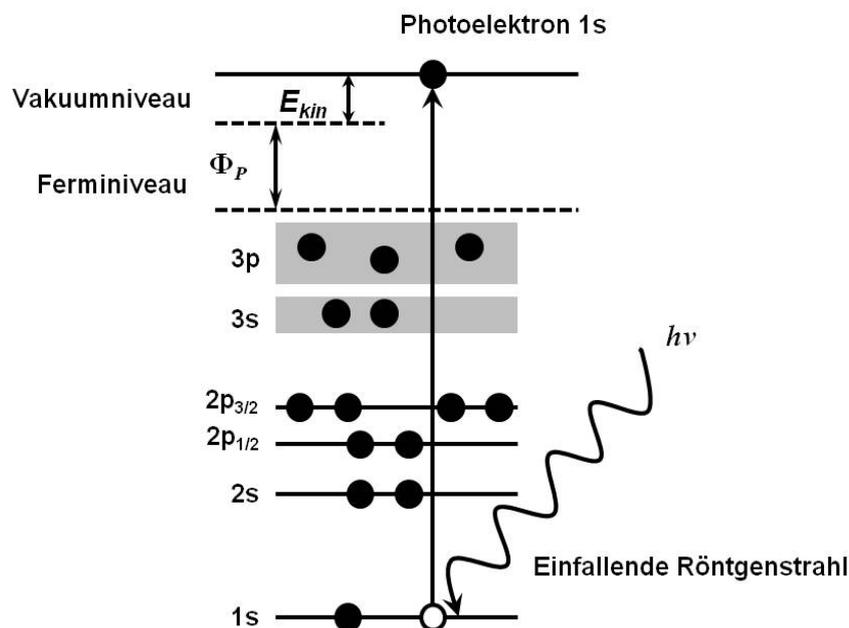


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines photoelektrischen Effekts (nach [90]).

Als erstes wird ein Photon mit der Energie  $h\nu$  absorbiert und so ein Photoelektron angeregt. Danach wird das Photoelektron zur Oberfläche transportiert. Wird das Photoelektron mit genügend Energie emittiert, kann es die Austrittsarbeit  $\Phi_P$  überwinden und die Probe mit der kinetischen Energie  $E_{kin}$  verlassen. Die kinetische Energie des emittierten

Elektrons lässt sich dann folgendermaßen berechnen:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_P \quad (2.43)$$

mit  $E_B$  Bindungsenergie.

Daraus ist ersichtlich, dass die Kenntnis der kinetischen Energie des Photoelektrons die Information über die Bindungsenergien liefert, woraus auf die Bindungszustände der Atome in der untersuchten Probe zurückgeschlossen werden kann. Der Vergleich der aus der Messdaten errechneten Bindungsenergien mit den Literaturwerten erlaubt sowohl eine elementare Analyse als auch eine Aussage über die chemische Umgebung der untersuchten Atome, da aufgrund unterschiedlichen Oxidationszustände bzw. chemischer Umgebung die Lage von Bindungsenergien verschoben wird.

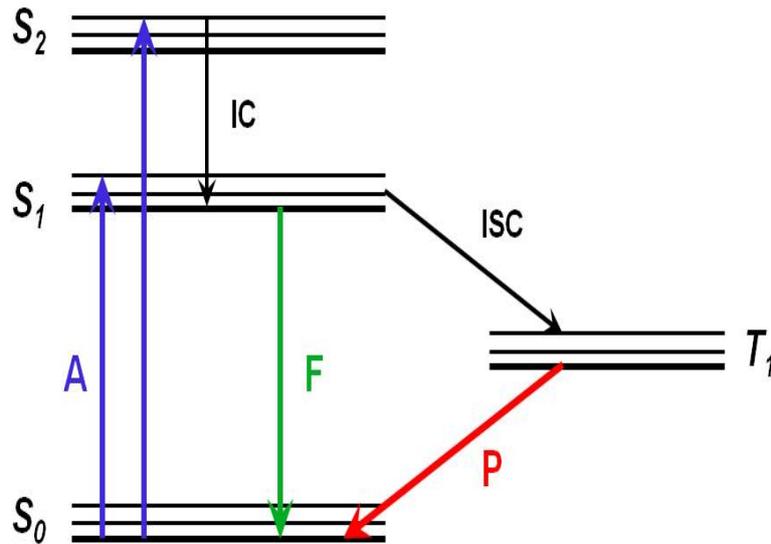
Für die XPS-Messungen dieser Arbeit wurde eine modifizierte Leybold-UHV Apparatur einer  $AlK_\alpha$  Röntgenquelle ( $h\nu = 1486,7$  eV) eingesetzt. Die Proben wurden unter einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  bestrahlt; die kinetischen Energien der Photoelektronen wurden mit Hilfe eines senkrecht zur Probenoberfläche stehenden Energieanalysators ermittelt. Alle Bindungsenergien wurden auf Au  $4f_{7/2}$  Peak kalibriert und nach dem Vergleich mit den Literaturwerten dem entsprechenden Element zugeordnet.

## 2.5.2 Fluoreszenzmikroskopie

Fluoreszenzmikroskopie ist eine Untersuchungsmethode, die in Biologie und Biochemie häufig dazu benutzt wird, um das Vorhandensein von fluoreszierenden Molekülen und deren Verteilung festzustellen.

Der Begriff Fluoreszenz beschreibt eine Lichterscheinung, die unter dem Oberbegriff Lumineszenz zusammengefasst wird [91]. Die Lumineszenz stellt eine Emission von Licht im sichtbaren, UV- und IR-Spektralbereich bei Elektronenübergang von einem energetisch höheren in einen energetisch niedrigeren Zustand dar. In der Abhängigkeit von der Elektronanregung lassen sich unterschiedliche Arten von Lumineszenz (wie Chemolumineszenz) definieren. Erfolgt die Anregung durch Bestrahlung mit Licht, spricht man von Photolumineszenz, die in Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterteilt wird. Um die Prozesse, die zur Erzeugung von Fluoreszenz führen, zu verstehen, bedient man sich des Jablonski-Diagramms, das in der Abbildung 2.13 vereinfacht dargestellt wird.

Durch die Absorption eines Photons innerhalb extrem kurzer Zeit gelangt das bestrahlte Molekül von Grundzustand (normalerweise ein Singulett-Zustand  $S_0$ ) in den höherliegenden, elektronisch angeregten Singulett-Zustand ( $S_1$ ,  $S_2$  usw.) Dies führt zur Veränderung der Ladungsverteilung im Molekül, wobei sich die Kernabstände nicht wesentlich ändern (Franck-Condon-Prinzip). Die Rückkehr des Elektrons in den  $S_0$ -Zustand kann durch verschiedene Desaktivierungsprozesse erfolgen, wobei zwischen strahlungslosen Mechanismen und Emissionsmechanismen unterschieden wird. Zu den strahlungslosen Mechanismen ge-



**Abbildung 2.13:** Vereinfachtes Jablonski-Diagramm: A - Anregung, IC (engl.: internal conversion) - Innere Umwandlung, ISC (engl.: intersystem crossing) - Interkombinationsübergang,  $S_0$  - Singulett-Grundzustand,  $S_1$ - $S_2$  bzw.  $T_1$  - angeregte Singulett- bzw. Triplett-Zustand, P - Phosphoreszenz, F - Fluoreszenz (nach [91]).

hören innere Umwandlung (wie Schwingungsrelaxation durch die Wärmeübertragung an die umgebende Moleküle, beispielsweise Lösungsmittel) und Interkombinationsübergang, bei dem das Molekül von einem angeregten Singulett-Zustand unter Spinumkehr in einen angeregten Triplett-Zustand  $T_1$  wechselt. Zu den Emissionsmechanismen gehören Phosphoreszenz (Übergang vom  $T_1$ -Zustand in den  $S_0$ -Zustand unter Spinumkehr) und Fluoreszenz, die durch den Übergang eines Moleküls vom angeregten  $S_1$ -Zustand unter Emission eines Photons in den  $S_0$ -Zustand entsteht. Die Lebensdauer des angeregten  $S_1$ -Zustands und somit die Abklingzeit der Fluoreszenz ist sehr kurz (im Vergleich zur Phosphoreszenz) und beträgt  $10^{-9}$  bis  $10^{-8}$  s. Die Wellenlänge des emittierten Lichtes ist aufgrund der geringeren Energie des emittierten Photons länger als die des Anregungslichtes. Diese Verschiebung wird in der Fluoreszenzmikroskopie ausgenutzt, um fluoreszierende Moleküle sichtbar zu machen.

Der Aufbau eines Fluoreszenzmikroskops unterscheidet sich nur wenig von dem eines Lichtmikroskops. Der größte Unterschied liegt in der Verwendung einer speziell für das Fluoreszenzmikroskop entwickelten Lichtquelle und eines ebensolchen Filters. Die Wahl der Lichtquelle ist abhängig vom Absorptionsspektrum des untersuchten fluoreszierenden Moleküls, da die Strahlungsintensität ausreichen muss, um die Fluoreszenz anzuregen. Als Lichtquelle werden bei der Fluoreszenzmikroskopie Quecksilber-Hochdrucklampen angesetzt, deren Emissionsspektrum charakteristische Spektrallinien gleicher Strahlungsintensität im ultravioletten, violetten sowie blauen Spektralbereich aufweist. Eine weitere entscheidende Rolle für die Güte der Fluoreszenzmikroskopie spielen die verwendeten Filter, der zur Trennung bestimmter Wellenlängen des Lichtes eingesetzt werden. Insbesondere

ist es für die richtige Interpretation der Fluoreszenzbilder wichtig, das Anregungslicht vom Emissionslicht zu unterscheiden, was mit Hilfe geeigneter Filter bzw. Kombination unterschiedlicher Filter (wie Erregerfilter und Sperrfilter) erreicht wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Fluoreszenzmikroskopie eingesetzt, um die Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Rhodamin B nachzuweisen. Die Anregung erfolgt dabei bei 554 nm, während das emittierte Licht bei 627 nm liegt.

# 3. Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die experimentellen Vorgehensweisen, die dieser Arbeit zugrundeliegen, dargestellt und erläutert. Expliziert geht es dabei um die Herstellung von SURMOFs mittels eines Pumpensystems und deren unterschiedliche Beladungsmöglichkeiten.

## 3.1 Chemikalien

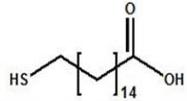
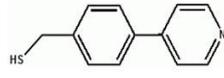
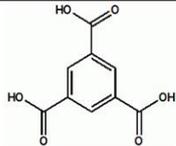
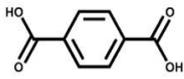
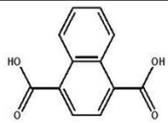
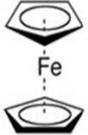
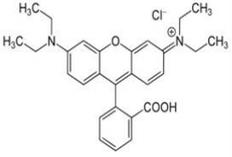
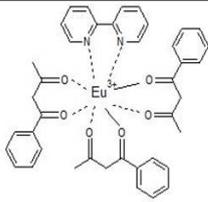
In den nachfolgenden Tabellen sind die in der Arbeit verwendeten Lösungsmittel (Tabelle 3.1), die für die Herstellung von SAMs und MOFs verwendeten Chemikalien und die für der Beladungsexperimenten eingesetzten Molekülen (Tabelle 3.2) aufgelistet.

**Tabelle 3.1:** Zusammenfassung der in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Abkürzung	Quelle
Ethanol	EtOH	Merck
Essigsäure	AcOH	Merck
n-Hexan		Aldrich
Dimethylformamid	DMF	Aldrich
Triethylamin		Aldrich

Für die Herstellung von SURMOFs wurde reines Ethanol mit der Reinheit von 99,996% verwendet, während für die Herstellung von SAMs Ethanol mit der Reinheit von 99,6% eingesetzt wurde.

**Tabelle 3.2:** Zusammenfassung der für die Herstellung von SAMs und SURMOFs verwendeten Chemikalien und der für die Beladung eingesetzten Moleküle.

Substanz	Abkürzung	Strukturformel	Quelle
<b>SAM</b>			
16-Mercaptohexadecansäure	MHDA		Aldrich
11-Mercapto-1-undecanol	MUD		Aldrich
4,4'-Pyridylbenzomethanthiol	PP1		AK: Prof. Dr. Andreas Terfort Goethe Universität Frankfurt
<b>MOF</b>			
Kupferacetat Monohydrat	CuAc <sub>2</sub>	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	J.T. Baker (98%)
1,3,5-Benzoltricarbonsäure	BTC		Aldrich
Terephthalsäure	bdc		Aldrich
1,4-Naphthalendicarbonsäure	ndc		Alfa Aesar
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan	dabco		Aldrich
<b>Beladungsmoleküle</b>			
Ferrocen	Fc		Aldrich
Rhodamine B			Merck
Europium(III)-2,2',2''-dipyridyl-tri(benzoylacetate)	Eu(bzac) <sub>2</sub> bipy		AK: Prof. Dr. Claudia Wickleder Universität Siegen

## 3.2 Herstellung von Proben

### 3.2.1 Goldsubstrate

#### 3.2.1.1 Gold-Wafer

Als Substratoberfläche dient in diese Arbeit eine polykristalline Goldoberfläche. Dafür wurde ein kommerziell erhältlicher Si(100)-Wafer (Wacker Chemie) in eine mit einem Metall-Verdampfer (Leybold Univex 300) und einer Schwingquarzmikrowaage ausgestattete Vakuum-Apparatur eingeschleust. Durch Aufdampfen von 5 nm Titan (Chempur, 99,8%) und anschließend von 150 nm Gold (Chempur, 99,995%) erhielt man eine Goldoberflächen mit einer (111)-Orientierung. Die Titanschicht diente dabei zur besseren Haftung von Gold auf Silizium. Die Qualität des so hergestellten Au-Wafer wurde durch STM und XRD kontrolliert, wobei die Rauigkeit der Oberfläche von 1,5 nm im Bereich von 1  $\mu\text{m}^2$  festgestellt wurde [46]. Um eine Kontamination von Wafern zu vermeiden, wurden sie in einem Exsikkator bei 80 mbar aufbewahrt.

#### 3.2.1.2 QCM- und SPR-Substrate

Als QCM-Substrat wurde ein kommerziell erhältliches Gold-beschichtetes Quarz-Kristall von Q-Sense (AT-Schnitt, 5 MHz) verwendet. Die Kristalle waren optisch poliert und wiesen eine Rauigkeit von unter 3 nm auf.

Um SPR-Substrate herzustellen, wurden 1,5  $\times$  1,5 cm große Glas-Substrate (Düran-Glas) in einen Verdampfer (wie bei Gold-Wafer) eingeschleust. Nach dem Aufdampfen einer 1,2 nm dicken Titanschicht, wurde das Gold aufgebracht, so dass man abschließend eine 50 nm dicke Schicht erhielt.

### 3.2.2 SAMs

Die Präparationsbedingungen von SAMs sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

**Tabelle 3.3:** Zusammenfassung der Präparationsbedingungen von SAMs.

SAM	Konzentration	Lösungsmittel	Eintauchzeit
MHDA	20 $\mu\text{M}$	90 % EtOH, 10 % AcOH	72 Std.[92]
MUD	1 mM	EtOH	24 Std.[92]
PP1	20 $\mu\text{M}$	EtOH	30 Min.[46]

Für die Herstellung von SAMs wurde eine 1 cm  $\times$  1 cm großes Stücke Gold-Wafer ausgeschnitten, mit Ethanol gespült und in die SAM-Lösung eingetaucht. Nach einer vorgegebe-

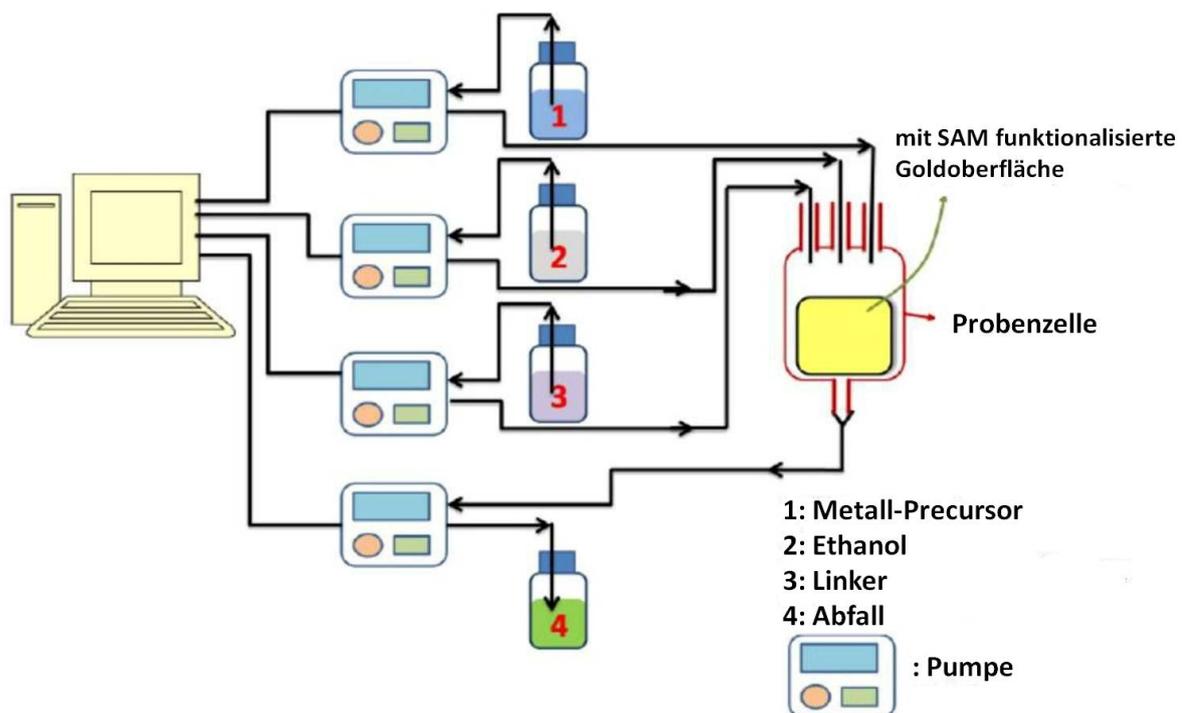
nen Zeit wurden die Proben aus der Lösung geholt, mit Ethanol gespült und abschließend mit Stickstoff getrocknet. Die Qualitätskontrolle erfolgte durch IRRAS-Messung [46, 92].

### 3.2.3 SURMOFs

Zur Herstellung von SURMOF-Filmen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Flüssigphase-Epitaxie-Methode (LPE-Methode) angewandt. Die Methode wurde praktisch durch ein Pumpen-System verwirklicht. Im Weiteren wird das System ausführlich beschrieben. Am Ende des Herstellungsprozesses wurde die Qualitätskontrolle von SURMOF-Filmen mit Hilfe von XRD durchgeführt.

#### 3.2.3.1 Pumpen-System

In Abbildung 3.1 ist ein Pumpensystem schematisch dargestellt.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung eines Pumpensystems für die Herstellung von SURMOF nach der LPE-Methode. Das System besteht aus 4 Pumpen (1 - 4), die die jeweilige Lösungen zu der Probenzelle pumpen bzw. absaugen. Die Pumpen werden über eine LabView-Programm gesteuert (nach [93]).

Das Kernstück des Pumpensystems ist eine Probenzelle, in die ein zu beschichtetes Substrat eingelegt wird. Die Zelle ist an einen Thermostat angeschlossen, so dass die Präparation von SURMOF-Filmen im Temperaturbereich von  $-5^{\circ}\text{C}$  bis  $90^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden kann, wobei die Proben für diese Arbeit bei  $50^{\circ}\text{C}$  hergestellt wurden. Der zweite

wichtige Bestandteil des Systems sind 4 Schlauchpumpen (Ismatec Reglo Digital), die dazu sorgen, dass die Probenzelle mit den entsprechenden Lösungen aufgefüllt (Pumpen 1 - 3) bzw. die Lösungen abgesaugt werden (Pumpe 4). Die Pumpen werden über ein LabView-Programm gesteuert, das am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I Ruhr-Universität Bochum entwickelt wurde.

Für die Herstellung von SURMOF wurde folgendermaßen vorgegangen: Ein mit einem SAM beschichteter Gold-Wafer wurde in die Probenzelle eingebracht. Die Zelle wurde zuerst mit einer Metall-Precursor-Lösung gefüllt, so dass der Wafer komplett von der Lösung bedeckt wurde. Nach dem Verstreichen der Eintauchzeit (siehe Tabelle 3.4) wurde die Lösung abgesaugt, und die Probe wurde 2-3 Mal mit Ethanol gespült, um die nicht abreagierten und schwach physisorbierten Komponenten zu entfernen. Anschließend wurde die Zelle mit einer Linker-Lösung gefüllt, die wieder nach einer bestimmten Zeit abgesaugt wurde. Durch das wiederholte Spülen mit Ethanol wurde der erste Zyklus der Herstellung abgeschlossen. Durch eine mehrfache Wiederholung dieses Zyklus lassen sich unterschiedlich dicke SURMOF-Filme herstellen, wobei die Anzahl der Zyklen für die Proben in dieser Arbeit auf 40 beschränkt wurde. In Tabelle 3.4 sind die optimierten Herstellungsbedingungen der in dieser Arbeit verwendeten SURMOFs zusammengefasst.

**Tabelle 3.4:** Zusammenfassung der Präparationsbedingungen für SURMOFs.

MOF	Metall-Precursor		Linker	
	Konzentration	Eintauchzeit	Konzentration	Eintauchzeit
HKUST-1	CuAc <sub>2</sub> 1 mM	15 Min.	BTC 0,1 mM	30 Min.
[Cu <sub>2</sub> (bdc) <sub>2</sub> dabco]	CuAc <sub>2</sub> 2 mM	15 Min.	bdc:dabco 1:1 0,2 mM	30 Min.
[Cu <sub>2</sub> (ndc) <sub>2</sub> dabco]	CuAc <sub>2</sub> 2 mM	15 Min.	ndc:dabco 1:1 0,2 mM	30 Min.

### 3.2.3.2 QCM und SPR

Die Herstellung von SURMOF-Filmen auf einem QCM-Kristall bzw. auf einem SPR-Substrat erfolgte mit Hilfe der bei der jeweiligen Apparatur gehörigen Autosampler. Die Konzentrationen der verwendeten Lösungen entsprachen derjenigen, die bei dem Pumpensystem (siehe Tabelle 3.4) angesetzt wurde, wobei die Konzentrationen für die Präparation der ersten zwei Zyklen halbiert wurde, um die Übersättigung der Oberfläche mit den Komponenten zu vermeiden. Sowohl für QCM als auch für SPR betrug die Beschichtungszeit für den Metall-Precursor 5 Minuten und 10 Minuten für den Linker. Die Spülung mit Ethanol erfolgte innerhalb von 10 Minuten. Die meisten Proben wurden mit 40 Zyklen präpariert. Abschließend wurde die Qualität des hergestellten Filmes im Falle von QCM mit XRD kontrolliert.

### 3.2.4 MOF-Pulver

Um die Eigenschaften von SURMOF-Filmen mit MOF-Pulver zu vergleichen, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Pulver-Proben der entsprechenden MOFs hergestellt. In Tabelle 3.5 sind die Präparationsbedingungen der MOF-Pulver Proben zusammengefasst.

**Tabelle 3.5:** Zusammenfassung der Präparationsbedingungen für MOF-Pulver.

MOF	Metall-Precursor	Linker	Präparationsbedingungen
HKUST-1	CuAc <sub>2</sub> 860 mg	BTC 500 mg	LM <sup>1</sup> : 12 ml 1:1:1 DMF:EtOH:H <sub>2</sub> O + 0,5 ml Triethylamin 24 Std. Rühren bei RT <sup>2</sup> [94]
[Cu <sub>2</sub> (bdc) <sub>2</sub> dabco]	CuAc <sub>2</sub> 670 mg	bdc 506 mg, dabco 187 mg	LM: 40 ml DMF 2 Tage bei 120 <sup>0</sup> C ruhen lassen [95]
[Cu <sub>2</sub> (ndc) <sub>2</sub> dabco]	CuAc <sub>2</sub> 670 mg	ndc 658 mg, dabco 187 mg	LM: 40 ml DMF 2 Tage bei 120 <sup>0</sup> C ruhen lassen [95]

Die Präparation von MOF-Pulvern erfolgte durch das Zusammensetzen von der Metall-Precursor- und Linker-Lösung. Nach dem Beenden der Reaktion wurden die ausgefallenen Feststoffe abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und abschließend bei 100<sup>0</sup>C getrocknet, um Lösungsmittelreste zu entfernen. Die Qualitätskontrolle der hergestellten MOF-Pulver erfolgte über XRD-Messungen.

## 3.3 Beladung

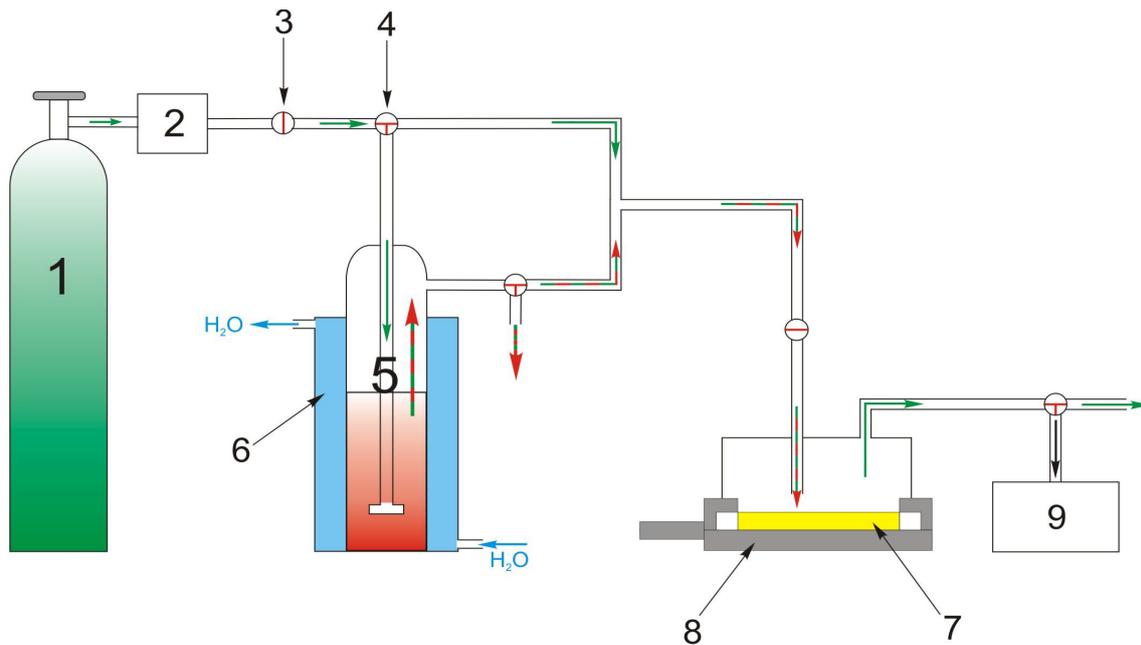
Einer der Schwerpunkte dieser Arbeit besteht darin, die Beladungseigenschaften von SURMOF-Filmen zu untersuchen. Dabei wurden die Beladungen aus der Gas- und Flüssigphase durchgeführt. Im unteren Abschnitt werden die Vorgehensweisen bei beiden Arten der Beladung beschrieben.

### 3.3.1 Aus der Gasphase mit QCM

Die Untersuchungen der Beladung von SURMOF aus der Gasphase erfolgten mit Hilfe der QCM-Messung. Dafür wurde ein QCM-Sensor mit einem verankerten SURMOF-Film in die QCM-Messzelle eingebaut, an die ein Gasdurchflusssystem angeschlossen ist. Das System wurde am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I Ruhr-Universität Bochum entwickelt und ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt.

<sup>1</sup>Lösungsmittel

<sup>2</sup>Raumtemperatur



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung des Gasdurchflusssystems für die QCM-Messung bei der Beladung von SURMOF aus der Gasphase (1 - Gasflasche mit Trägergas, 2 - Gasflussregler (MKS PR4000), 3 - Hauptventil, 4 - Dreiwegeventil, 5 - Waschflasche mit der beladenden Substanz, 6 - Thermostat, 7 - QCM-Sensor mit einem SURMOF-Film, 8 - QCM-Messzelle, 9 - Membranpumpe).

Zum Kernstück des Systems gehört die Messzelle 8, in der sich der mit einem SURMOF beschichtete QCM-Sensor befindet. Das System ist so aufgebaut, dass es möglich ist, die Messzelle abwechselnd mit einem reinen Trägergas (Stickstoff oder Argon) oder mit einem Gemisch aus dem Trägergas und der zu beladenden Substanz zu fluten. Um das Gemisch zu erzeugen, wird das Trägergas durch das Öffnen von Ventil 4 in die Waschflasche geleitet. Der an die Waschflasche angeschlossene Thermostat 6 erlaubt durch eine Veränderung der Temperatur Gasgemische zu erzeugen, die unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen. Das Trägergas bzw. das Gasgemisch wird mit 20 mL/Min in die QCM-Messzelle geleitet, wobei die Fließgeschwindigkeit über den Gasflussregler 2 eingestellt wird. An der Messzelle ist eine Membranpumpe angeschlossen, die das Trocknen des zu untersuchenden SURMOF-Films erlaubt.

Beim Beladungsexperiment aus der Gasphase mithilfe von QCM wurde folgendermaßen vorgegangen. Über die Membranpumpe erfolgte zuerst das Trocknen der zu untersuchenden SURMOF-Probe. Dadurch wurde gewährleistet, dass die MOF-Poren von möglichen Lösungsmittelresten frei sind. Nach dem mehrstündigen Trocknen wurde die Messzelle mit dem Trägergas gefüllt und die QCM-Messung gestartet. Nachdem das QCM-Messsignal sich stabilisierte, wurde der Beladungsprozess gestartet, indem das Gemisch aus Trägergas und der beladenden Substanz in die Messzelle geleitet wurde. Der Prozess wurde solange fortgesetzt, bis sich das QCM-Signal stabilisierte. Die Beladung von SURMOF wurde dann durch das Einleiten reinen Trägergases gestoppt. Dabei wurde das QCM-

Sensogramm weiter aufgenommen, um einen möglichen Entladungsprozess aufzuzeichnen. Abschließend erfolgte die Kontrolle der gemessenen Probe mit XRD, um mögliche Veränderungen aufgrund der Beladung festzustellen.

## 3.3.2 Aus der Flüssigphase

### 3.3.2.1 SURMOF und MOF-Pulver

Die Beladung von SURMOF bzw. MOF-Pulver aus der Flüssigphase erfolgte, indem die SURMOF-Probe bzw. das MOF-Pulver in die Lösung mit den beladenden Molekülen für bestimmte Zeit eingetaucht wurde. Die Eintauchzeiten und die Konzentrationen der verwendeten Lösungen werden im Weiteren für jedes Experiment expliziert angegeben. Die SURMOF-Proben wurden abschließend aus der Lösung herausgeholt, mit Ethanol gewaschen und mit Stickstoff getrocknet. Der MOF-Pulver wurde von der Lösung abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und über mehrere Stunden bei 50<sup>0</sup>C getrocknet. Die Kontrolle der Beladung erfolgte durch die XRD- und IRRAS-Messungen, die vor und nach der Beladung durchgeführt wurden.

### 3.3.2.2 Beladung mit QCM und SPR

Bei der Beladung von SURMOF aus der Flüssigphase mit Hilfe von QCM- bzw. SPR wurde nach dem gleichen Algorithmus wie bei der Beladung aus der Gasphase vorgegangen. Dabei wurde nach der Stabilisierung des entsprechenden Messsignals die Beladung durch die Injektion von der Lösung der beladenden Substanz gestartet. Aus technischen Gründen betrug die Injektionszeit bei der SPR-Messung 5 Minuten, weswegen die Injektion mehrmals wiederholt wurde. Das Injizieren bei der QCM-Messung dauerte so lange, bis ein zeitlich unveränderter QCM-Messsignal erreicht wurde. Abschließend wurden die Messungen mit reinem Lösungsmittel fortgesetzt, um eine mögliche Entladung zu detektieren. Als Lösungsmittel für die SPR-Messungen wurde Ethanol, für QCM-Messungen sowohl Ethanol als auch n-Hexan eingesetzt. Im Falle von QCM-Proben wurden vor und nach dem Beladungsexperiment XR-Diffraktogramme aufgenommen, um die mögliche Veränderungen in der Kristallstruktur von SURMOF-Film nach der Beladung festzustellen.

### 3.3.2.3 In-Situ Beladung von SURMOFs

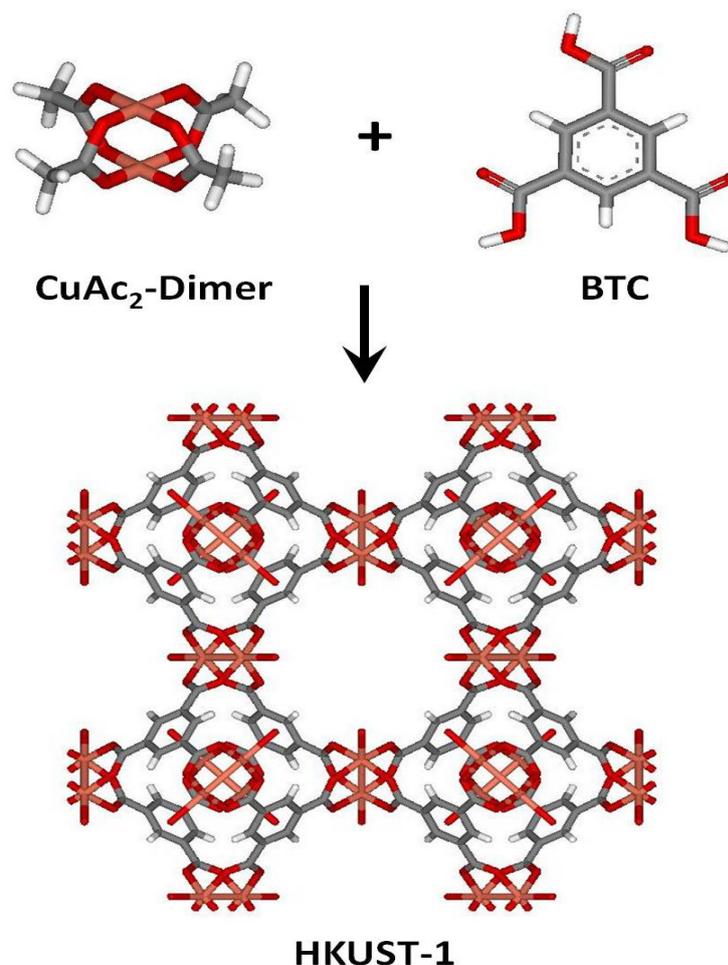
Die *in-situ* Beladung von SURMOF gehört zu den Besonderheiten der LPE-Methode. Die Methode ermöglicht, dass sich die beladenden Moleküle während des Wachstums von SURMOF in dessen Struktur einlagern können. Dafür wurde die beladende Substanz zu dem Ethanol dazugegeben, das zum Spülen der Proben zwischen den einzelnen Wachstumsschritte verwendet wurde. Die stattgefunden Beladung wurde mit Hilfe von IRRAS- und XRD-Messung detektiert.

## 4. Verankerung und Wachstum von MOF-Filmen auf Oberflächen

Die Verankerung und das Wachstum von MOF-Filmen auf unterschiedlichen Oberflächen eröffnet ein neues Gebiet im Bereich der Oberflächenbeschichtung [34, 37, 96]. Die Wahl der zu beschichtenden Oberfläche wie auch die Wachstumsbedingungen sind für die Qualität des verankerten Filmes ausschlaggebend. Unterschiedlichste Oberflächen (wie Gold,  $\text{TiO}_2$  oder Polymere) wurden in der letzte Zeit erfolgreich mit MOFs beschichtet. Dabei wurde eine große Anzahl der Beschichtungsmethoden entwickelt, wie in-situ Kristallisation oder elektrochemische Synthese (siehe Kapitel 1.2). Die Flüssigphasen-Epitaxie-Methode, die von Shekhah *et al.* 2007 vorgestellt wurde, erlaubt Verankerung und Wachstum von ultradünnen (nm-Bereich) homogenen MOF-Filmen auf unterschiedlichen Oberflächen [35, 48, 49, 64, 97–102]. Die Methode basiert auf einem abwechselnden Eintauchen von Substrat in eine Lösung von Metall-Precursor bzw. Linker, wobei als Zwischenschritt eine Spülung des Substrats mit dem verwendeten Lösungsmittel erfolgt. Durch eine mehrfache Wiederholung dieser Prozedur lässt sich ein homogener MOF-Film aufbauen, wobei die Schichtdicke des Filmes durch die Anzahl der Aufbauzyklen bestimmt wird. Die nach LPE-Methode hergestellten MOF-Filme werden als SURMOF bezeichnet und zeichnen sich außerdem durch eine von der Oberflächenterminierung abhängigen Orientierung aus. Eine erfolgreiche Verankerung und die Qualität des SURMOFs hängt dabei sowohl von der Terminierung der zu beschichtenden Oberfläche als auch von Präparationsparametern (Eintauchzeit, Eintauchsequenz, Konzentration der verwendeten Lösungen, Temperatur, Spülung) ab. Der Einfluss dieser Parameter auf das Wachstum von SURMOFs auf unterschiedlich terminierten Goldoberflächen werden in diesem Kapitel am Beispiel von HKUST-1 MOF untersucht. Dies erfolgt durch eine Variation schon aus Literatur bekannten Präparationsparameter. Im zweiten Teil des Kapitels werden die Ergebnisse von Verankerung und Wachstum von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  MOF auf Pyridin-terminierten Goldoberfläche präsentiert.

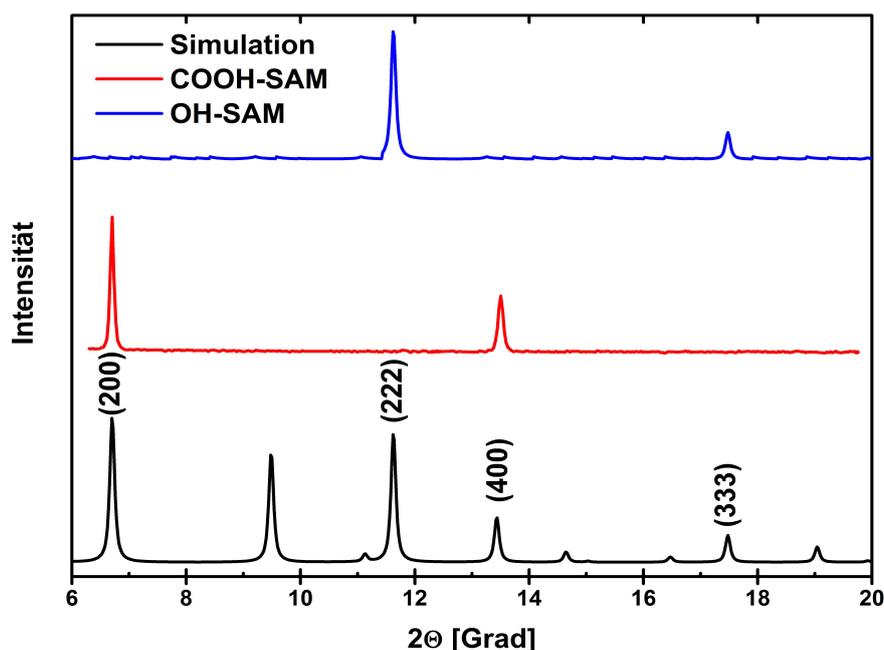
## 4.1 Optimierung von Präparationsparameter von HKUST-1 SURMOF

Aufgrund seiner einfachen Synthese und vergleichbar hohen Stabilität gegenüber äußeren Einflüsse (wie Temperatur oder Luftfeuchtigkeit) gehört HKUST-1 ( $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ ) zu den meist untersuchten Kupfer-basierten MOF-Systemen [103–108]. Namensgebend für diesen MOF war *Hong-Kong University of Science and Technology*, wo er 1999 von Williams *et al.* erstmals synthetisiert und untersucht wurde. Den Grundbaustein dieses MOFs bildet die Cu(II) *paddle-wheel* SBU-Einheit. Die Einheit besteht aus zwei Kupfer-Atomen, die durch vier Carboxylatgruppen des BTC-Linkers (1,3,5-Benzoltricarbonsäure) miteinander verbunden sind. Die 3D-Struktur von HKUST-1 entsteht durch die Verknüpfung dieser SBU-Einheiten. Die so entstandene Kristallstruktur ist kubisch flächenzentriert und verfügt über 12 SBU-Einheiten. Die Abbildung 4.1 zeigt die Kristallstruktur von HKUST-1 mit dazugehörigen Aufbauelementen.



**Abbildung 4.1:** Die Kristallstruktur und die Aufbauelemente von HKUST-1 MOF (braun - Kupfer, rot - Sauerstoff, grau - Kohlenstoff, weiß - Wasserstoff).

Die Verankerung und das Wachstum von HKUST-1 bei Raumtemperatur auf einer organisch-terminierten Goldoberfläche nach LPE-Methode wurde erstmals 2007 von Shekhah *et al.* untersucht [61]. Dabei wurde mit einem MHDA- bzw. MUD-SAM beschichtetes Goldsubstrat für 30 Minuten in einer 1 mM ethanolische  $\text{CuAc}_2$ -Lösung und abschließend für 60 Minuten in einer 0,1 mM ethanolische BTC-Lösung eingetaucht. Als Zwischenschritt erfolgte eine Spülung des Substrats mit Ethanol, wobei physisorbierte und schwachgebundene Komponenten entfernt wurden. Das Wachstum von HKUST-1 SURMOF wurde durch eine mehrfache Wiederholung der Schritte erreicht. Unter diesen Bedingungen wächst HKUST-1 MOF linear, wobei pro Zyklus eine halbe Einheitszelle aufgebaut wird [66]. Dabei spielen mehrere Faktoren eine entscheidende Rolle. Erstens ist die Wachstumsrichtung von der SAM-Terminierung abhängig [65]. Dies lässt sich aus XRD-Diffraktogrammen nach einem Vergleich mit berechneten Daten feststellen (siehe Abbildung 4.2).

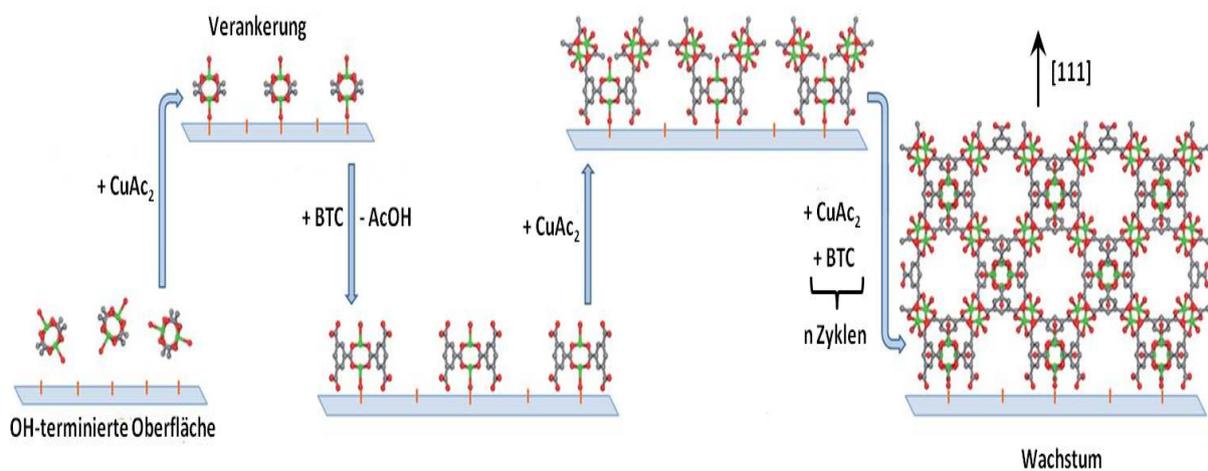


**Abbildung 4.2:** XR-Diffraktogramme von HKUST-1 SURMOF verankert auf COOH-SAM (rot) bzw. OH-SAM (blau) im Vergleich mit einem simulierten Diffraktogramm (schwarz)(nach [65]).

So sind beim auf COOH-SAM verankerter HKUST-1 SURMOF zwei Peaks bei  $6,9^\circ$  und  $13,9^\circ$  zu beobachten, die sich den (200) und (400) Reflexen zuordnen lassen. Somit zeigt der SURMOF eine [100]-Orientierung, wofür eine Bindung der COOH-Gruppe der SAM an die äquatoriale Position der SBU-Einheit verantwortlich ist. Im Falle der Verankerung von HKUST-1 SURMOF auf der OH-terminierten SAM sind zwei Reflexe bei  $11,6^\circ$  und  $17,4^\circ$  festzustellen, die ein bevorzugtes Wachstum in [111]-Richtung zeigen. Dies wird durch die Anbindung der OH-Gruppe der SAM an die axiale Position der SBU-Einheit

verursacht. Zweitens wird das Wachstum von HKUST-1 SURMOF durch die Wahl des Metall-Precursors beeinflusst. Die SPR-Ergebnisse von Shekhah *et al.* zeigten ein erfolgreiches Wachstum des SURMOFs aus einer Kupferacetat-Lösung, während sich aus einer Kupfernitrat-Lösung kein HKUST-1 SURMOF aufbauen ließ [65]. Das zeigt, dass für das Wachstum von SURMOF SBU-ähnliche Einheiten in der Precursor-Lösung notwendig sind. Dies ist bei  $\text{CuAc}_2$  der Fall, der in einer *paddle-wheel*-artigen Dimerform ( $\text{Cu}_2\text{Ac}_4$ ) in einer ethanolischen Lösung vorliegt.

Das Wachstum von HKUST-1 SURMOF lässt sich in drei Schritte aufteilen, die schematisch am Beispiel des Wachstums auf einer OH-terminierten Goldoberfläche in Abbildung 4.3 dargestellt sind [109].



**Abbildung 4.3:** Schematische Darstellung von Wachstumsmechanismus des HKUST-1 SURMOFs auf einer OH-terminierten Oberfläche (grün - Kupfer, rot - Sauerstoff, grau - Kohlenstoff) (entnommen aus [109]).

Im ersten Schritt werden die vorgeformten SBU-Einheiten aus der Kupferacetat-Lösung auf der Oberfläche verankert, wobei die OH-Gruppen der SAM mit der SBU-Einheiten reagieren. Durch der Sättigung der Oberfläche mit Kupferacetat wird eine geordnete Packungsdichte erreicht, wobei gleichzeitig eine Orientierung der Spezies stattfindet. Beim zweiten Schritt des Wachstums findet eine Ligandenaustauschreaktion zwischen COOH-Gruppen der BTC-Linker und verankerten SBU-Einheiten statt. Dadurch wird eine erste Vorstufe der Kristallstruktur des MOFs ausgebildet, was durch eine weitere Orientierung der verankerten Spezies erreicht wird. Im letzten Schritt kommt es zu einer weiteren Ligandenaustauschreaktion zwischen den verankerten BTC-Linkern und weiteren SBU-Einheit, was zur Bildung von HKUST-1 Kristallstruktur führt. Durch eine Wiederholung der letzten zwei Schritte wird das Wachstum eines kompakten HKUST-1 Filmes erreicht.

Das so ablaufende Wachstum von HKUST-1 SURMOF lässt sich von mehreren Parametern beeinflussen. Erstens soll beim Hestellungsprozess genügend Reaktionszeit zur Verfügung stehen, was durch die Eintauchzeit des Substrates kontrollierbar ist. Zweitens soll es genügend Reaktionspartner vorhanden sein, um die Sättigung der Oberfläche zu ermög-

lichen. Dies lässt sich durch die Variation der Konzentration der entsprechenden Lösung erreichen, wobei eine zu hohe Konzentration vermieden werden soll. Drittens ist die Spülung des Substrats zwischen einzelnen Schritten ausschlaggebend, da dadurch Reaktionen zwischen ungebundenen Komponenten und somit ein Wachstum eines unhomogenen Filmes vermieden wird. Und schließlich lässt sich die Reaktionsrate durch die Temperatur erhöhen, was zu einem schnelleren Wachstum führt.

Ausgehend von Präparationsbedingungen von Shekhah *et al.* wurde im Rahmen dieser Arbeit das Wachstum von HKUST-1 SURMOF auf einer COOH- und OH-terminierten Goldoberfläche optimiert. Die Optimierung erfolgte durch eine Variation der für das Wachstum des SURMOFs ausschlaggebenden Parameter: der Konzentration der verwendeten Lösungen, der Eintauchzeit des Substrats in die entsprechende Lösung und der Temperatur. Weitere Einflüsse (z.B. die Qualität der SAM-Beschichtung) wurden außer Acht gelassen. Da sich die Konzentration und die Eintauchzeit komplementär verhalten, war bei der Optimierung die Erhöhung der Konzentration mit dem gleichzeitigen Absenken der Eintauchzeit und *vice versa* verbunden. Der Einsatz von Ethanol (Siedetemperatur 78°C) als Lösungsmittel begrenzte die Temperaturerhöhung auf 50°C. Als Qualitätskriterium wurde die reproduzierbare XR-Diffraktogramme herangezogen, wobei die Lage, die Intensität und die Halbwertsbreite der Beugungsreflexe entscheidend waren.

Abbildung 4.4 zeigt einige ausgesuchte XR-Diffraktogramme für den HKUST-1 SURMOF auf dem MHDA-(links) und MUD-SAM (rechts), der bei unterschiedlichen Wachstumsbedingungen hergestellt wurde.

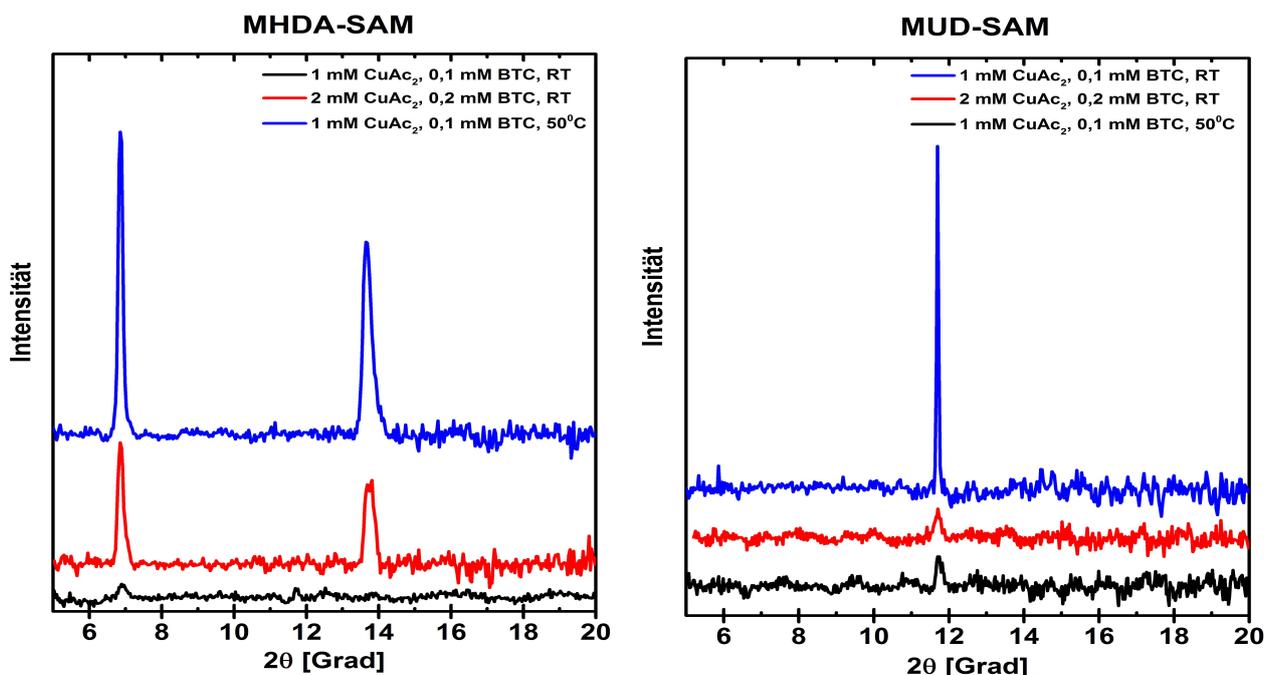
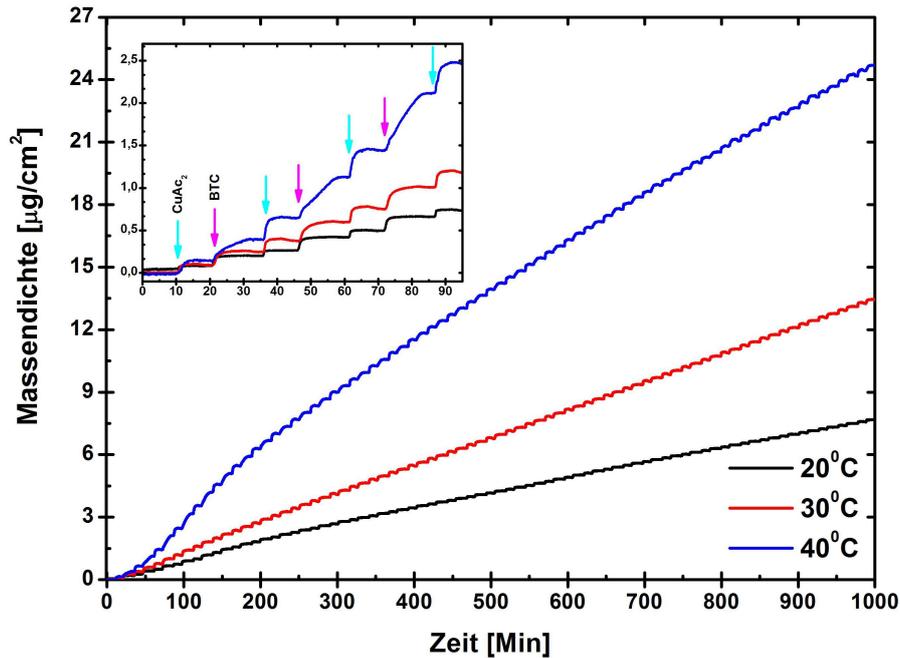


Abbildung 4.4: XR-Diffraktogramme von HKUST-1 SURMOF auf COOH-SAM (links) bzw. OH-SAM (rechts) hergestellt bei unterschiedlichen Präparationsbedingungen.

Die XR-Diffraktogramme zeigen zuerst, dass die Variation der Präparationsparameter keinen Einfluss auf die Orientierung von SURMOF nimmt. Reflexe bei  $6,9^\circ$  und  $13,8^\circ$  sind für die MHDA-SAM zu beobachten, die ein Wachstum von SURMOF in [100]-Richtung zeigen. Ein Reflex bei  $11,6^\circ$  ist für den SURMOF auf der MUD-SAM zu erkennen, was eine [111]-Orientierung des SURMOFs beweist. Der Einfluss der Präparationsparameter auf die Kristallinität und die Schichtdicke des verankerten MOF-Filmes ist an den unterschiedlichen Intensitäten und Halbwertsbreiten der gemessenen XRD-Reflexen festzustellen. Bei dem auf COOH-SAM verankerten HKUST-1 SURMOF ist eine deutliche Erhöhung der Intensität bei einer gleichzeitigen Abnahme der Halbwertsbreite bei einer Verdopplung der Lösungskonzentrationen (Halbierung der Eintauchzeit) auszumachen. Eine Erhöhung der Temperatur auf  $50^\circ\text{C}$  verstärkt diesen Effekt, wobei die Ausgangskonzentration bzw. die Zeit nicht verändert werden. Ein ähnlicher Effekt ist auch beim Wachstum von HKUST-1 SURMOF auf der OH-terminierten SAM zu beobachten, wobei durch die Verdopplung der Lösungskonzentration nur eine geringfügige Zunahme der Intensität der XRD-Reflexe festzustellen ist. In den beiden Fällen ist die Intensität der Reflexe am höchsten bzw. die Halbwertsbreite am kleinsten, wenn der HKUST-1 SURMOF bei  $50^\circ\text{C}$  hergestellt wird. Somit zeigen so hergestellte MOF-Filme eine bessere Kristallinität und eine höhere Schichtdicke im Vergleich zu den bei Raumtemperatur hergestellten Filmen. Des Weiteren wird bei der höheren Temperatur eine hohe Reproduzierbarkeit erreicht, wobei von 10 hergestellten Proben 8 vergleichbare XRD-Ergebnisse lieferten.

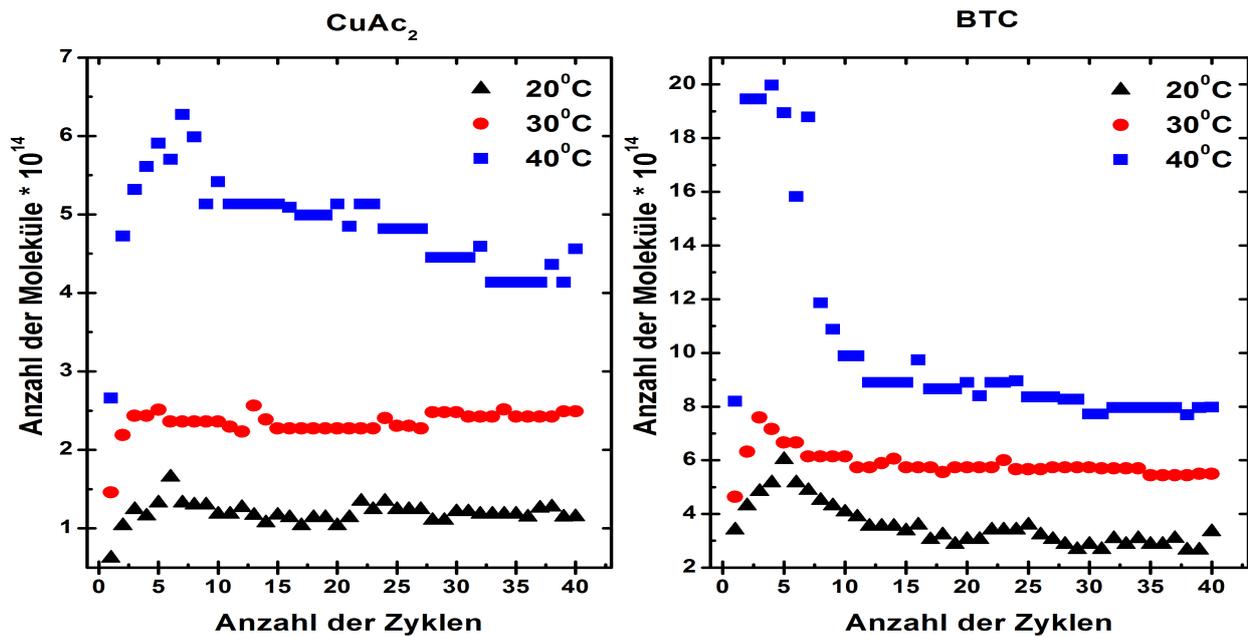
Der Einfluss der Temperatur auf das Wachstum von HKUST-1 SURMOF wurde im weiteren Schritt mit QCM untersucht. Dabei wurden 40 Zyklen MOF auf dem MHDA-SAM bei  $20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$  aufgebaut. Dazu wurde eine 1 mM  $\text{CuAc}_2$ -Lösung mit einer Eintauchzeit von 10 Minuten und eine 0,1 mM BTC-Lösung mit Eintauchzeit von 15 Minuten verwendet. In Abbildung 4.5 ist die zeitliche Änderung der Massendichte beim Aufbauprozess von HKUST-1 SURMOF dargestellt.

Eine abwechselnde Behandlung des QCM-Substrats mit Metall-Precursor- und Linker-Lösung erzeugt eine stufenweise Zunahme der Massendichte. Dies zeigt ein Schritt-für-Schritt-Wachstum eines Filmes auf der Oberfläche, das bei jeder Temperatur zu beobachten ist. Eine Erhöhung der Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  auf  $30^\circ\text{C}$  bzw.  $40^\circ\text{C}$  verursacht eine stärkere Zunahme der Massendichte und somit ein schnelleres Wachstum von HKUST-1 SURMOF. Dieser Effekt ist bei  $40^\circ\text{C}$  am stärksten ausgeprägt. Um die einzelnen Wachstumsschritte bei unterschiedlichen Temperaturen besser vergleichen zu können, lässt sich aus der Massendichte die Anzahl der auf der Oberfläche abgelagerten Moleküle pro Aufbauschnitt berechnen. Dazu werden die molare Masse der abgelagerten Spezies und die Avogadro-Konstante herangezogen. Da  $\text{CuAc}_2$  in Form eines Dimers in der ethanolischen Lösung vorliegt, wird bei der Berechnung die molare Masse des Dimers verwendet. Die Auftragung der so berechneten Werte gegen die Anzahl der Aufbauzyklen ist in Abbildung 4.6 für  $\text{CuAc}_2$  (links) und für BTC (rechts) dargestellt.



**Abbildung 4.5:** QCM-Sensogramm für den Aufbau von HKUST-1 SURMOF bei 20<sup>0</sup>C (schwarz), 30<sup>0</sup>C (rot) und 40<sup>0</sup>C (blau).

Aus der Auftragung ist zu erkennen, dass die Anzahl der abgelagerten Molekülen stark temperaturabhängig ist. Durchschnittlich werden bei 40<sup>0</sup>C die meisten Moleküle abgelagert, bei 20<sup>0</sup>C hingegen die wenigsten. Der erste Schritt, bei dem der CuAc<sub>2</sub>-Dimer an die SAM-Moleküle gebunden wird, ist für das Wachstum von SURMOF von besonderer Wichtigkeit. Die QCM-Untersuchung zeigt einen temperaturabhängigen Anstieg der Anzahl der abgelagerten CuAc<sub>2</sub>-Dimeren beim ersten Schritt, wobei sie sich von 20<sup>0</sup>C auf 40<sup>0</sup>C vervierfacht (Teilchendichte bei 20<sup>0</sup>C von  $0,62 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , bei 30<sup>0</sup>C von  $1,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , bei 40<sup>0</sup>C von  $2,65 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ). Wird die Anzahl der zur Verfügung stehenden COOH-Gruppen der MHDA-SAM (Teilchendichte von  $4,6 \text{ nm}^{-2}$  [110]) in Betracht gezogen, ist eine Erhöhung der Packungsdichte von CuAc<sub>2</sub>-Dimeren mit steigenden Temperatur festzustellen. Dabei wird bei 20<sup>0</sup>C jede siebte COOH-Gruppe, bei 30<sup>0</sup>C jede dritte COOH-Gruppe und bei 40<sup>0</sup>C fast jede zweite COOH-Gruppe der SAM mit einer SBU-Einheit belegt. Diese steigende Packungsdichte erhöht die Anzahl der zur Verfügung stehenden Reaktionspartner, wodurch sich beim nächsten Wachstumsschritt mehr Moleküle ablagern können. Dieser Effekt beeinflusst das weitere Wachstum von SURMOF und führt zu einer Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit. Aus der Auftragung ist auch ein stetiger Anstieg der Anzahl der abgelagerten Molekülen (sowohl beim CuAc<sub>2</sub>- als auch beim BTC-Schritt) beim Aufbau der ersten 10 Zyklen SURMOF zu erkennen. Dies ist bei jeder Temperatur zu beobachten, wobei der Anstieg bei 40<sup>0</sup>C am steilsten ist. Dabei entspricht das Zahlenverhältnis von Cu:BTC nicht dem zu erwartenden Wert von 3:2, der aus der Stöchiometrie des HKUST-1 MOFs hervorgeht. Somit werden beim Aufbau der ersten 10 Zyklen mehr Moleküle abgelagert, als für den Aufbau von SURMOF benötigt werden.

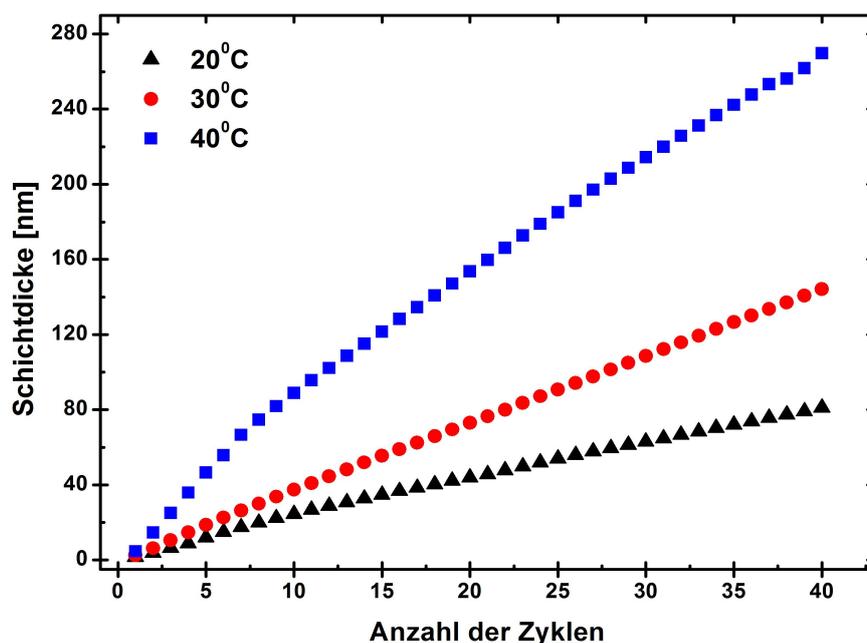


**Abbildung 4.6:** Änderung der Anzahl der abgelagerten Moleküle beim Wachstum von HKUST-1 SURMOF in Abhängigkeit von der Zyklenanzahl bei unterschiedlichen Temperaturen (links -  $\text{CuAc}_2$ , rechts - BTC).

Dies spricht dafür, dass die Moleküle während des Aufbauprozesses in den Poren des gebildeten MOF gespeichert werden können und sich dadurch am weiteren Wachstum des MOFs beteiligen können. Da dieser Effekt bei  $40^\circ\text{C}$  am stärksten ausgeprägt ist, trägt er zum schnelleren Wachstum von HKUST-1 SURMOF bei dieser Temperatur bei. Nach der ersten 10 Zyklen sinkt die Anzahl der abgelagerten Molekülen (sowohl beim  $\text{CuAc}_2$ - als auch beim BTC-Schritt) wieder und stabilisiert sich schließlich. Dabei nähert sich das Zahlenverhältnis von Cu:BTC dem zu erwartenden stöchiometrischen Wert von 3:2, wobei dieser bei  $40^\circ\text{C}$  dem am nächsten kommt. Dies spricht dafür, dass sich die abgelagerte Moleküle mit steigender Anzahl der Zyklen stärker an dem Aufbau von SURMOF beteiligen und weniger gespeichert werden.

Unter der Voraussetzung, dass es sich bei dem verankerten HKUST-1 SURMOF um einen starren Film handelt (Sauerbrey-Bedingungen), lässt sich aus den gemessenen QCM-Daten die Schichtdicke des Filmes berechnen. Dazu wird die Massendichte durch die Dichte des Filmes geteilt. Da die Dichte von HKUST-1 SURMOF noch unbekannt ist, wurde für diese Berechnung als eine Näherung die kristallografische Dichte von HKUST-1 ( $\rho = 1088,4 \text{ kg/m}^3$ ) eingesetzt, die sich aus der Kristallstruktur bestimmen lässt. Die Zunahme der Schichtdicke des HKUST-1 Filmes während des Aufbauprozesses bei unterschiedlichen Temperaturen wird gegen die Anzahl der Zyklen aufgetragen, was in Abbildung 4.7 präsentiert wird.

Genauso wie bei der Massendichte ist eine Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Temperatur zu erkennen, wobei das Wachstum in allen drei Fällen fast



**Abbildung 4.7:** Änderung der Schichtdicke des HKUST-1 SURMOFs in Abhängigkeit von der Zyklenanzahl während des Wachstums bei 20°C (schwarz), 30°C (rot) und 40°C (blau).

linear ist. Bei 40°C verläuft der Aufbauprozess der ersten 10 Zyklen deutlich schneller als beim Aufbau weiteren Zyklen, was an der Steigung der Kurve festzustellen ist. Am Ende des Aufbauprozesses beträgt die Schichtdicke 81 nm bei 20°C, 144 nm bei 30°C und 269 nm bei 40°C. Damit führt die Erhöhung der Temperatur um 10°C fast zur Verdoppelung der Schichtdicke. Durchschnittlich werden dabei 2 nm bei 20°C, 3,6 nm bei 30°C und 6,7 nm HKUST-1 Film pro Aufbauzyklus auf der Oberfläche aufgebaut. Die Ergebnisse von Shekhah *et al.* zeigten, dass bei Raumtemperatur eine Ablagerung von einer halben Einheitszelle und somit eine Schichtdicke von 52 nm<sup>1</sup> bei 40 Zyklen SURMOF zu erwarten ist. Die hier gemessene Daten für Wachstum bei Raumtemperatur weichen mit 55% vom erwartenden Wert ab, was auf mehreren Faktoren zurückzuführen ist. Als erstes wird für die Berechnung der Schichtdicke die kristallografische Dichte von HKUST-1 hineingezogen, die nicht dem tatsächlichen Wert des SURMOFs entspricht. Zweitens ist aus der vorherigen Analyse der QCM-Daten zu erkennen, dass sich die Aufbaumoleküle beim Wachstum des SURMOFs nicht nur auf der Aufbau von SURMOF beteiligen, sondern auch in den Poren von MOF einlagern können. Dies führt zur Erhöhung der gemessenen Massendichte und somit zur Verfälschung der berechneten Schichtdicke des SURMOFs. Betrachtet man die Schichtdicke des bei 30°C aufgebauten HKUST-1 Filmes, wird eine Abweichung von ca. 177% festgestellt. Diese große Abweichung lässt sich nicht mehr mit den vorher diskutierten Faktoren erklären und weist darauf hin, dass bei dieser Bedingungen zum Aufbau von mehr als eine halbe Einheitszelle kommt. Wird dabei angenommen,

<sup>1</sup>Die Schichtdicke ergibt sich aus Multiplizieren der halben Höhe der HKUST-1 Einheitszelle mit der Anzahl der Aufbauzyklen.

dass bei 30<sup>0</sup>C pro Zyklus eine ganze Einheitszelle aufgebaut wird, ist eine Schichtdicke von 104 nm zu erwarten. Dadurch weicht die gemessene Schichtdicke nur noch um 38% von der zu erwartenden Dicke ab, was mit der vorherigen Diskussion erklärbar ist. Die Schichtdicke des bei 40<sup>0</sup>C aufgebauten HKUST-1 SURMOF weist eine noch höhere Abweichung (417%) von Ergebnissen von Shekhah *et al.* . Durch die Annahme, dass pro Zyklus eine doppelte Einheitszelle aufgebaut wird, sinkt diese Abweichung auf 29% und lässt sich mit den vorher diskutierten Faktoren erklären. Somit zeigen die Ergebnisse, dass eine Erhöhung der Temperatur um 10<sup>0</sup>C zu einer Verdopplung der Anzahl der Einheitszellen führt, die pro Zyklus aufgebaut werden. Diese Verdoppelung lässt sich durch den Aufbau zusätzlichen Einheitszellen aus den Komponenten erklären, die vorher in die Poren von MOF eingelagert wurden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Optimierung von Präparationsparameter für das Wachstum des HKUST-1 SURMOFs auf der MHDA- und MUD-terminierten Goldoberfläche erfolgreich war. Durch die Variation der Präparationsparameter (Konzentration der verwendeten Lösungen, Eintauchzeit des Substrats und Temperatur) wurden diejenige gefunden, bei denen die Herstellung einer großen Anzahl von Proben gleicher Qualität (bezogen auf die Kristalinität der Proben) gewährleistet ist. In Tabelle 4.1 sind die optimierten Präparationsparameter zusammengefasst.

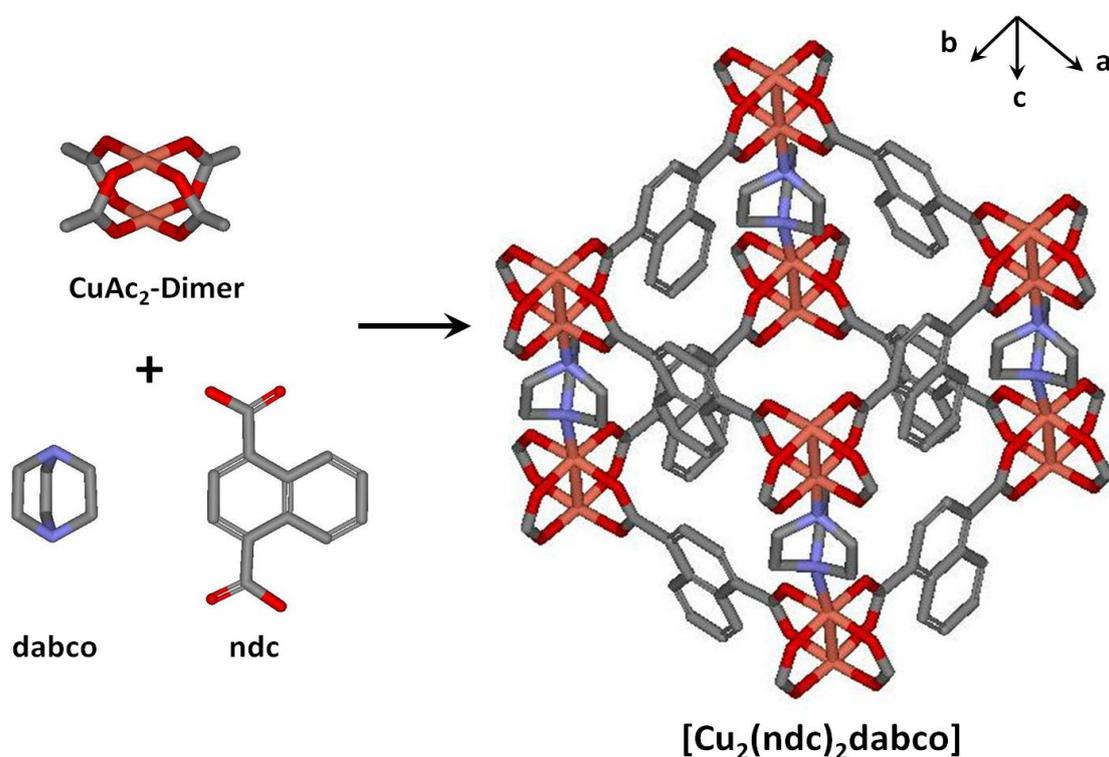
**Tabelle 4.1:** Zusammenfassung der optimierten Präparationsparameter für das Wachstum HKUST-1 SURMOF auf MHDA- und MUD-SAM.

	MHDA		MUD	
	Konzentration	Zeit	Konzentration	Zeit
CuAc <sub>2</sub>	1 mM	15 Min.	1 mM	15 Min.
BTC	0,1 mM	30 Min.	0,1 mM	30 Min.
Temperatur	50 <sup>0</sup> C		50 <sup>0</sup> C	

Den größten Einfluss auf die Wachstumsrate von HKUST-1 SURMOF zeigte dabei die Temperatur. Eine Temperaturerhöhung um 10<sup>0</sup>C führte zur Verdopplung der Wachstumsrate. Bei den optimierten Bedingungen wurde der Aufbau von zwei Einheitszellen pro Zyklus festgestellt. Die Verdopplung ist auf die Aufbau zusätzlichen HKUST-1 Einheitszellen aus den in den Poren von MOF eingelagerten Molekülen zurückzuführen. Außerdem ist eine Erhöhung der Packungsdichte der CuAc<sub>2</sub>-Dimeren beim ersten Aufbauschnitt mit steigenden Temperatur zu beobachten, was zur Erhöhung der Wachstumsrate von HKUST-1 SURMOF beiträgt. Es sind jedoch noch weitere Untersuchungen notwendig, um Genaueres über den Wachstumsmechanismus von HKUST-1 SURMOF bei unterschiedlichen Temperaturen sagen zu können.

## 4.2 Verankerung und Wachstum von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$ SURMOF

Wie es schon gezeigt wurde, eignet sich die LPE-Methode, um HKUST-1 in der Form eines dünnen kristallinen Filmes auf einer SAM-beschichteten Goldoberfläche zu verankern. Im nächsten Schritt soll die Methode auf weitere Klasse von MOFs erweitert werden. Als besonders interessant erwiesen sich dabei die so genannte *layer-pillar* MOFs vom Typ  $[\text{M}_2(\text{L})_2(\text{P})]_n$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \dots$ ,  $\text{L} = \text{Dicarboxylat-Linker}$ ,  $\text{P} = \text{neutraler pillar Linker}$ ) [95, 111–116].



**Abbildung 4.8:** Die Aufbauelemente und die Kristallstruktur von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  MOF (braun - Kupfer, rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau - Kohlenstoff, Wasserstoff wurde für besseren Übersicht weggelassen).

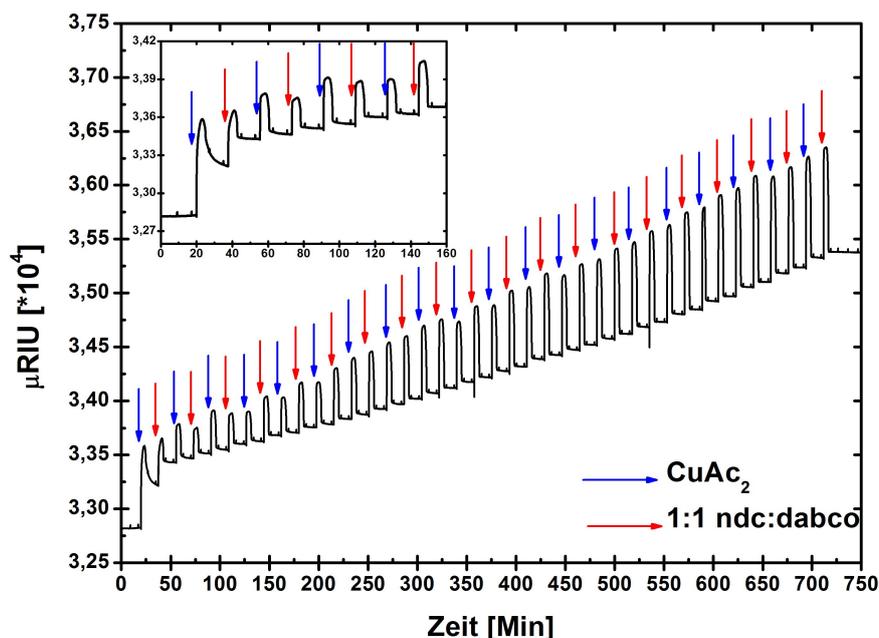
Diese MOFs bauen sich über Schichten (*layers*) auf, die über die Verknüpfung von SBU-Einheit mit linearen Dicarboxylat-Linkern entstehen. Das so geformte zwei dimensionale quadratische Gitter wird durch die Anbindung von neutralen *pillar*-Linker an die axiale Position der SBU-Einheit zu einer drei dimensional Struktur ausgebaut. Die Kristallstruktur dieser MOFs ist tetragonal und besitzt in Abhängigkeit von den benutzten Linkern ein-, zwei- oder drei dimensionale Porosität. Der erste MOF dieser Klasse, der mit der LPE-Methode auf einer funktionalisierten Goldoberfläche aufgebaut wurde, war  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\text{bipy}^2]_n$  (auch bekannt als MOF-508), der auf einem Pyridin-terminierten SAM

<sup>2</sup>bipy - 4,4'-Bipyridin

verankert wurde [64]. Durch ein stufenweises Wachstum konnte ein homogener SURMOF-Film mit einer bevorzugten Orientierung aufgebaut werden. Dabei wurde die Interpenetration der MOF-Struktur umgegangen, was bis dahin in Pulver-Form nicht realisierbar war. In den weiteren Studien wurden einige MOF dieser Klasse erfolgreich auf unterschiedlichen Obefflächen nach der LPE-Methode verankert [49, 50, 69].

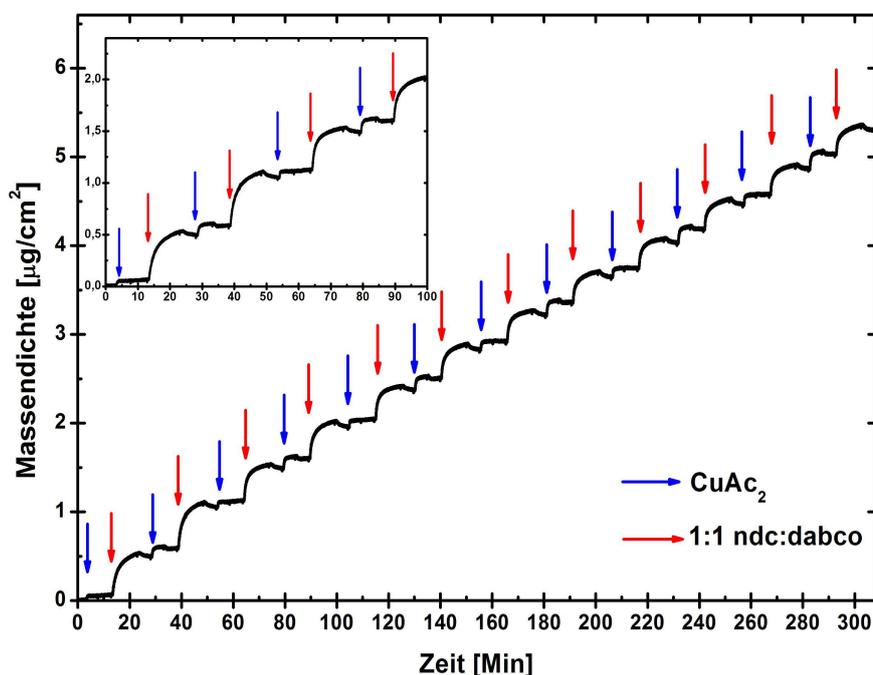
Die Erweiterung der LPE-Methode auf die Verankerung von  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  MOF auf einer Pyridin-terminierten Goldoberfläche wird im Rahmen dieses Projektes untersucht. Der  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  MOF besteht aus den zweikernigen Cu-SBU-Einheiten mit *paddle-wheel* Struktur, die über die Carboxylat-Gruppen der vier ndc-Moleküle verknüpft werden [112]. Die axiale Position am Kupfer wird von den dabco-Linkern besetzt, wodurch eine tetragonale Einheitszelle mit  $a = b = 10,8 \text{ \AA}$  und  $c = 9,60 \text{ \AA}$  entsteht. In Abbildung 4.8 sind die Aufbauelemente und die Kristallstruktur des MOFs dargestellt. Der Aufbau des  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOFs nach der LPE-Methode erfolgte durch ein abwechselndes Eintauchen des Pyridin-terminierten Substrates in eine 1 mM  $CuAc_2$ -Lösung und in eine 0,1 mM 1:1 Mischung aus ndc und dabco. Das Wachstum wurde mit SPR, QCM, IRRAS und XRD untersucht. Die Eintauchzeit in der jeweiligen Lösung betrug bei SPR- und QCM-Messungen 5 Minuten für den Metall-Precursor und 10 Minuten für die Linker-Mischung; bei IRRAS- und XRD-Messungen waren es 15 Minuten für den Metall-Precursor und 30 Minuten für die Linker-Lösung.

Das Ergebnis der Untersuchung des Wachstums von  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  MOF mit SPR ist in Abbildung 4.9 dargestellt.



**Abbildung 4.9:** SPR-Sensogramm des Wachstums von  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  auf Pyridin-terminierten Goldoberfläche.

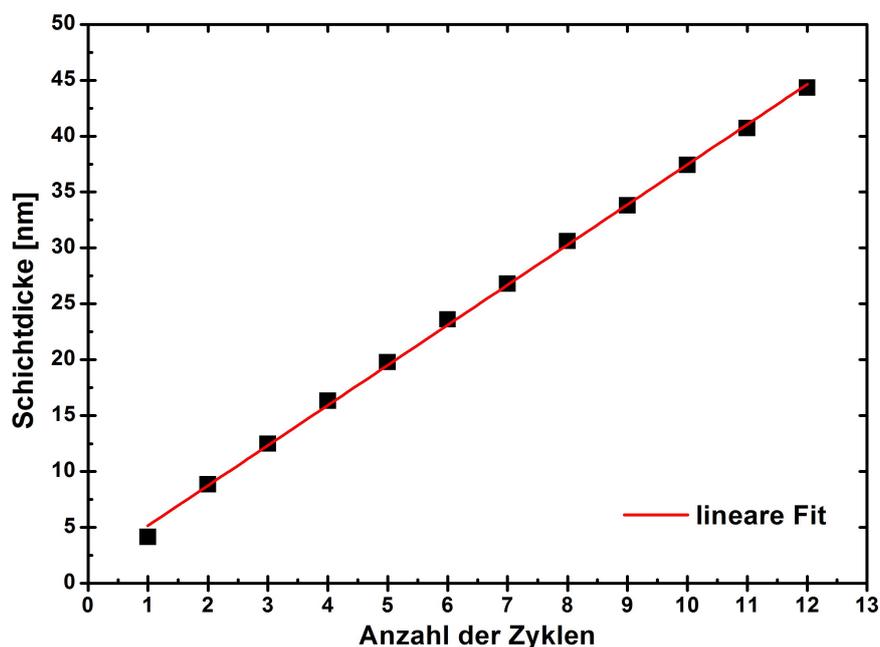
Beim SPR-Sensogramm ist eine stufenweise Zunahme des Messsignals während des Beschichtungsprozesses zu beobachten, was durch die Zugabe von Metall-Precursor bzw. Linker aufgrund der Änderung der Brechungsindizes verursacht wird. Der Wechsel auf das Laufmittel (in diesem Fall Ethanol) hebt diese Änderung auf, und das SPR-Signal sinkt wieder. Da aber dabei nicht der ursprüngliche Wert erreicht wird und das SPR-Signal einen höheren Wert aufweist, besitzt die Oberfläche nach dem jeweiligen Beschichtungsschritt einen anderen Brechungsindex. Dies zeigt, dass sich auf der Oberfläche ein Film aufbaut und ist im SPR-Sensogramm für jeden Aufbauschritt zu erkennen. Dieser Verlauf liefert einen ersten Hinweis drauf, dass ein schichtweises Wachstum von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF auf der Pyridin-terminierten Goldoberfläche möglich ist. Dabei ruft die Zugabe der  $\text{CuAc}_2$ -Lösung im Vergleich zur Linker-Lösung einen stärkeren Anstieg hervor, was auf der stärkeren Veränderung des Brechungsindizes aufgrund der Anlagerung von Metallzentren auf der Oberfläche beruht. Um diese Ergebnisse zu bestätigen und um weitere Informationen über das Wachstum von SURMOF zu erhalten, wurde in einem Folgeschritt eine QCM-Messung unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt. Abbildung 4.10 zeigt das entsprechende Ergebnis, das bei der Aufbau von 12 Zyklen SURMOF aufgenommen wurden.



**Abbildung 4.10:** QCM-Sensogramm des Wachstums von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  auf Pyridin-terminierter Goldoberfläche für 12 Aufbauzyklen.

Beim QCM-Sensogramm ist eine stufenweise Zunahme der Massendichte während des Beschichtungsprozesses zu erkennen, was für einen Aufbau von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF auf der Goldoberfläche spricht. Dabei ist die Zunahme des QCM-Signals beim Einleiten der Linker-Mischung viermal höher als beim Einleiten der  $\text{CuAc}_2$ -Lösung. Dies entspricht

dem stöchiometrischen Verhältnis von Kupfer zu Linker (1:4) in der MOF-Struktur und deutet darauf hin, dass die abgelagerte Moleküle zum Aufbau von MOF-Struktur aufgebraucht werden. Bei den ersten zwei Zyklen ist eine vergleichbar erhöhte Massendichte von  $0,546 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  zu beobachten, wobei sie beim Aufbau weiteren Zyklen bei durchschnittlich  $0,417 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  liegt. Somit werden zum Aufbau der ersten MOF-Schichten mehr Moleküle benötigt. Durch eine Auftragung der gesamten Massendichte pro Zyklus <sup>3</sup> gegen der Anzahl der aufgebauten Zyklen lässt sich die Art des Wachstums feststellen. Das entsprechende Diagramm ist in Abbildung 4.11 dargestellt.



**Abbildung 4.11:** Auftragung der gesamten Schichtdicke gegen die Anzahl der Zyklen für den Aufbauprozess von  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOF auf einer Pyridin-terminierten Goldoberfläche.

Eine gleichmäßige Zunahme der Schichtdicke im Diagramm ist festzustellen und zeigt ein lineares Wachstum von  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOF auf der Pyridin-terminierten Goldoberfläche. Somit werden die SPR-Ergebnisse bestätigt und der Art des Wachstums als linear bestimmt.

Um die chemische Natur des aufgebauten MOF-Filmes zu untersuchen, wurden IRRAS-Messungen durchgeführt. Dazu wurden Proben mit 5, 10, 15, 25 und 40 Zyklen  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOF nach LPE-Methode bei  $50^\circ\text{C}$  aufgebaut. Abbildung 4.12 fasst die IRRAS-Spektren dieser Proben zusammen. Die Spektren zeigen mehrere starken Banden im Bereich von  $1300 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  und einige schwachen Banden im Bereich von  $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ . Die starken Banden lassen sich den symmetrischen und asymmetrischen  $\text{COO}^-$ -Streckschwingungen zuordnen und weisen darauf hin, dass Carboxylat-Gruppen in der Filmstruktur vorhanden sind und somit der ndc-Linker am Kupfer gebunden ist.

<sup>3</sup>Ein Zyklus entspricht eine einmalige Zugabe von  $\text{CuAc}_2$  und Linker-Mischung.

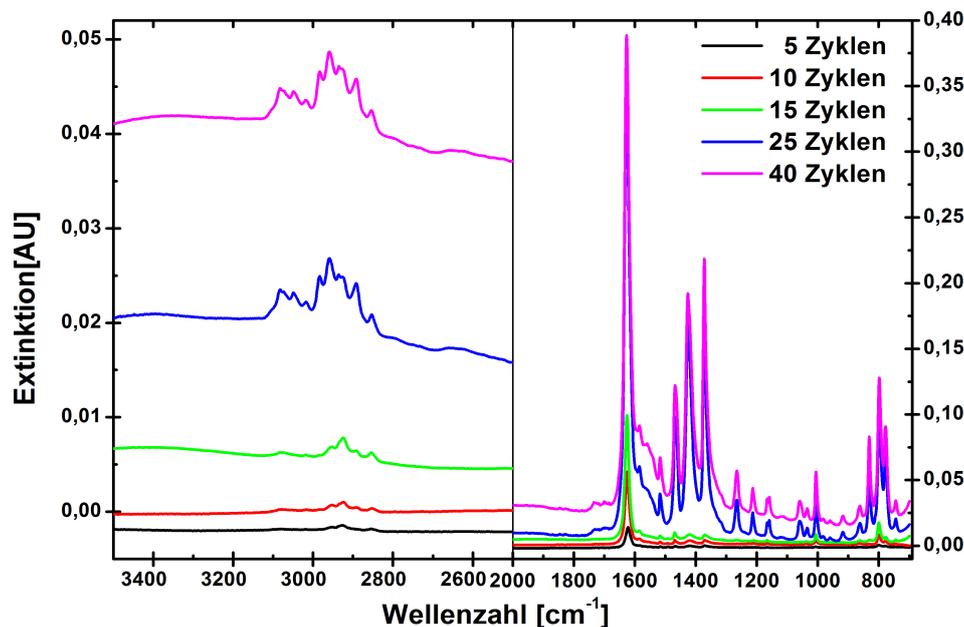


Abbildung 4.12: IRRA-Spektren von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  mit 5, 10, 15, 25 und 40 Zyklen.

Die schwachen Banden der symmetrischen und asymmetrischen  $\text{CH}_2$ -Streckschwingungen werden von den  $\text{CH}_2$ -Schwingungen verursacht und zeigen die Präsenz des dabco-Linkers. Die genauere Zuordnung der Banden ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Mit zunehmender

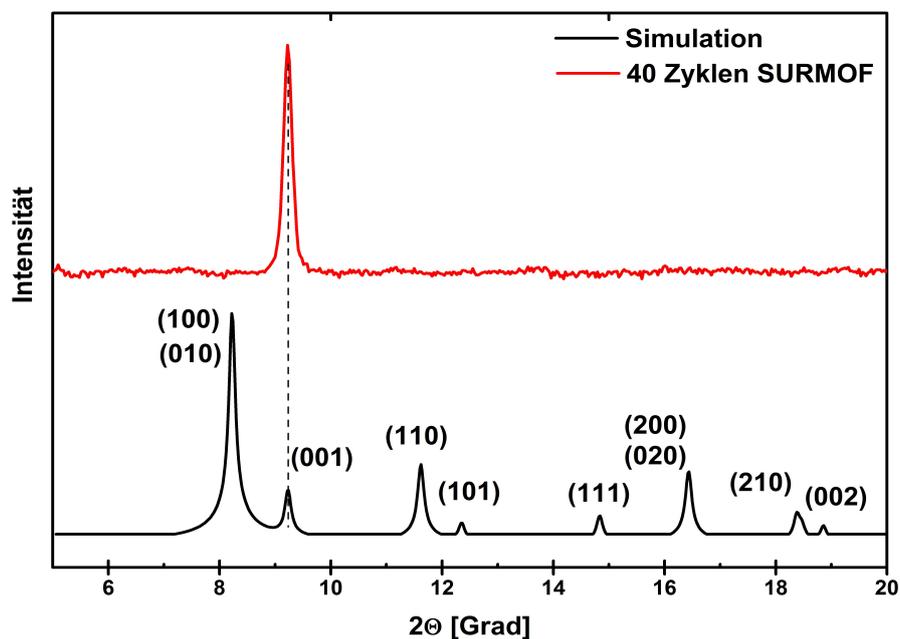
Tabelle 4.2: Zuordnung der IRRAS-Banden von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF.

Probe	Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung
$[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$	2900-2800	asym. und sym. $\text{CH}_2$ Streckschwingungen
	1636 und 1500	$\text{COO}^-$ asym. Streckschwingung
	1425 und 1383	$\text{COO}^-$ sym. Streckschwingung
	1470	$\text{CH}_2$ von dabco
	1055	Grundgerüstschwingungen von dabco
	759 und 735	Benzol-Ring out of plane

der Anzahl der aufgebauten Zyklen ist eine zunehmende Intensität aller Banden in den IRRAS-Spektren zu beobachten. Dies zeigt eine Zunahme der Schichtdicke des verankerten SURMOF-Filmes und bestätigt ein stattgefundenes Wachstum von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF auf der Oberfläche. Die relativ starke Intensität der asymmetrischen  $\text{COO}^-$ -Banden gibt erste Hinweise auf die Orientierung von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF. Aufgrund der Oberflächen-Auswahlregel (siehe Kapitel 2.3.2) werden bei IRRAS-Messungen

nur die Banden beobachtet, deren TDMs senkrecht zur Oberfläche stehen. Somit zeigen die Intensitätsverhältnisse der  $COO^-$ -Banden, dass die  $COOH$ -Gruppen der SBU-Einheit parallel zur Oberfläche stehen.

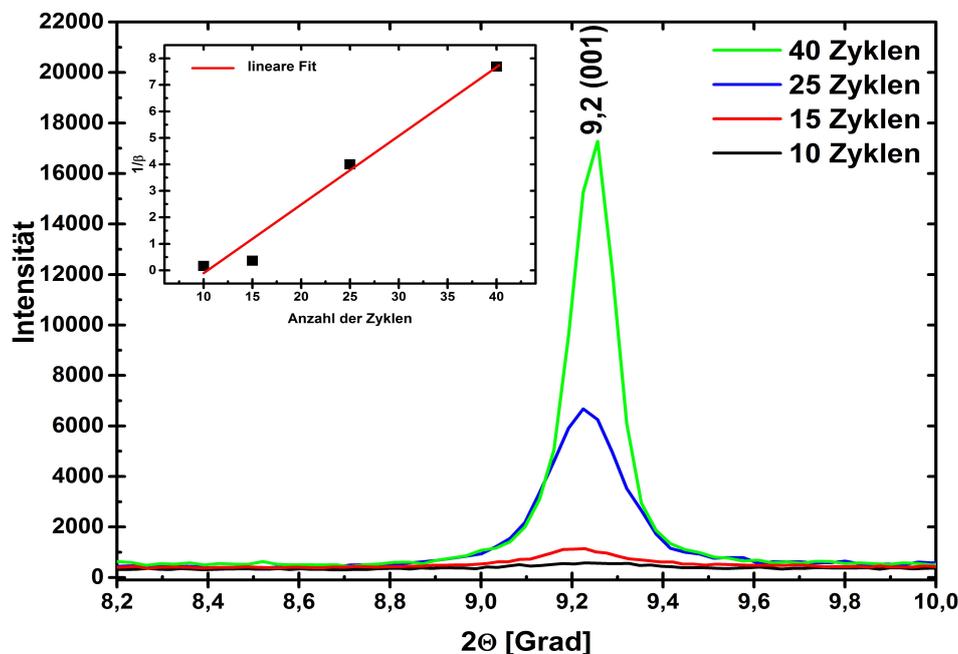
Im nächsten Schritt wurden die Kristallinität und die Orientierung von  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOF mit XRD untersucht. Wie es schon bei HKUST-1 SURMOF gezeigt wurde, ist die Orientierung von SURMOFs von der SAM-Terminierung vorgegeben. Ausgehend von der Kristallstruktur von  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  MOF (siehe Abbildung 4.8) ist im Falle einer  $COOH$ -terminierten SAM eine  $[100]$ -Orientierung und bei einer Pyridin-terminierten SAM eine  $[001]$ -Orientierung zu erwarten. Dabei imitiert die  $COOH$ -Gruppe der SAM die Carboxylat-Gruppe des  $ndc$ -Linkers und bindet sich bevorzugt an die äquatoriale Position der SBU-Einheit, wodurch die  $[100]$ -Orientierung erzeugt wird. Die Pyridin-Gruppe der SAM übernimmt hingegen die Rolle des  $dabco$ -Linkers und bindet sich an die axiale Position der SBU-Einheit, was zur  $[001]$ -Orientierung des SURMOF führt. Für die erste XRD-Untersuchung wurden 40 Zyklen  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOF auf der Pyridin-terminierten Goldoberfläche aufgebaut. Der Vergleich der berechneten und gemessenen XR-Diffraktogrammen von  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  MOF ist in Abbildung 4.14 dargestellt.



**Abbildung 4.13:** XR-Diffraktogramme von 40 Zyklen von  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOF (rot) im Vergleich zum berechneten XR-Diffraktogramm (schwarz).

Beim gemessenen Diffraktogramm ist ein starker Peak bei  $9,2^\circ$  ist zu erkennen, was einen kristallinen Charakter des verankerten  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOF zeigt. Der Peak lässt sich dem  $(001)$ -Reflex zuordnen, was aus dem Vergleich mit dem berechneten XR-Diffraktogramm zu entnehmen ist. Somit wächst der  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOF in  $[001]$ -Richtung, was mit den vorher diskutierten Erwartungen übereinstimmt.

Im abschließenden Schritt wurde die Wachstumsart von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF mittels XRD untersucht. Dazu wurden Proben mit 10, 15, 25 und 40 Zyklen SURMOF präpariert. Abbildung 4.14 fasst die entsprechende XR-Diffraktogramme im Bereich des (001)-Reflexes zusammen. Eine Zunahme der Schichtdicke des SURMOFs ist dabei an der



**Abbildung 4.14:** XR-Diffraktogramme von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF mit 5, 10, 15, 25 und 40 Zyklen. Einschubbild: Änderung der reziproken Halbwertsbreite des (001)-Reflexes in Abhängigkeit von den aufgebauten SURMOF-Zyklen.

Zunahme der Peakintensität und an der Abnahme der Halbwertsbreite des Reflexes abzulesen. Die Art des SURMOF-Wachstums lässt sich aus der Änderung der Halbwertsbreite der Peak bestimmen, da sie sich reziprok zur Schichtdicke des Filmes verhält (siehe Formel 2.35). Dazu wird die reziproke Halbwertsbreite gegen die Anzahl der Aufbauzyklen von SURMOF aufgetragen, was im Einschubbild der Abbildung 4.14 dargestellt ist. Die aufgetragenen Punkte liegen dabei näherungsweise auf einer linear steigenden Gerade, wobei der aus 15 Zyklen aufgebaute SURMOF eine Abweichung vom linearen Fit zeigt. Somit belegt der Ergebnis ein lineares Wachstum von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF, was die QCM-Ergebnisse bekräftigt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Verankerung und Wachstum von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF nach LPE-Methode auf der Pyridin-terminierten Goldoberfläche erfolgreich waren. Dies wurde anhand SPR, QCM, IRRAS und XRD-Messungen bestätigt. Die SPR- und QCM-Ergebnisse zeigen ein Wachstum eines Filmes auf der Oberfläche, wobei der Substrat abwechselnd in eine 1mM  $\text{CuAc}_2$ -Lösung und in eine 0,1mM 1:1 Mischung aus ndc und dabco eingetaucht wird. Aus der IRRAS-Untersuchung ist zu entnehmen, dass es sich bei dem verankerten Film um  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  MOF handelt. Die XR-Diffraktogramme bestätigten die kristalline Natur des verankerten Filmes. Außer-

dem ist aus den XRD-Ergebnissen eine (001)-Orientierung des Filmes zu entnehmen, die durch die Bindung der Pyridin-Gruppe von SAM an die axiale Position der SBU-Einheit des MOFs verursacht wird. Und schließlich belegen die QCM- und XRD-Ergebnissen ein lineares Wachstum des  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOFs auf der Pyridin-terminierten Goldoberfläche.

# 5. Wasserstabilität von MOFs

## 5.1 Einleitung

Poröse MOF-Materialien wecken aufgrund ihrer einfachen Herstellung und großer Vielfalt ein breites Interesse im Bezug auf ihr Anwendung bei unterschiedlichen Adsorptionsprozessen. So zeigen viele MOFs eine hohe Beladung und Selektivität bezüglich Treibhausgasen und eignen sich hervorragend zum Speicherung von Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff oder Methan [117–119]. Bei einer industriellen Anwendung von MOFs spielt deren Wasserstabilität eine entscheidende Rolle, da Wasser in vielen Prozessen unvermeidbar ist. Zum Beispiel beträgt ein Wasseranteil in Luft bei Luftzerlegung 40%, was bei der Auswahl von MOF als Adsorber berücksichtigt werden soll [120]. In den letzten Jahren ist die Anzahl der Studien, die sich mit der Wasserstabilität von MOFs beschäftigen, stark angestiegen, wobei in den meisten Studien MOFs Wasserdampf unter unterschiedlichen Bedingungen (Druck, Temperatur, Zusammensetzung usw.) ausgesetzt wurden.

Allgemein ist es festzustellen, dass die Wasserstabilität von MOFs von deren Zusammensetzung abhängig ist [121–127]. Dabei bezieht sich die Wasserstabilität auf einen Erhalt von Kristallstruktur, innere Oberfläche und Porosität von MOFs nach einer Wasserbehandlung. Der schwach Punkt von MOFs bezüglich Wassereinfluss ist die Bindung zwischen dem Metallzentrum und dem Linker. Dabei spielt sowohl die Oxidationsstufe und Koordinationszahl des Metalls als auch die Acidität ( $\text{pK}_s$ -Wert) und Größe des Linkers eine entscheidende Rolle. So zeigen MOFs mit den Metallen der IV Nebengruppe wie Ti, Zr oder Hf eine höhere Wasserstabilität im Vergleich zu den anderen Metallen. Aufgrund der höheren Koordinationszahl bleiben z.B. die Kristallstruktur und die Porosität des bekannten Zr-basierten UiO-66 MOF ( $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{bdc})_2]$ ) sogar nach einer Adsorption von großen Menge Wasser erhalten, obwohl die  $\text{pK}_s$ -Wert von Carboxylat-Linkern relativ niedrig ist. Gleichzeitig lassen sich mit einem Pryrazolat-Linker ( $\text{pK}_s=19,8$ ) eine Reihe von Cu-, Ni-, Co- und Zn-basierenden MOFs herstellen, die auch eine hohe Wasserstabilität aufweisen. Im Weiteren lässt sich die Wasserstabilität von MOFs durch die Hydrophobie des Linkers verbessert, da dadurch die Adsorption von Wasser in Poren von MOFs behindert wird. Aufgrund dessen werden die Wechselwirkungen zwischen nukleophilem Wasser und elektrophilem Metall minimiert, was eine höhere Wasserstabilität von MOFs zur Folge

hat. Dieses ist besonders bei der Verwendung von Linkern mit Fluor- oder Alkyl-Gruppe der Fall. Ein weiterer sterische Effekt lässt sich auch durch die interpenetrierte Struktur von MOFs erreichen, was am Beispiel von isorekularen Zn-basierten MOFs gezeigt wurde. Insgesamt lassen sich MOFs bezüglich ihrer Wasserstabilität in drei Gruppen einteilen [121, 128–131]. Die erste Gruppe beinhaltet thermodynamisch stabile MOFs, deren Struktur und Porosität nach einem längeren Kontakt mit Wasser (sowohl aus der Gasphase als auch aus der Flüssigphase) intakt bleibt. Ein prominentes Beispiel dafür ist Bio-MOF-14 ( $[\text{Co}_2(\text{Adenin})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2)_2]$ ), der nach einer mehr wöchigen Wasserbehandlung keine Veränderungen der Kristallinität aufwies. Die meisten MOFs gehören zur zweiten Gruppe und weisen eine mittlere bis niedrige Wasserstabilität nach einem Kontakt mit Wasser auf. Dabei zeigen diese MOFs bei einer längeren Adsorption von Wasser aus der Gasphase keine bzw. nur kleine Veränderungen der Struktur, während ein Kontakt mit flüssigem Wasser eine Zerstörung der MOF-Struktur hervorruft. In dieser Gruppe sind HKUST-1,  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  und  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  zu finden. Zu der letztgenannten Gruppe gehören MOFs, die gegenüber Wasser instabil sind und deren Struktur beim geringsten Kontakt mit Wasser verloren geht. Ein Beispiel dafür ist MOF-5 ( $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$ ). Die Adsorption von Wasser in HKUST-1 MOF wurde in mehreren Studien untersucht [107, 128, 132–137]. Eine der ersten Studien von Bülow *et al.* zeigte bei Adsorption von Wasser eine Isotherme von Typ I, wobei eine Einlagerung von Wassermolekülen in die größeren hydrophilen Poren von HKUST-1 bei einem relativ niedrigen Druck beobachtet wurde. Es wurde eine maximale Beladung von 25 mol/kg (45 wt%) erreicht. In einer weiteren Studie wurde gezeigt, dass bei der Wasseradsorption ca. 50% der Oberfläche von MOF verloren geht. DeCosta *et al.* führte eine weitere Studie durch, bei der HKUST-1 Luft mit unterschiedlichen Wasseranteilen ausgesetzt wurde. Wurde HKUST-1 MOF einer 90%-tigen Luftfeuchtigkeit sowohl bei 20°C als auch bei 40°C ausgesetzt, so führte dies zum Verlust der Porosität und zur Zerstörung der Kristallstruktur. Außerdem zeigte die Studie eine Erhöhung der Rauigkeit der äußeren Oberfläche von MOF-Partikeln mit steigender Expositionszeit. Bei einer NMR-Studie von Gul-E-Noor *et al.* wurde die Intaktheit von HKUST-1 bis zu einem Wassergehalt von 0,5 äquivalent (bezogen auf Kupfer) festgestellt, wobei es bei einem höheren Wassergehalt zur Zerstörung der Kristallstruktur von MOF kommt.

Bisher sind nur wenige Studien für die Adsorption von Wasser in  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  und  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  MOFs bekannt [121, 138–140]. Sie zeigen eine Tendenz zur besseren Wasserstabilität von MOFs mit stickstoffhaltigen Linkern im Vergleich zur MOFs mit Carboxylat-Linker. So ist z.B. bei  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  MOF keine nennenswerten Wasseradsorption bei einem relativen Druck bis 0,4 festzustellen, wobei es ab einem höheren Druck zur Zerstörung der Kristallstruktur des MOFs kam.

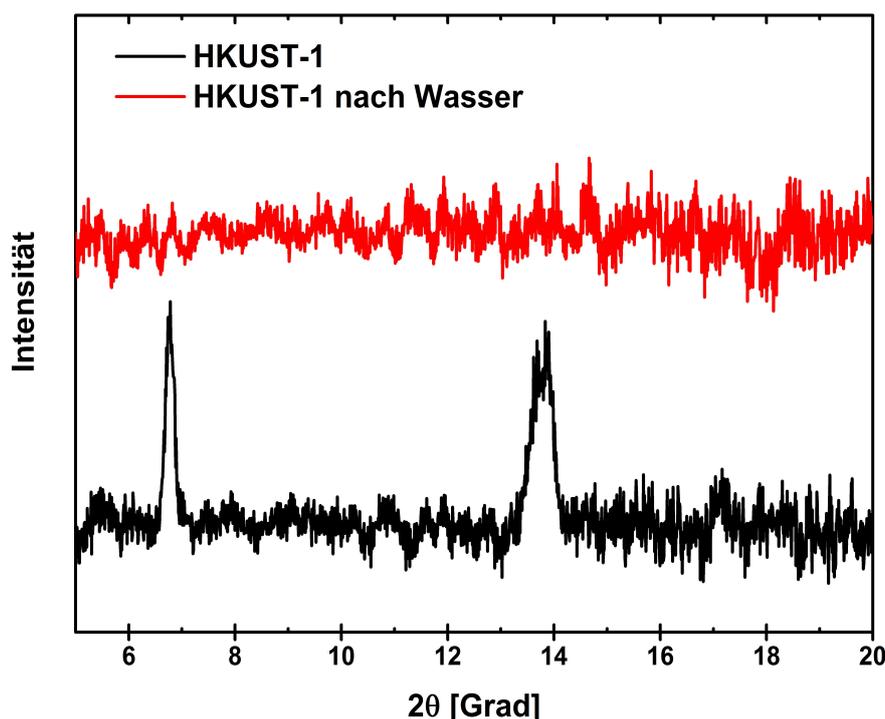
Die Verankerung von MOF-Filmen auf Oberflächen eröffnet ein neues Anwendungsgebiet für MOFs. Die Wasserstabilität solcher Filme wurde bis jetzigen Zeitpunkt noch nicht

erforscht. Um diese Lücke zu schließen, wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit den Einfluss von Wasser auf HKUST-1 und  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOF mit unterschiedlichen Techniken untersucht. Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert.

## 5.2 Wasserstabilität von HKUST-1

### 5.2.1 SURMOF

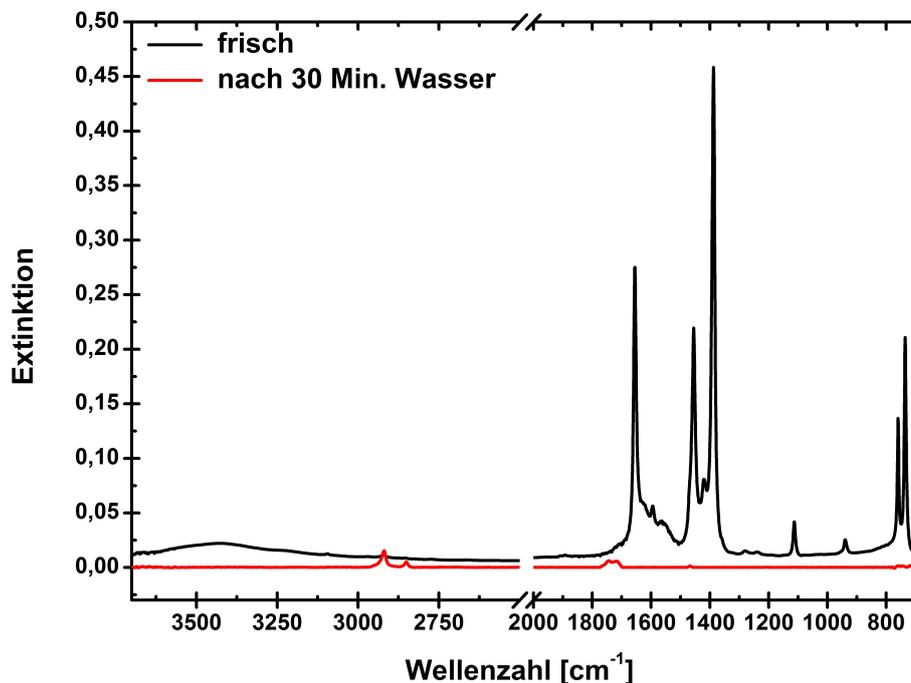
Für die Untersuchung der Wasserstabilität von HKUST-1 SURMOF wurden zuerst 40 Zyklen von dem SURMOF auf einer mit dem COOH-terminierten SAM beschichteten Goldoberfläche nach der LPE-Methode aufgebaut. Die Probe wurde für eine halbe Stunde in destilliertes Wasser eingetaucht, anschließend mit Ethanol gewaschen und mit XRD und IRRAS untersucht. Abbildung 5.1 zeigt die entsprechenden XR-Diffraktogramme, die vor und nach der Wasserbehandlung von HKUST-1 SURMOF aufgenommen wurden.



**Abbildung 5.1:** XR-Diffraktogramme von HKUST-1 SURMOF vor (schwarz) und nach (rot) der 30-minütigen Behandlung mit destilliertem Wasser.

Das XR-Diffraktogramm vor der Wasserbehandlung zeigt für den auf der COOH-Oberfläche verankerten HKUST-1 SURMOF typische Reflexe bei  $6,9^\circ$  und  $13,9^\circ$ , was für einen gut geordneten, kristallinen HKUST-1 Film mit der [100]-Orientierung spricht. Durch die Wasserbehandlung verschwinden die Reflexe und somit wurde die Kristallstruktur von SURMOF von Wasser zerstört. Dabei ist es aber nicht auszuschließen, dass der Film

nicht mehr auf der Oberfläche vorhanden ist. Dies lässt sich mit IRRAS überprüfen, wobei die Ergebnisse der IRRAS-Messung in Abbildung 5.2 dargestellt sind.



**Abbildung 5.2:** IRRAS-Spektren von HKUST-1 SURMOF vor (schwarz) und nach (rot) der 30-minütigen Behandlung mit destilliertem Wasser.

Vor der Wasserbehandlung zeigt das IRRAS-Spektrum für HKUST-1 SURMOF typische Banden, deren Zuordnung in Tabelle 5.1 zusammengefasst ist.

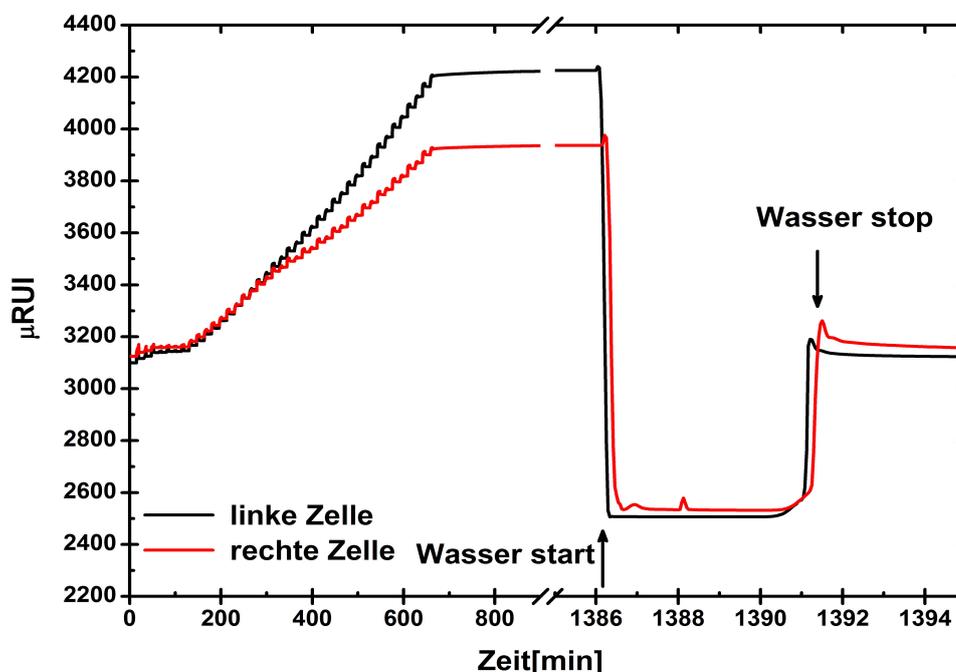
**Tabelle 5.1:** Zuordnung der IRRAS-Banden von HKUST-1 SURMOF.

Probe	Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung
HKUST-1	1654 und 1595	$\text{COO}^-$ asym. Streckschwingung
	1455 und 1387	$\text{COO}^-$ sym. Streckschwingung
	1112	aromatische C-H $\delta$ in plane
	941	aromatische C-H $\gamma$ out of plane
	759 und 735	Benzol-Ring out of plane

Das 30-minütige Einwirken von Wasser führt dazu, dass die vorher beobachteten IR-Banden verschwinden und neue Banden erscheinen, deren Intensität deutlich schwächer ist. Die neuen Banden, die im Bereich von  $2900 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  bzw. von  $1750 - 1720 \text{ cm}^{-1}$  liegen, lassen sich den typischen Banden des MHDA-SAMs zuordnen. Somit zeigen die IRRAS- und XRD-Ergebnisse, dass durch den Wassereinfluss der verankerte HKUST-1 Film von der Oberfläche abgelöst wird und nur der SAM auf der Oberfläche vorhanden

ist.

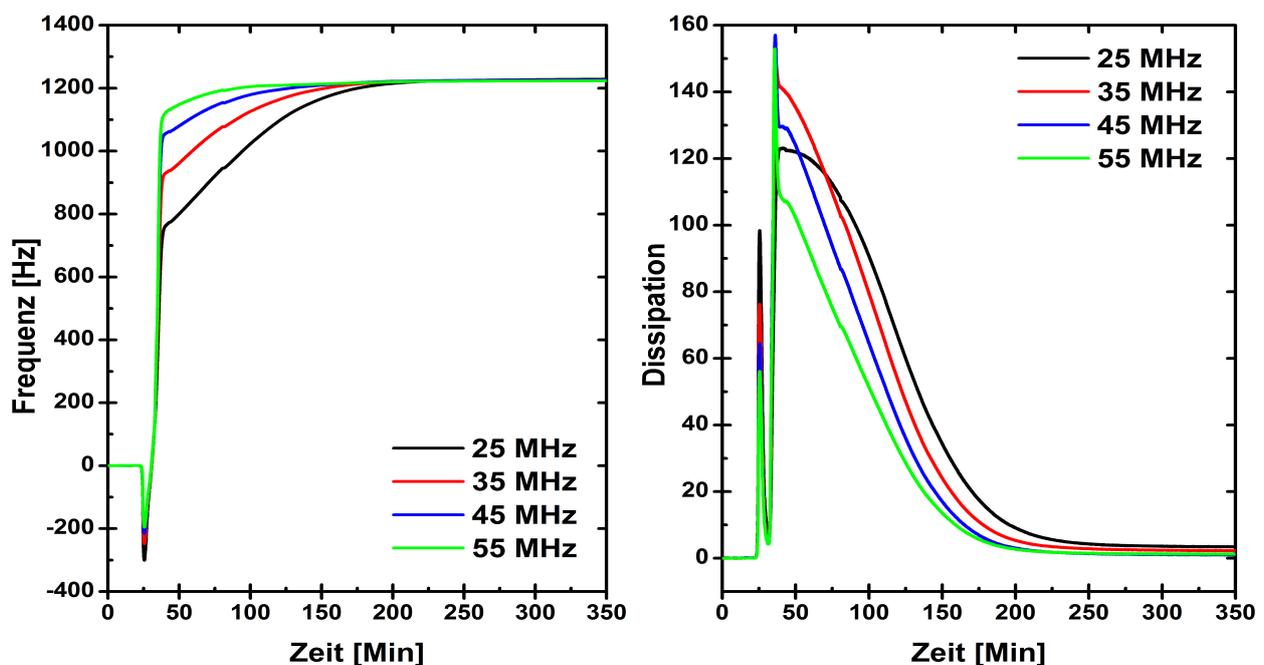
Um das Ergebnis zu bestätigen, wurden SPR-Messungen durchgeführt, bei denen über den SPR-Sensor mit dem verankerten HKUST-1 SURMOF fünf Minuten lang destilliertes Wasser geleitet wurde. Das aufgenommene Sensogramm ist in Abbildung 5.3 dargestellt.



**Abbildung 5.3:** SPR-Sensogramm von HKUST-1 SURMOF bei Behandlung mit destilliertem Wasser (schwarz - linke Zelle, rot - rechte Zelle).

Der stufige Anstieg des SPR-Signals am Anfang der Messung wird durch schichtweises Wachstum von HKUST-1 SURMOF auf dem SPR-Sensor hervorgerufen. Die unterschiedliche Anstiegshöhe des Signals bei der linken und rechten Zelle beruht auf die Reihenschaltung der Zellen, was zu kleineren Abweichungen der Konzentration der Lösungen in den Zellen führt. Das Einleiten von destilliertem Wasser in die Zellen verursacht einen abrupten Abfall des SPR-Signals. Dies entsteht durch einen kleineren Brechungsindex von Wasser im Vergleich zu Ethanol, das als Lösungsmittel zum Wachstum von SURMOF verwendet wurde. Nach einem 5-minütigen Spülen mit Wasser wurde wieder Ethanol eingeleitet. Dabei wird zuerst ein durch das Lösungsmittelwechsel verursachter Anstieg des SPR-Signals beobachtet. Maßgeblich wird aber dabei festgestellt, dass das SPR-Signal sich bei den Werten einpendelt, die es vor dem Aufbau von SURMOF innen hatte. Dieses Ergebnis zeigt an, dass der SURMOF-Film nicht mehr auf der Oberfläche vorhanden ist und somit während der Wasserbehandlung von der Oberfläche abgelöst wird. Damit werden die vorherige Ergebnisse bestätigt, wobei die zeitliche Diskrepanz (30 Minuten *vs.* 5 Minuten bei SPR) an der unterschiedlichen Menge des vorhandenen HKUST-1 SURMOFs liegt (1×1 cm Probe mit 40 Zyklen MOF *vs.* 1×8 mm Probe mit 20 Zyklen SURMOF bei SPR).

Eine Zusammenfassung der vorherigen Ergebnisse zeigt einen Ablöseprozess von HKUST-1 SURMOF, gibt aber keine Auskunft über dessen genaueren Ablauf. So sind zwei mögliche Mechanismen für den Ablöseprozess vorstellbar. Beim ersten möglichen Prozess wird die Bindung zwischen den SURMOF und den SAM durch die Wassermoleküle gebrochen, und der SURMOF wird als kompletter Film von der Oberfläche abgelöst. Beim zweiten möglichen Fall wird die SURMOF-Struktur durch die Wassermoleküle angegriffen und zerstört, bis die komplette Struktur aufgelöst ist und nur der SAM auf der Oberfläche bleibt. Um dies aufzuklären, wird eine in-situ-Einsicht in die Teilschritte des Prozesses benötigt, wozu die QCM-D-Technik hervorragend geeignet ist. Für diese Studie wurde als erstes eine QCM-D-Messung durchgeführt, indem der verankerte HKUST-1 SURMOF aus 40 Zyklen mit reinem destilliertem Wasser behandelt wurde. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 dargestellt.



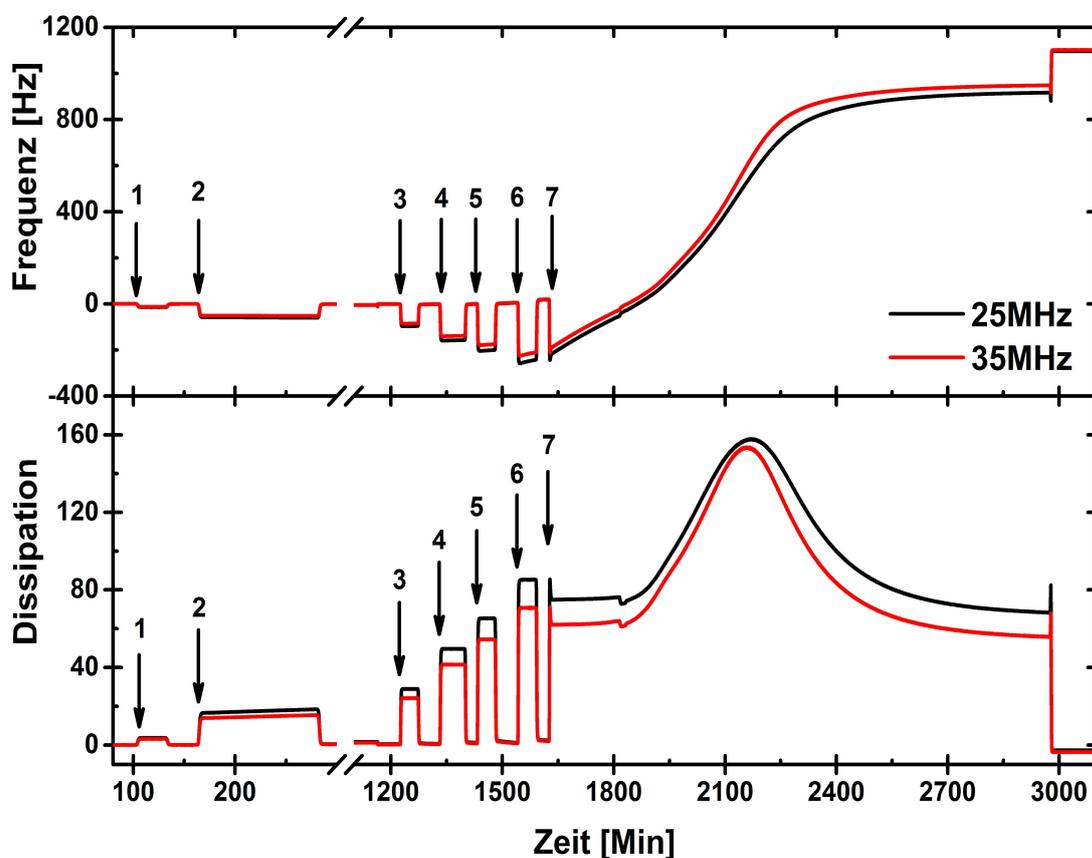
**Abbildung 5.4:** QCM-D-Sensogramme von HKUST-1 SURMOF bei der Behandlung mit reinem destilliertem Wasser (links - Frequenzänderung, rechts - Dissipation).

Das Einleiten von Wasser in die QCM-Messzelle verursacht einen steilen Anstieg der Frequenzen und Dissipation bei der QCM-Messung <sup>1</sup>. Dies wird durch eine Masseabnahme des verankerten Filmes und damit durch ein Abtragen des HKUST-1 SURMOFs von der Oberfläche hervorgerufen. Ein Auseinandergehen der einzelnen Frequenzen am Anfang der Messung deutet darauf hin, dass die Sauerbrey-Bedingungen nicht mehr erfüllt sind. Dies

<sup>1</sup>Der beim Wechsel des Laufmittels auftretende scharfe Peak, der sowohl bei den Frequenzen als auch bei den Dissipation zu beobachten ist, beruht sich auf den unterschiedlichen viskoelastischen Eigenschaften von Wasser und Ethanol.

zeigt, dass der SURMOF unter Wassereinfluss weicher wird, was durch den anfänglichen Anstieg der Dissipation (Abbildung 5.4) bestätigt wird. Die darauf folgende langsame Abnahme der Dissipation zeigt einen Abbau des Filmes an, wobei dieser mit der fortlaufenden Wasserbehandlung immer starrer wird. Der Prozess ist nach ca. 225 Minuten abgeschlossen, was an der Stabilisierung aller Frequenzen bei 1210 Hz und dem Zurückgehen der Dissipation auf 0 zu erkennen ist. Dabei ist eine zeitliche Diskrepanz zu den vorherigen Ergebnissen (fast 4 Stunden bei QCM *vs.* 30 Minuten bei XRD) festzustellen, was an den unterschiedlichen Behandlungsbedingungen (fließendes *vs.* stehendes Medium) liegt.

Diese QCM-Messung gibt ersten Einblick auf den Abbauprozess von HKUST-1 SURMOF. Das Weichwerden des Filmes während der Wasserbehandlung kann nur durch die Eingreifen von Wassermolekülen in die Struktur von SURMOF verursacht werden. Somit kommt es zur Zerstörung der SURMOF-Struktur, und der SURMOF wird durch Wasser aufgelöst. Um weitere Einblicke in den Prozess zu bekommen, wurde eine zweite QCM-Messung durchgeführt, wobei der HKUST-1 SURMOF (40 Zyklen auf COOH-SAM) einem Wasser-Ethanol-Gemisch mit unterschiedlichen Mischverhältnissen ausgesetzt wurde. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 5.5 zusammengefasst.

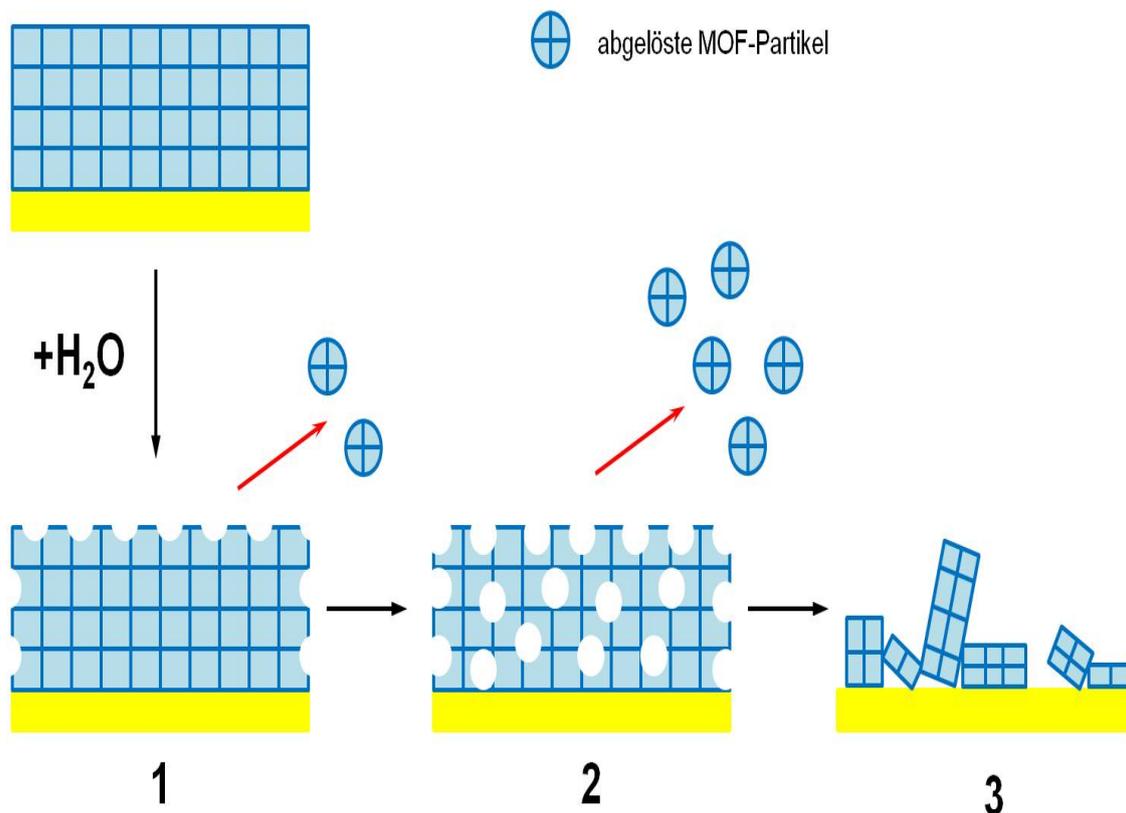


**Abbildung 5.5:** Änderung der Frequenz (oben) und der Dissipation (unten) während der Behandlung von HKUST-1 SURMOF mit 1% bis 70%-tigen Wasser-Ethanol-Gemisch (1 - 1% H<sub>2</sub>O, 2 - 5% H<sub>2</sub>O, 3 - 10% H<sub>2</sub>O, 4 - 20% H<sub>2</sub>O, 5 - 30% H<sub>2</sub>O, 6 - 50% H<sub>2</sub>O, 7 - 70% H<sub>2</sub>O).

Die Änderung des Laufmittels (von Ethanol auf Wasser-Ethanol-Gemisch und *vice versa*) verursacht eine steile Zu- bzw. Abnahme des QCM-Signals (sowohl bei der Frequenz als auch bei der Dissipation). Dies liegt an den unterschiedlichen viskoelastischen Eigenschaften des jeweiligen Laufmittels und ist bei den Gemischen mit höheren Wassergehalt stärker ausgeprägt. Der Einfluss des Wassers auf den SURMOF-Film lässt sich aus dem Verlauf des QCM-Signals nach diesen Sprüngen erkennen. Es werden keine signifikante Änderungen sowohl der Frequenz als auch der Dissipation bei den 1%- bis 30%-tigen Wasser-Ethanol-Gemischen beobachtet, die nach dem Laufmittelwechsel zu Ethanol auf 0 zurückgegangen sind. Somit bleibt der HKUST-1 SURMOF unter diesen Bedingungen stabil. Die Zugabe von 50%-tigen Gemisch verursacht eine geringfügige Zunahme der Frequenz, was auf einen geringeren Abbau des Filmes hindeutet. Der Prozess läuft sehr langsam, wobei sich die Beschaffenheit des Filmes nicht ändert, was an den konstanten Dissipation zu erkennen ist. Das Umschalten auf ein 70%-tigen Wasser-Ethanol-Gemisch führt zu einer starken Veränderung der Frequenz und der Dissipation. Die Zunahme der Frequenz zeigt an, dass der HKUST-1 SURMOF während der Behandlung abgebaut wird. Die dabei aufgetretene Änderung der Beschaffenheit des Filmes ist am Verlauf der Dissipation zu erkennen. Der Zeitpunkt bei 550 Minuten (2200 Minuten bei der Abbildung 5.5) kennzeichnet eine wichtige Stelle des Prozesses. An diesem Zeitpunkt ist eine maximale Steigung die Frequenzänderung und ein Maximum der Dissipation zu beobachten. Basierend auf diesen Verlauf des QCM-Signals lässt sich der Abbauprozess von HKUST-1 SURMOF in mehreren Phasen aufteilen, die schematisch in Abbildung 5.6 dargestellt sind.

In der ersten Phase wird nur die Oberfläche des Filmes angegriffen, und die schwach gebundene Komponenten werden abgetragen. Dies ist an der langsamen Zunahme der Frequenz bei gleichzeitiger Stabilität der Dissipation zu erkennen. In der zweiten Phase diffundieren die Wassermoleküle in die tieferen Schichten des Filmes ein, und lösen dabei Teile des Filmes auf. Dabei wird der SURMOF-Film weicher, was an der Zunahme der Dissipation zu erkennen ist. Nach 550 Minuten erreicht der Prozess eine kritische Stelle, an der die aufgeweichte SURMOF-Struktur durch den weiteren Einfluss des Wassers zusammenbricht (maximale Steigung der Frequenz und Maximum der Dissipation). Anschließend erreicht der Prozess die dritte Phase, bei der der Film nicht mehr kompakt und homogen die Oberfläche bedeckt und nur noch Reste des SURMOF-Filmes vorhanden sind. Der Film wird dabei starrer, was der Abnahme der Dissipation zu entnehmen ist. Das weitere Einleiten des Wasser-Ethanol-Gemisches entfernt die Reste des Filmes von der Oberfläche, bis der komplette Film abgetragen ist.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass der verankerte HKUST-1 SURMOF wenig wasserstabil ist. Es ist festzustellen, dass ein Wasser-Ethanol-Gemisch bis 70% wenig Einfluss auf den verankerten Film nimmt und es erst ab 70% Wasseranteil zu einem Abbauprozess kommt. Dabei wird die Struktur des SURMOF-Filmes durch die Wassermoleküle

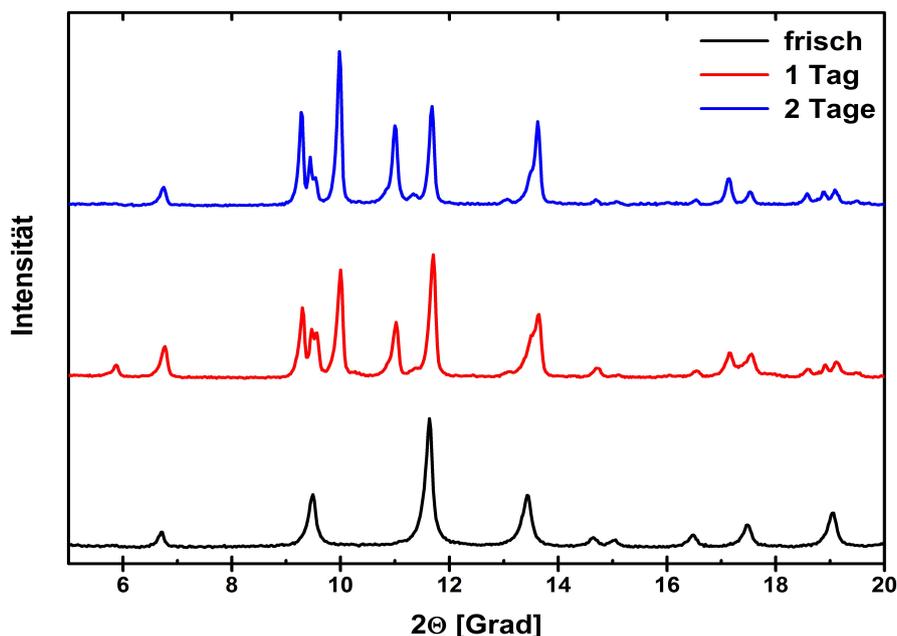


**Abbildung 5.6:** Schematische Darstellung des Abbauprozesses von HKUST-1 SURMOF bei der Behandlung mit einem 70%-tigen Wasser-Ethanol Gemisch (1 - Abtragen von schwach gebundenen Komponenten an den äußeren Oberfläche von SURMOF, 2 - Diffundieren von Wasser ins innere von SURMOF, wobei der Film weicher wird, 3 - Zusammengebrochener SURMOF-Film).

langsam aufgelöst und der Film wird von der Oberfläche abgetragen. Der Prozess verläuft inhomogen und über mehrere Phasen, wobei zuerst die Oberfläche von SURMOF angegriffen wird.

### 5.2.2 MOF-Pulver

Um festzustellen, welchen Einfluss Wasser auf die Kristallstruktur von MOF nimmt, wurde in einem weiteren Schritt die Wasserstabilität von HKUST-1 Pulver untersucht. Dazu wurde frisch synthetisiertes und getrocknetes HKUST-1 Pulver destilliertem Wasser für einen bzw. zwei Tage ausgesetzt. Abschließend wurde das Pulver abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und bei 100<sup>0</sup>C getrocknet. Dabei war eine Farbänderung des Pulvers von hell-blau auf dunkel blau zu beobachten, wobei sich die Farbe nach der Wasserbehandlung und abschließendem Trocknen nicht mehr änderte. Dies deutet auf eine strukturelle Veränderung von MOF und beruht auf Änderung der Koordinationsumgebung von Cu<sup>2+</sup>. In Abbildung 5.7 sind die XR-Diffraktogramme des HKUST-1 Pulvers vor und nach der Wasserbehandlung zusammengefasst.



**Abbildung 5.7:** XR-Diffraktogramme von HKUST-1 Pulver vor (schwarz) und nach der Wasserbehandlung (rot - 1 Tag, blau - 2 Tage).

Der schwarze XR-Diffraktogramm in der Abbildung 5.7 zeigt mehrere Reflexe, die typisch für das kristalline HKUST-1 Pulver sind. Die Behandlung mit Wasser führt dazu, dass sich mehrere Reflexe stark verschieben (z.B. Reflex bei  $13,5^\circ$ ) bzw. dass neue Reflexe (z.B. bei  $11,0^\circ$ ) entstehen. Die Intensität der neuen Reflexen nimmt dabei zu, je länger das Pulver dem Wasser ausgesetzt wird. Dieses Ergebnis zeigt, dass es zu einer Veränderung der Kristallstruktur von HKUST-1 unter Einfluss von Wasser kommt. Der MOF bleibt zwar kristallin, besitzt aber nicht die gleiche kristalline Anordnung wie vorher. Aus den entstandenen XRD-Daten lässt sich keine eindeutige Kristallstruktur von MOF herleiten. Es ist davon auszugehen, dass es sich dabei um ein Gemisch aus Kristallen unterschiedlicher Struktur handelt. Die Ergebnisse lassen sich durch die Studie von Majano *et al* bestätigen [133]. Dabei wurde gezeigt, dass diese Änderung durch das Diffundieren von Wassermolekülen in die Poren von HKUST-1 MOF verursacht wird, wodurch die Bindung zwischen Kupfer und dem BTC-Linker gebrochen wird. Da die Struktur von HKUST-1 MOF unter mehrtägigen Wasserbehandlung teilweise zerstört wird, zeigt HKUST-1 eine niedrige Wasserstabilität.

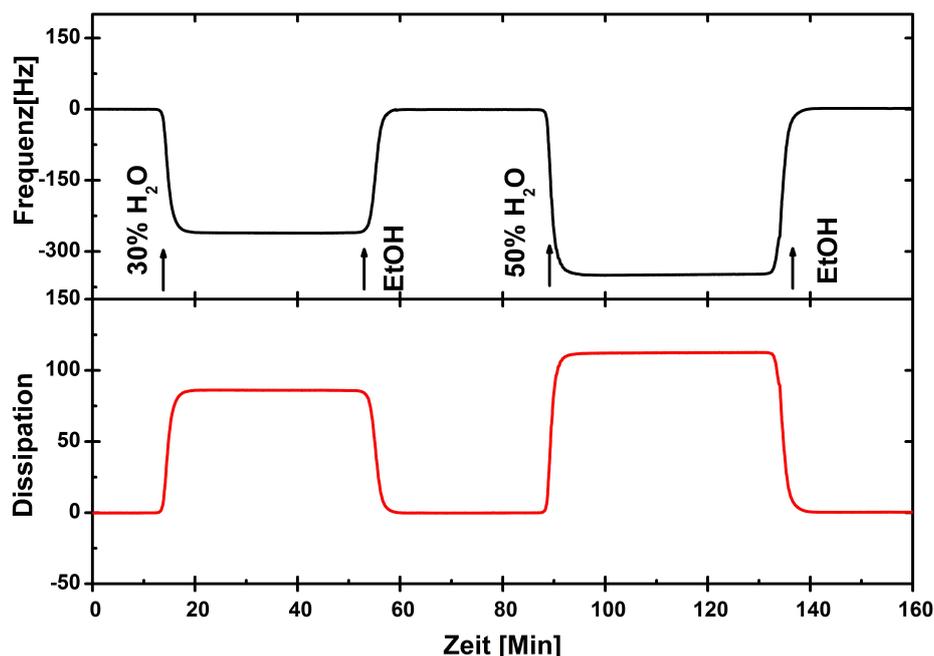
### 5.3 Wasserstabilität von $[Cu_2(bdc)_2dabco]$

Um einen Vergleich zwischen den unterschiedlichen MOF-Klassen im Bezug auf Wasserstabilität zu ermöglichen, wurde in einem weiteren Schritt der Studie der  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  MOF mit Wasser behandelt. Im Vergleich zum HKUST-1 MOF ist eine vergleichbar höhe-

re Wasserstabilität von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  MOF zu erwarten. Dies liegt in erster Linie am stickstoffhaltigen dabco-Linker, dessen Bindung an Kupfer stärker ist. Außerdem kommt es aufgrund der abgesättigten SBU-Einheit in  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  MOF zu einer Abschirmung von Kupfer, weswegen ein Angriff von Wassermolekülen sterisch verhindert wird.

### 5.3.1 SURMOF

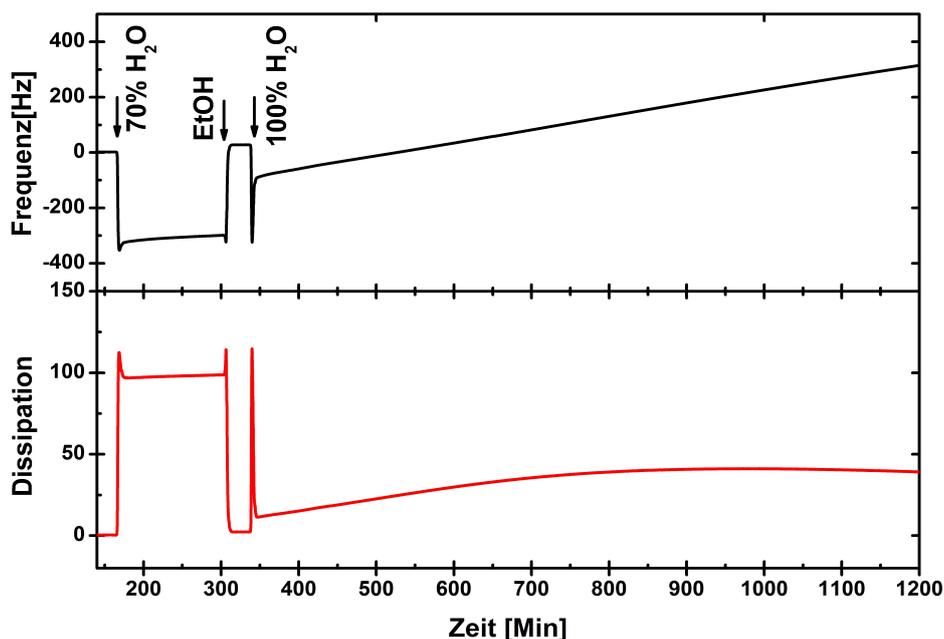
Für die Untersuchung der Wasserstabilität des  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOFs wurden 40 Zyklen des MOFs auf einem Pyridin-terminierten QCM-Sensor nach der LPE-Methode aufgebaut. Nach der anschließenden Qualitätskontrolle mit XRD erfolgte die Wasserbehandlung der Probe, indem ein Wasser-Ethanol-Gemisch mit unterschiedlichen Mischverhältnissen über die Probe geleitet wurde. Das QCM-D-Ergebnis der Behandlung von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOF mit einem 30%-tigen und einem 50%-tigen Wasser-Ethanol-Gemisch ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Abbildung 5.9 zeigt die entsprechenden Ergebnisse der Behandlung der Probe mit einem 70%-tigen Wasser-Ethanol-Gemisch und mit destilliertem Wasser.



**Abbildung 5.8:** Änderung der Frequenzen (oben) und der Dissipation (unten) bei der Behandlung von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOF mit 30%- und 50%-tigen Wasser-Ethanol-Gemisch.

Bei der Behandlung mit dem 30%-tigen bzw. 50%-tigen Wasser-Ethanol-Gemisch ist keine Veränderungen der Frequenz und der Dissipation zu beobachten<sup>2</sup>. Dies zeigt an, dass der verankerte  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOF nicht vom im Gemisch vorhandenen Wasser

<sup>2</sup>Die Sprünge des jeweiligen Messsignals bei jedem Wechsel des Laufmittels werden durch die unterschiedliche viskoelastische Eigenschaften des Ethanols und des Wasser-Ethanol Gemisches verursacht.

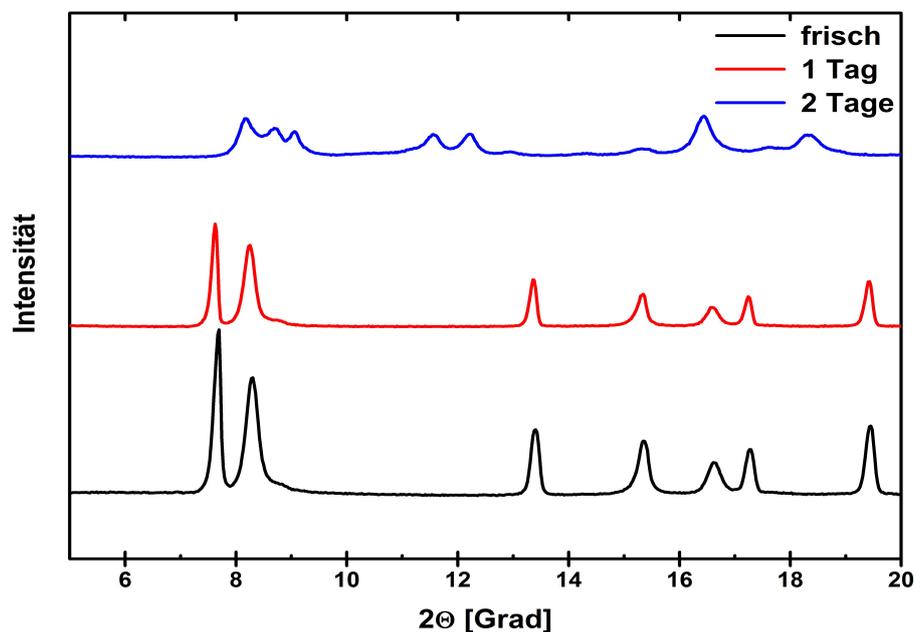


**Abbildung 5.9:** Änderung der Frequenzen (oben) und der Dissipation (unten) bei der Behandlung von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOF mit 70%-tigen Wasser-Ethanol-Gemisch und destilliertem Wasser.

beeinflusst wird. Erst bei einem 70%-tigen Wasseranteil im Gemisch ist einen signifikanten Anstieg der Frequenz bei gleichzeitiger Stabilität der Dissipation zu erkennen. Dies deutet auf einen Abbauprozess des SURMOFs hin, der sehr langsam verläuft und bei dem es zu keiner Änderung der Beschaffenheit des Filmes kommt. Der Abbauprozess wird durch eine Zugabe von reinem destilliertem Wasser beschleunigt, was an einer deutlich schnelleren und stärkeren Zunahme der Frequenz zu erkennen ist. Da die Frequenz linear ansteigt und gleichzeitig nur ein relativ kleiner Anstieg der Dissipation zu beobachten ist, wird der SURMOF-Film dabei gleichmäßig von der Oberfläche abgetragen. Dabei bleibt die Beschaffenheit des SURMOFs fast unverändert, woraus zu schließen ist, dass keine Wasseradsorption im Inneren des SURMOF stattfindet. Der homogene Abbauprozess des  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOFs unterscheidet sich stark von dem mehrstufigen Auflösungsprozess von HKUST-1 SURMOF, was auf eine vergleichbar höheren Wasserstabilität von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  beruht.

### 5.3.2 MOF-Pulver

Abschließen wurde der Einfluss des Wassers auf die Kristallstruktur von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  MOF untersucht. Dazu wurde frisch präpariertes MOF-Pulver für einen bzw. zwei Tage destilliertem Wasser ausgesetzt. Abschließend wurde der Pulver abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet. In Abbildung 5.10 sind die XR-Diffraktogramme von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  MOF vor und nach der Wasserbehandlung zusammengefasst.



**Abbildung 5.10:** XR-Diffraktogramme von [Cu<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>dabco] Pulver vor (schwarz) und nach der Wasserbehandlung (rot - 1 Tag, blau - 2 Tage).

Nach der Wasserbehandlung lassen sich mehrere Veränderungen in der XR-Diffraktogrammen festzustellen. Es kommt zur Abnahme von Peakintensitäten (z.B. bei 7,6°), zum Verschwinden einiger Reflexe (z.B. bei 13,7°) und zum Erscheinen neuer Reflexen (z.B. 11,8° bzw. 12,2°). Somit kommt es unter Wassereinfluss zu einer Veränderung der Kristallstruktur von MOF, wobei dies nach der zweitägigen Behandlung stärker ausgeprägt ist. Aus der neuen XRD-Daten lässt sich keine neue Kristallstruktur identifizieren. Demzufolge handelt es sich beim [Cu<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>dabco] MOF nach der Wasserbehandlung um eine Mischung von Kristallen unterschiedlicher Anordnung.

## 5.4 Zusammenfassung

Im Rahmen des Projekts wurde gezeigt, dass sowohl HKUST-1 als auch [Cu<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>dabco] SURMOF gegenüber Wasser wenig stabil sind. Bei den beiden SURMOFs kommt es zur Abbau der Filme von der Oberfläche. Es wurden großen Unterschiede zwischen beiden MOF-Klassen festgestellt. Während der Abbauprozess von HKUST-1 SURMOF schon bei einer Behandlung mit einem 50%-tigen Wasser-Ethanol-Gemisch zu beobachten ist, startet dieser beim [Cu<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>dabco] SURMOF erst bei einem 70%-tigen Ethanol-Wasser-Gemisch. Der HKUST-1 SURMOF wird unter dem Einfluss von Wasser aufgelöst. Der Prozess durchläuft mehrere Phasen, wobei die Oberfläche von SURMOF zuerst angegriffen wird. Danach diffundieren die Wasser-Moleküle ins Innere des SURMOFs, was der

Film weicher macht, bis es zu einem Zusammenbruch des Filmes kommt. In Falle von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOF ist ein homogener Abbauprozess des Filmes zu beobachten, wobei die Beschaffenheit des Filmes kaum verändert wird. Somit ist der  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  MOF wasserstabiler als HKUST-1 MOF. Der Grund für die Unterschiede liegt an der chemischen Struktur des entsprechenden MOFs. Während bei dem HKUST-1 eine ungesättigte Koordinationsstelle an der SBU-Einheit vorhanden ist, sind diese Stellen bei  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  MOF von den dabco-Linker besetzt, was eine Angreifen der Wassermoleküle behindert. Außerdem ist die Bindung des stickstoffhaltigen dabco-Linker an Kupfer im Vergleich zu Carboxylat-Linker stärker, was die Stabilität von diesem MOF gegenüber Wasser fördert.

# 6. Beladungen von SURMOFs und MOFs

## 6.1 Einleitung

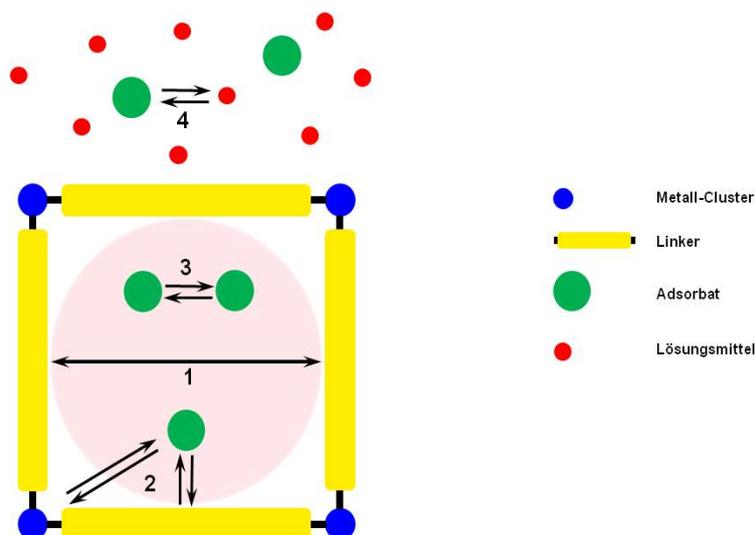
Aufgrund ihrer Fähigkeiten, unterschiedlichste Stoffe aufzunehmen bzw. freizusetzen, sind poröse Materialien für viele industrielle Prozesse von essentieller Bedeutung. Diese Materialien können natürlicher oder synthetischer Herkunft, anorganisch oder organisch, kristallin oder amorph sein. Bis Mitte der 90-er Jahren fanden bei industriellen Prozessen nur zwei Klassen poröser Materialien (anorganische, wie Zeolithe oder organische, wie Aktivkohle) ihre Anwendung. Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) gehören zu einer neuen Klasse poröser Materialien, die in letzten Jahren intensiv erforscht werden. Das Grundgerüst von MOFs entsteht durch eine Verknüpfung von Metallzentren mit organischen Linkern, was zu einer drei-dimensionalen porösen Struktur führt. Die große Vielfalt der für den Aufbau von MOFs geeigneten Komponenten ermöglicht ein großes Spektrum an Strukturen mit unterschiedlichsten Porositäten. Für eine erfolgreiche Anwendung von MOF-Materialien sind genauere Kenntnisse über die Adsorptionsprozesse und über die Eigenschaften des beladenen Systems nötig, die im Rahmen hier vorgestellten Projektes gesammelt werden.

Mehrere strukturelle-, wie auch chemische Faktoren sind für die Adsorptionseigenschaften der MOFs von entscheidender Bedeutung (siehe Abbildung 6.1) [28, 141–143]. Die wichtigsten Faktoren sind dabei die Porengröße und die Form, die über die Wahl der Linkern variieren lassen. Die Länge des Linkers bestimmt die Porengröße des MOFs, während dessen Größe für Porenform verantwortlich ist. Ein kurzer Linker, wie bei  $[M(\text{HCO}_2)_2]$  MOFs (M - Mg, Mn, Co, Ni), erzeugt kleine Poren im Bereich von einigen Angström (z.B. bei  $[M(\text{HCO}_2)_2]$  von 3,64 Å), wodurch eine selektive Adsorption von z.B. Wasserstoff oder Kohlenstoffdioxid, möglich wird [144–147]. Mit einem langen Linker lässt sich zwar die Porengröße erweitern (bis zu 15 Å); dessen Einbau führt aber oft zu einer interpenetrieren Struktur von MOFs, wie bei  $[\text{Zn}(\text{adc}^1)(\text{bpee}^2)_{0,5}]$ , was eine drastische Verringerung der Porengröße mit sich bringt [148]. Dies wird auch durch sperrige Linker, wie Anthracencarboxylat, hervorgerufen [149]. Größe und Form von MOF-Poren stellen damit eine sterische Hinderung dar, so dass nur Adsorbat-Moleküle mit einer passenden

---

<sup>1</sup>4,4'-azobenzendicarboxylat

<sup>2</sup>bis(4-pyridyl)ethylen



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung der für die Adsorption in MOFs wichtigen Einflussfaktoren: 1 - Porengröße und Form, 2 - Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Poren von MOF, 3 - Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten in der Pore von MOF, 4 - Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Lösungsmittel in der Umgebung von MOF.

Größe adsorbiert werden können. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Beschaffenheit der Porenoberfläche von MOFs, die sowohl von den Metallzentren als auch von den Linkern beeinflusst wird. Dabei bestimmt sie die Art der Adsorption, wobei zwischen Chemi- und Physisorption unterschieden wird. Bei einer Chemisorption entsteht eine chemische Bindung zwischen Adsorbat-Molekülen und Adsorbens. Dies wird oft bei Adsorption in MOFs mit offenen aktiven Metallzentren (z.B.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  etc.) beobachtet. So kommt es z.B. bei  $\text{CO}_2$ -Adsorption in HKUST-1 MOF zur Ausbildung einer koordinativen Bindung zwischen  $\text{CO}_2$ -Molekülen und ungesättigten SBU-Einheiten, wodurch eine hohe Beladungszahl erreicht wird [150]. Eine Physisorption basiert sich an den vergleichbar schwächeren Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens, wobei keine chemische Bindung zwischen den beiden entsteht. Die Art der dabei entstehenden Wechselwirkungen ist stark von den Eigenschaften der MOFs wie auch des adsorbierten Moleküls abhängig. Dazu zählen z.B. van-der-Waals- bzw.  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, wobei bei der Adsorption in MOFs im meisten Fällen eine Mischung unterschiedlichster Wechselwirkungen beobachtet wird.

Im Weiteren spielen die Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Adsorbat-Molekülen eine wichtige Rolle und bestimmen die Beladungszahlen [28, 141, 142]. Anziehende Kräfte zwischen den Adsorbat-Molekülen erhöhen dabei deren Packungsdichte und ermöglichen eine höhere Beladungszahl. So z.B. beruht sich die selektive Adsorption von p-Xylol über m- und o-Xylol in MIL-47(V) auf die stärkere  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den einzelnen p-Xylol-Molekülen, was zu höheren Packungsdichte führt [151]. Schließlich wird die Adsorptionsverhalten eines Adsorbats von seiner chemischen Umgebung beeinflusst. Der Effekt ist bei einer Adsorption aus der Gasphase (z.B. bei Edelgasen) wenig ausgeprägt. Hingegen ist die Zusammensetzung von Lösungsmitteln bei einer Adsorption

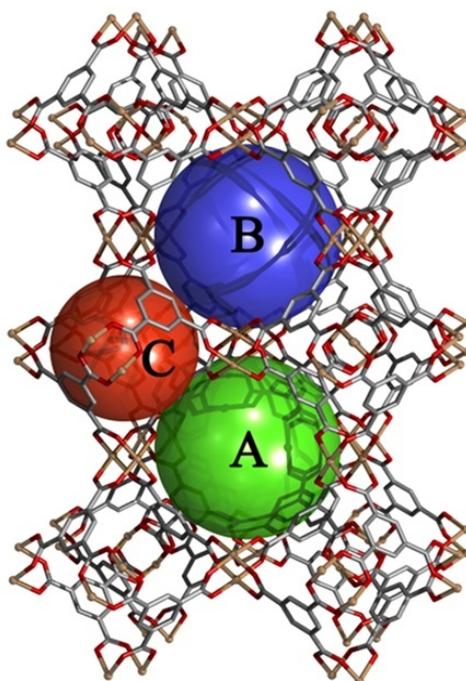
aus der Flüssigphase entscheidend. Durch eine geeignete Wahl des Lösungsmittels lassen sich die Adsorptionstendenzen verschieben, so dass eine Adsorption begünstigt bzw. verhindert wird. Dies wird von den unterschiedlichen Affinitäten des Adsorbats gegenüber Lösungsmittel bzw. Porenoberfläche von MOFs hervorgerufen und ist auf die Stärke der Wechselwirkungen im jeweiligen Medium zurückzuführen. So ist dieser Effekt z.B. bei Adsorption von Indol in MIL-100(Fe) aus einer Methanol-Toluol-Mischung zu beobachten [152]. Eine Erhöhung des Toluol-Anteils führte dabei zu niedrigeren Beladungszahlen, was an der höheren Affinität des Indols zu Toluol liegt.

Verankerung von MOFs auf unterschiedlichen Oberflächen erweitert deren Anwendungspotenzial, so dass MOFs auch z.B. in Sensor-Technologie zum Einsatz kommen können [153, 154]. Die Adsorptionseigenschaften von MOF-Filme werden von den vorher diskutierten Faktoren bestimmt, wobei für SURMOF-Filmen noch ein weiterer entscheidende Parameter dazu kommt. Da bei den SURMOFs um ultradünne und orientierte Filme handelt, kann deren Orientierung die Beladungseigenschaften beeinflussen. Entscheidend dabei sind Verteilung und Größe der Porenöffnungen von MOFs, die von der Orientierung der MOF-Kristallstruktur abhängig ist. So ist z.B. bei  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  MOF die Porenöffnung in  $[100]$ -Richtung etwas größer als in  $[001]$ -Richtung, was zu einer schnelleren Adsorption von Benzol oder Toluol bei der  $[001]$ -Orientierung des SURMOFs führt [155].

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden die Beladungseigenschaften von HKUST-1,  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  und  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  MOFs und SURMOFs untersucht. Als Adsorbat wurden solche Moleküle ausgesucht, die für die unterschiedliche Anwendungsgebiete von MOF-Systemen von Interesse sind. Die Beladung von Ferrocen wurde für alle drei MOFs durchgeführt, wobei auf die elektrochemische Eigenschaften von Ferrocen@HKUST-1 explizit eingegangen wurde. Außerdem wurden die Beladung von HKUST-1 mit unterschiedlichen Farbstoffmolekülen (Europium-Komplex, Rhodamin B) und die optische Charakteristika des beladenen SURMOFs untersucht.

## 6.2 HKUST-1 MOF

Der HKUST-1 MOF ( $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ ) wird durch die Verknüpfung von Cu(II) *paddle-wheel* SBU-Einheiten über BTC-Linkern gebildet, wobei eine kubisch flächenzentrierte Einheitszelle ( $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) entsteht [156]. Dieser MOF besitzt drei unterschiedlich großen Poren, die zu einem dreidimensionalen Kanalsystem verbunden sind (siehe Abbildung 6.2). Die größte Pore mit einem Durchmesser von  $12,7 \text{ \AA}$  (Pore A) befindet sich in Mitte der MOF-Einheitszelle und ist von 12 SBU-Einheiten umgeben. Die Pore ist mit der zweitgrößten Pore B (Porendiameter  $10,7 \text{ \AA}$ ) verbunden, die an der Kante der Einheitszelle liegt und von hochkantig gestellten BTC-Linkern umgeben ist. Pore B ist über eine dreieckige Öffnung mit der kleinsten Pore C verknüpft. Diese Pore hat einen Durchmesser von ca.



**Abbildung 6.2:** Porensystem in HKUST-1 MOF; Porendurchmesser: A - 12,7 Å, B - 10,7 Å, C - 5 Å (braun - Kupfer, rot - Sauerstoff, grau - Kohlenstoff) (entnommen aus [156]).

5 Å und wird von 4 Benzol-Ringen der BTC-Linker umschlossen, weswegen sie nicht aus der Pore A erreichbar ist. Rund um die Pore A befinden sich 6 Poren B, die von 8 Poren C umrahmt werden. Die HKUST-1 Poren zeichnen sich durch unterschiedliche Beschaffenheiten aus, was zu einer unterschiedlichen Verteilung der Adsorbat-Moleküle führt. So lagern sich kleinere Moleküle, wie Ethanol oder Hexan, bevorzugt in den kleineren Poren von HKUST-1 MOF, während größere Moleküle Pore A bevorzugen [157–161]. Durch ein Entfernen von Wasser aus der axialen Position der SBU-Einheit lassen sich ungesättigte Metallzentren in der MOF-Struktur erzeugen. Aufgrund dessen werden z.B. ungesättigte Kohlenwasserstoffe bevorzugt vor gesättigten Kohlenwasserstoffen adsorbiert, wobei diese sich allgemein in der Nähe der Metallzentren einlagern [152, 162].

### 6.2.1 Beladung mit Ferrocen

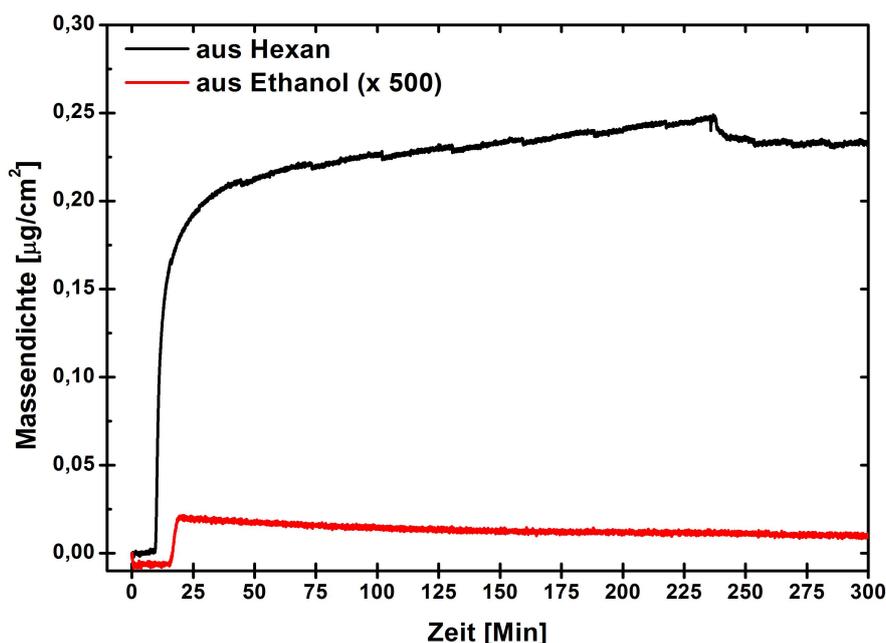
Eine Anwendung von MOFs für elektrochemische Prozesse stellt einen neuen, viel versprechenden Untersuchungsbereich dar [97, 154, 163–168]. Energiespeicherung und Umwandlung (z.B. Batterien, Brennstoffzellen) sind die wichtigsten elektrochemisch kontrollierten Prozesse, bei denen MOFs zum Einsatz kommen können. Die SURMOFs erweitern dieses Gebiet, da sie auch noch für Elektronik oder Sensor-Technologie von Interesse sind. Die meisten MOFs zeigen eine vergleichbar schwache elektrische Leitfähigkeit. Dies beruht in der ersten Linie auf einer schwachen Elektroaktivität der Linker und auf einer ineffizienten Überlappung zwischen p-Orbitalen der Linker und d-Orbitalen der Metallzentren.

Der poröse Charakter der MOFs ermöglicht aber eine Erhöhung der Leitfähigkeit, in dem elektrisch aktive Spezies entweder an den Linker gebunden, oder in die Poren von MOF eingelagert werden. So zeigt eine Studie von Lee *et al.* eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von HKUST-1 durch eine Einlagerung von Jod [169]. Diese wird dabei von den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen  $I_2$  und  $\pi$ -Elektronen der BTC-Linker, gekoppelt mit der geordneteren Verteilung der Jod-Molekülen in den Poren von MOF, hervorgerufen.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde die Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Ferrocen und die damit verbundene Änderungen der elektrochemischen Eigenschaften des Systems untersucht. Ferrocen eignet sich aus mehreren Gründen für diese Art der Untersuchung. Erstens besitzt ein Ferrocen-Molekül eine räumliche Ausdehnung von  $3,5 \text{ \AA} \times 4,5 \text{ \AA} \times 4,5 \text{ \AA}$ , was dessen Anlagerung in die Poren von HKUST-1 MOF möglich macht [170]. Zweitens löst sich Ferrocen gut in organischen Lösungsmittel auf und besitzt einen hohen Dampfdruck (1 Pa bei 293 K) [171]. Dadurch kann eine Beladung von MOF mit Ferrocen sowohl aus der Gas- als auch aus der Flüssigphase durchgeführt werden. Und drittens ist Ferrocen ein Reduktionsmittel, das elektrochemisch zu Ferrocenium-Ion ( $Fe^+$ ) oxidiert werden kann. Somit lässt sich durch die Einlagerung von Ferrocen in den Poren von MOF die elektrische Leitfähigkeit von HKUST-1 verbessern.

### 6.2.1.1 Beladung aus der Flüssigphase

Im ersten Teil des Projekts wurde die Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Ferrocen aus der Flüssigphase untersucht, um festzustellen, ob die Beladung möglich ist. Dafür wurden 40 Zyklen HKUST-1 SURMOF auf einem mit MHDA-SAM terminierten QCM-Sensor nach der LPE-Methode aufgebaut. Beim ersten Beladungsexperiment wurde eine 1 mM ethanolische Lösung von Ferrocen verwendet. Das entsprechende QCM-Sensogramm (siehe Abbildung 6.3, rote Kurve) zeigt eine sehr kleine Zunahme der Massendichte von  $3 \cdot 10^{-5} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Dem Vergleich dieses Wertes mit den Ergebnissen ähnlichen Experimenten (z.B. beträgt die Zunahme der Massendichte bei der Beladung von HKUST-1 mit Pyridin  $0,22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  [75]) ist zu entnehmen, dass bei diesem Experiment keine Einlagerung von Ferrocen in den Poren von MOF stattgefunden ist. Die Zunahme wird dabei nur durch die Änderung der viskoelastischen Eigenschaften des Systems beim Wechsel des Laufmittels verursacht. Eine mehrfache Wiederholung des Experiments und das Variieren der Bedingungen (z.B. Änderung der Konzentration der Ferrocen-Lösung, Änderung der Fließgeschwindigkeit der Lösung etc.) führte zu den vergl. Ergebnissen, so dass davon auszugehen ist, dass die Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Ferrocen aus einer ethanolischen Lösung nicht möglich ist. Durch einen Wechsel des eingesetzten Lösungsmittels lässt sich dieses Verhalten ändern. Wird die Probe dem in Hexan gelösten Ferrocen (1 mM Lösung) ausgesetzt, so führt dies zu einer deutlichen Zunahme der Massendichte (siehe Abbildung 6.3, schwarze Kurve), die nach ca. 225 Minuten ein Maximum erreicht. Dieser



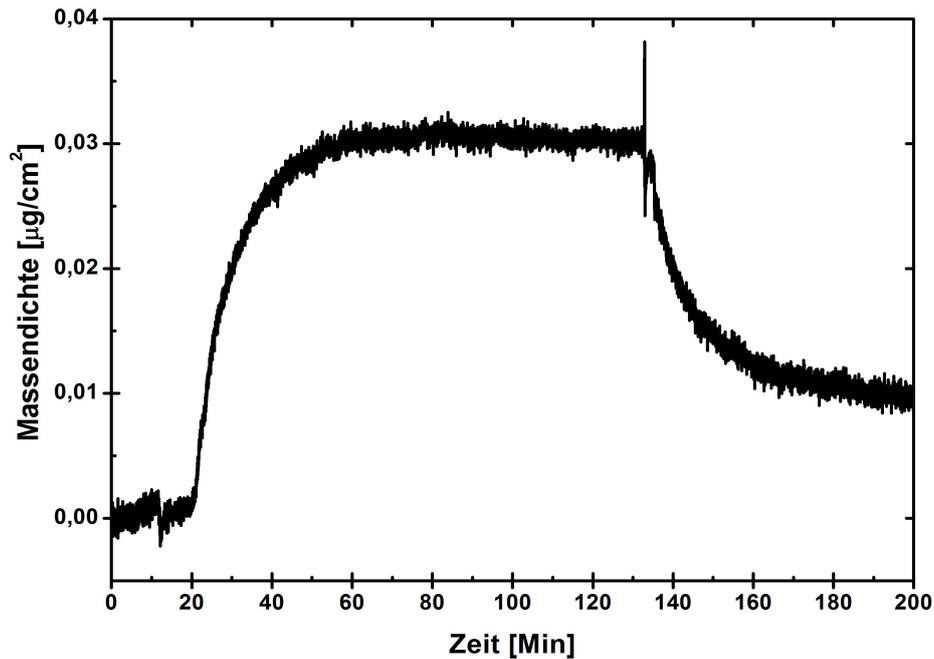
**Abbildung 6.3:** QCM-Sensogramm der Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Ferrocen aus Ethanol (rot) und Hexan (schwarz).

Verlauf der QCM-Messung spricht dafür, dass eine Beladung von Ferrocen aus Hexan stattgefunden ist. Das Maximum der Massendichte wird bei  $0,24 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  erreicht. Dies entspricht der Einlagerung von ca. 3 Ferrocen-Molekülen pro Einheitszelle des HKUST-1 SURMOFs oder 1 Ferrocen-Molekül pro große Pore. Dieser Wert ist vergleichbar mit den Ergebnissen der Beladung von HKUST-1 Pulver mit Ferrocen aus der Gasphase, wobei eine Einlagerung von 2 Ferrocen-Molekülen pro große Pore festgestellt wurde [172]. Die aus der Steigung der QCM-Messkurve bestimmte Diffusivität beträgt  $6 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und ist dreimal höher als bei der Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Pyridin. Das Spülen der Probe mit Hexan am Ende der QCM-Messung verursacht eine kleine Abnahme der Massendichte. Demzufolge verbleiben die Ferrocen-Moleküle in den Poren von SURMOF und lassen sich zunächst nicht mit Hexan entfernen.

Die beide Experimente zeigen, dass das Beladungsprozess von HKUST-1 SURMOF mit Ferrocen größtenteils von der chemischen Umgebung des Ferrocen-Moleküls abhängig ist. Das verschiedene Beladungsverhalten von Ferrocen liegt an der unterschiedlichen Polarität beider Lösungsmittels, wodurch die Affinität der Ferrocen-Molekülen verschoben werden kann. Da Ethanol polare OH-Gruppen besitzt, entsteht bei der Beladung eine Konkurrenz zwischen diesen Gruppen und den Benzolringen des BTC-Linkers. Dabei bevorzugen die Ferrocen-Moleküle eine ethanolische Umgebung, da sie dabei stärkeren Wechselwirkungen ausgesetzt werden. Dies behindert die Diffusion der Moleküle in die MOF-Struktur, und es kommt zu keiner Beladung. Hexan hingegen ist unpolares Lösungsmittel und im Vergleich zu den Benzolringen des BTC-Linkers schlechter polarisierbar. Dadurch bevorzugen die Ferrocen-Moleküle aufgrund stärkeren Wechselwirkungen die Poren von MOF, was die

Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Ferrocen aus Hexan möglich macht.

Um die Reversibilität der Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Ferrocen aus Hexan zu untersuchen, wurde im abschließenden Experiment eine zweite Beladung der gleichen Probe bei den gleichen Bedingungen durchgeführt. Das QCM-Sensogramm der zweiten Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Ferrocen aus Hexan ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

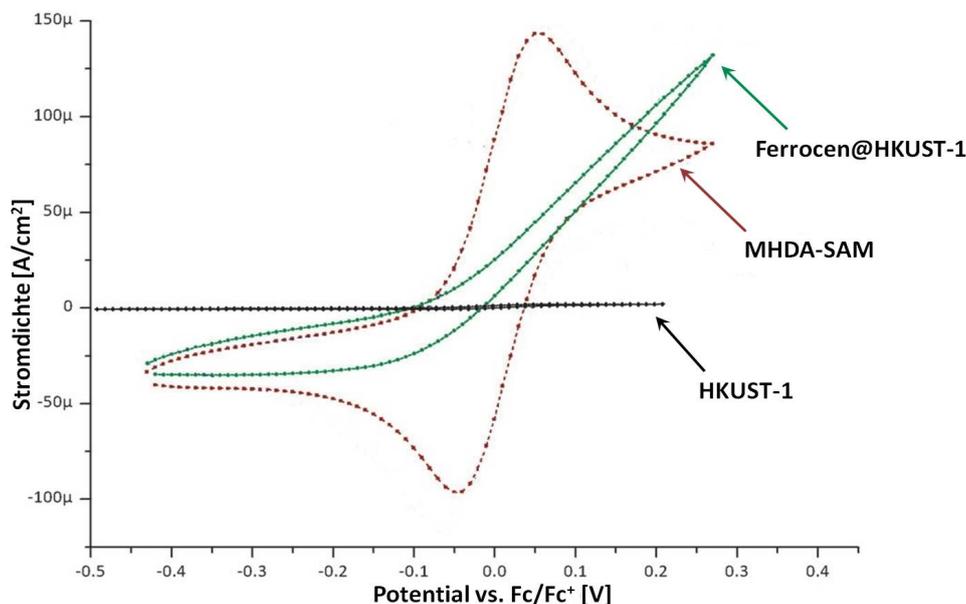


**Abbildung 6.4:** QCM-Sensogramm der zweiten Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Ferrocen aus Hexan.

Dabei ist eine Zunahme der Massendichte zu beobachten, wobei diese deutlich niedriger als bei der ersten Beladung ausfällt ( $0,03 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  vs.  $0,24 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). Das Maximum der Massendichte wird außerdem deutlich schneller erreicht (40 Minuten vs. 210 Minuten). Das Umschalten des Ferrocen-Flusses auf reines Hexan führt zur Abnahme der Massendichte, wobei diese fast wieder den ursprünglichen Wert annimmt. Der Verlauf dieses QCM-Sensogramms zeigt aufgrund der niedrigeren Zunahme der Massendichte und der kürzeren Zeit, dass die zweite Beladung mit Ferrocen nicht stattgefunden ist. Die Änderung des QCM-Signals beruht dabei auf der Physisorption der Ferrocen-Moleküle auf der äußeren Oberfläche des HKUST-1 SURMOFs. Die Moleküle lassen sich dabei leicht durch Spülen mit Hexan entfernen, was den Rückgang des QCM-Signals auf den Anfangswert erklärt. Außerdem zeigt der Ergebnis, dass sich die Ferrocen-Moleküle mit Hexan nicht aus der stärker polarisierbaren Poren von SURMOF entfernen lassen.

## 6.2.1.2 Elektrochemische Eigenschaften des Ferrocen@HKUST-1 SURMOFs

Um die elektrische Leitfähigkeit und die elektrochemischen Eigenschaften von unbeladenen und mit Ferrocen beladenen HKUST-1 SURMOF zu untersuchen, wurde in der Gruppe von Prof. Dr. Derck Schlettwein an der Justus-Liebig Universität Gießen cyclovoltammetrische Messungen von den Systemen durchgeführt [173]. Dazu wurden zuerst 40 Zyklen HKUST-1 SURMOF auf der mit dem MHDA-SAM beschichteten Goldoberfläche aufgebaut. Die Kristallinität und die Orientierung des verankerten Filmes wurden durch XRD-Messung bestätigt. Die Proben wurden anschließend 20 Minuten bei 60°C an der Luft getrocknet, um die Reste des Lösungsmittels zu entfernen. Die Beladung mit Ferrocen erfolgte aus der Gasphase, wozu die beladende Probe bei Raumtemperatur und Normaldruck dem Ferrocen-Dampf ausgesetzt wurden. Die Cyclovoltammogramme wurden in einer 10 mM Lösung von Ferrocen in [BMIM][NTf<sub>2</sub>]<sup>3</sup> unter Stickstoffatmosphäre gemessen. Die Messungen wurden mit einer standardisierten elektrochemischen Apparatur in einem Glovebox bei Scan-Rate von 20 mV/s durchgeführt. Abbildung 6.5 zeigt die gemessene Cyclovoltammogramme für den MHDA-SAM, den unbeladenen und mit Ferrocen beladenen HKUST-1 SURMOF.

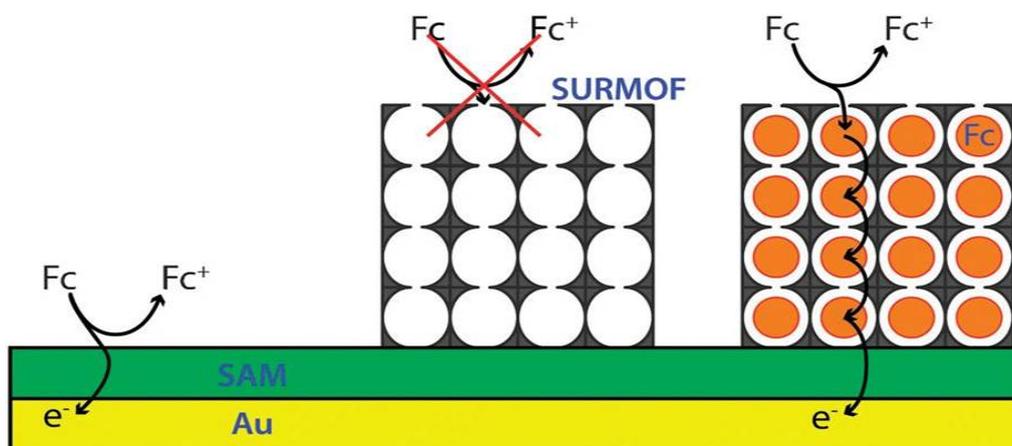


**Abbildung 6.5:** Cyclovoltammogramme der mit MHDA-SAM terminierten Goldoberfläche, vom unbehandelten HKUST-1 SURMOF und vom mit Ferrocen beladenen HKUST-1 SURMOF, aufgenommen bei 20 mV/s in Kontakt mit der 10 mM Lösung von Ferrocen in [BMIM][NTf<sub>2</sub>] (entnommen aus [173]).

Die Ergebnisse für den MHDA-SAM zeigen einen Ladungstransport von der Elektrode zu Ferrocenium-Ion (Fc<sup>+</sup>) (kathodische Reduktion, negativer Strom) und *vice versa* von Ferrocen zur Goldelektrode durch MHDA-SAM (anodische Oxidation, negativer Strom). Der Peakunterschied liegt bei 100 mV, was nah an den Wert für eine diffusions-limitierte

<sup>3</sup>1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imid

Nernst-Reaktion liegt (59 mV). Im Kontrast dazu wird der Ladungstransport bei dem unbeladenen HKUST-1 SURMOF effektiv blockiert (siehe schwarze Kurve in der Abbildung 6.5), was an der relativ großen Bandlücke des MOFs liegt (HOMO-LUMO-Lücke des BTC-Linkers liegt bei ca. 2,5 eV). Außerdem zeigt dies eine sehr langsame Diffusion der Ferrocen-Moleküle aus [BMIM][NTf<sub>2</sub>] in den HKUST-1 SURMOF. Nach der Beladung von SURMOF mit Ferrocen ist in dem Cyclovoltammogramm ein großer Unterschied zu der unbeladenen Probe zu erkennen (grüne Kurve in der Abbildung 6.5).



**Abbildung 6.6:** Schematische Darstellung von Ladungstransport in (a) einer mit MHDA-SAM terminierten Goldoberfläche, (b) einem unbehandeltem HKUST-1 SURMOF und (c) einem mit Ferrocen beladenen HKUST-1 SURMOF (nach [173]).

Eine deutlich gestiegene Stromdichte für Reduktion wie für Oxidation ( $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) zeigt einen beträchtlichen Ladungstransport durch den beladenen SURMOF. Das Cyclovoltammogramm des beladenen MOFs weicht dabei stark von der SAM-Probe ab. Dieser Verlauf ist typischer für den durch Elektrodenkinetik limitierten elektrochemischen Strom oder für die Ladungstransportphänomene in der Elektrode. Somit zeigt dies, dass es sich beim gemessenen Strom des beladenen SURMOFs um einen Ladungstransport durch die in den Poren von MOF eingelagerten Ferrocen-Moleküle handelt. Der aus der Steigung der Kurve berechnete Widerstand liegt dabei bei  $31 \text{ M}\Omega$ . Daraus lässt sich bei einer bekannten Fläche der Probe und der Schichtdicke des verankerten Films die spezifische Leitfähigkeit des mit Ferrocen beladenen HKUST-1 SURMOFs bestimmen. Der Wert liegt bei  $2 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  und ist 50.000-mal höher als derjenige, der für reines Ferrocen-Pulver bestimmt wurde [174]. Dies zeigt einen Konzentrationsanstieg der Ladungsträger im System aufgrund des Vorhandenseins von hochgeordnete, oxidiertem Ferrocen (p-Leitung) an. Ein möglicher Ladungstransport beginnt dabei mit der Oxidation der angelagerten Ferrocen-Moleküle an der positiven Elektrode. Der Prozess breitet sich durch die weiteren tieferliegenden Ferrocen-Moleküle aus, bis die Oxidation von Ferrocen an der äußeren Oberfläche des SURMOFs stattfindet. Somit wirken die Ferrocen-Moleküle als Redox-Vermittler und erhöhen dadurch die Leitfähigkeit des HKUST-1 SURMOFs.

Zusammenfassend sind die Ergebnisse des Projekts in Abbildung 6.6 schematisch dargestellt. Die Messungen zeigen im Falle von MHDA-SAM ein diffusionskontrolliertes Nernst'sches Verhalten. Kein Ladungstransport wird beim unbeladenen HKUST-1 SURMOF beobachtet. Die Beladung des SURMOFs mit Ferrocen erzeugt einen drastischen Anstieg der Leitfähigkeit des Systems. Somit wirken die eingelagerten Ferrocen-Moleküle als Redoxvermittler, wodurch der Einsatz des Systems für elektrochemische Anwendungen möglich wird.

## 6.2.2 Beladung mit Farbstoffen

Ein viel erforschter Bereich der Wissenschaft ist die Entwicklung neuer Materialien, die eine Sammlung und Umwandlung von Licht in chemische oder elektrische Energie (Photosynthese, Solarzellen etc.) ermöglichen. Die gut geordnete Struktur von MOFs, ihre Porosität und die große Variation der Aufbaukomponenten sind die wichtigsten Faktoren, aufgrund derer MOFs für diesen Bereich von Interesse sind [27, 153, 154, 165, 175–182]. Eine geeignete Wahl der Metallzentren bzw. der Linker ist eine der Möglichkeiten, Photoaktivität der MOF-Strukturen zu erreichen. So zeichnen sich MOFs mit Lanthanoiden als Metallzentren (wie  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  oder  $\text{Tb}^{3+}$ ) durch Lumineszenz aus, was an der elektronischen Konfiguration des Metalls liegt. Ein prominenter Beispiel dafür ist MIL-103 ( $[\text{Tb}(\text{BTB})^4\text{H}_2\text{O}\cdot 2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})]$ ), der eine typische grüne Lumineszenz von  $\text{Tb}^{3+}$  zeigt [183]. Linker mit hoch konjugierten Doppelbindungen verleihen auch nicht-Lanthanoid-haltigen MOF-Systemen einen photoaktiven Charakter. So stellen z.B. die beide Linker im  $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})^5_2(\text{bpee})^6]$  die Quelle der Lumineszenz des MOFs dar [184, 185]. Eine Einlagerung von Farbstoffmolekülen in MOFs bietet eine weitere Möglichkeit, photoaktive Zentren in der MOF-Struktur zu erzeugen. So führt die Beladung von MOF-5 mit fluoreszierenden Molekülen ( $\text{BPCB}^7$  und  $\text{BPOB}^8$ ) zu einer blauverschobenen Lichtemission und zu einem Energietransfer von MOF-Linker zu den Farbstoffen [186].

Nur wenige Untersuchungen sind im Bereich der Photoaktivität der MOF-Filmen bekannt. Um diese Lücke zu schließen, wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit die Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Farbstoffmolekülen ( $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  und Rhodamin B) untersucht und die Eigenschaften des beladenen Filmes charakterisiert.

### 6.2.2.1 $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$

$\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  ist ein Komplex aus der Klasse Seltener Erden  $\beta$ -Diketonaten [187]. Der Komplex entsteht durch eine koordinative Bindung von  $\text{Eu}^{3+}$  an drei  $\beta$ -Diketonen (bzac)

---

<sup>4</sup>1,3,5-Tris(4-Carboxyphenyl)benzen

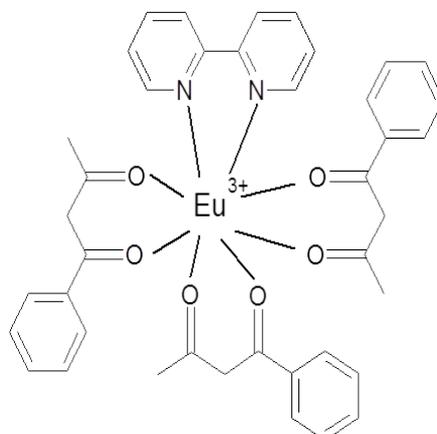
<sup>5</sup>4,4'-biphenyldicarboxylat

<sup>6</sup>1,2-bipyridylethen

<sup>7</sup>1,4-bis-p-cyanostyrylbenzen

<sup>8</sup>1,4-bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzen

und an Bipiridyl (bipy), wodurch eine Koordinationszahl von 8 erreicht wird (siehe Abbildung 6.7).

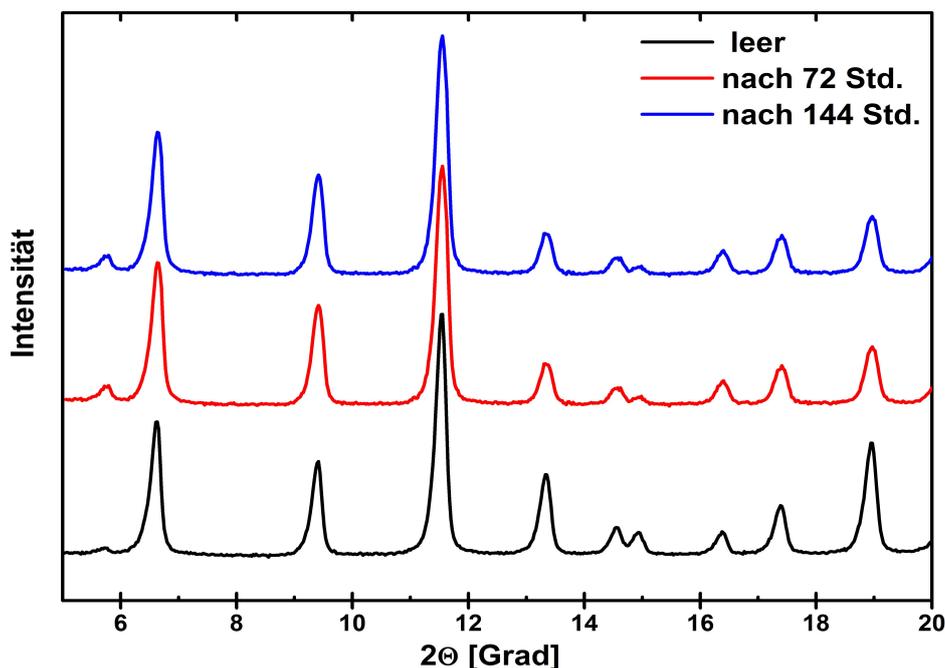


**Abbildung 6.7:** Chemische Struktur von  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$ .

Zu den besonderen Eigenschaften der  $\beta$ -Diketonaten gehört ihre Photoaktivität (Lumineszenz), was sich in ihren breiten Anwendungsgebieten (Farbstofflaser, elektrolumineszierendes Material in OLED's) widerspiegelt. Die Farbe des emittierten Lichtes hängt dabei von der Wahl des Metallions ab, wobei  $\text{Eu}^{3+}$  im roten Bereich emittiert. Allgemein zeichnen sich die Seltene Erden, speziell Lanthanoide, durch eine schwache Lichtabsorption aus, was eine schwache Lumineszenz hervorruft. Dies lässt sich durch den sogenannten "Antennen"-Effekt überwinden. Dabei handelt es sich um einen intermolekularen Energietransfer von den komplexierenden Liganden zum Lanthanoid im Komplex. Da die organische Liganden mehr Lichtenergie absorbieren können, führt dieser Transfer zu einer Erhöhung der Lumineszenz Quantenausbeute des gesamten Komplexes. Am effizientesten ist dieser Transfer bei aromatisch bzw. aliphatisch substituierten  $\beta$ -Diketonen ausgeprägt und das ist beim  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$ -Komplex der Fall. Darauf basierend wurde dieser Komplex für die Beladung von HKUST-1 ausgesucht, wobei eine für die Poren von MOF passende Größe des Komplexes ( $9,7 \text{ \AA}$ ) ein weiteres entscheidendes Kriterium war.

Beim ersten Experiment wurde die Beladung von HKUST-1 in Pulverform untersucht. Dazu wurde das frisch hergestellte MOF-Pulver mehrere Stunden bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet und abschließend in eine 1 mM ethanolische Lösung von  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  eingetaucht. Nach 72 bzw. 144 Stunden wurde das Pulver abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und nach dem Trocknen bei  $50^\circ\text{C}$  mit XRD untersucht. Die Ergebnisse der XRD-Untersuchung sind in Abbildung 6.8 dargestellt.

Die XR-Diffraktogramme zeigen anhand der für HKUST-1 MOF typischen Reflexe die Kristallinität der untersuchten Proben. Dabei ist kein wesentlicher Unterschied in den Diffraktogrammen vor und nach der Beladung (sowohl nach 72 Stunden als auch nach 144 Stunden) festzustellen. Bei der UV-Bestrahlung des beladenen Pulvers (durchgeführt in der Gruppe von Prof. Dr. Claudia Wickleder an der Universität Siegen) ist nur ein

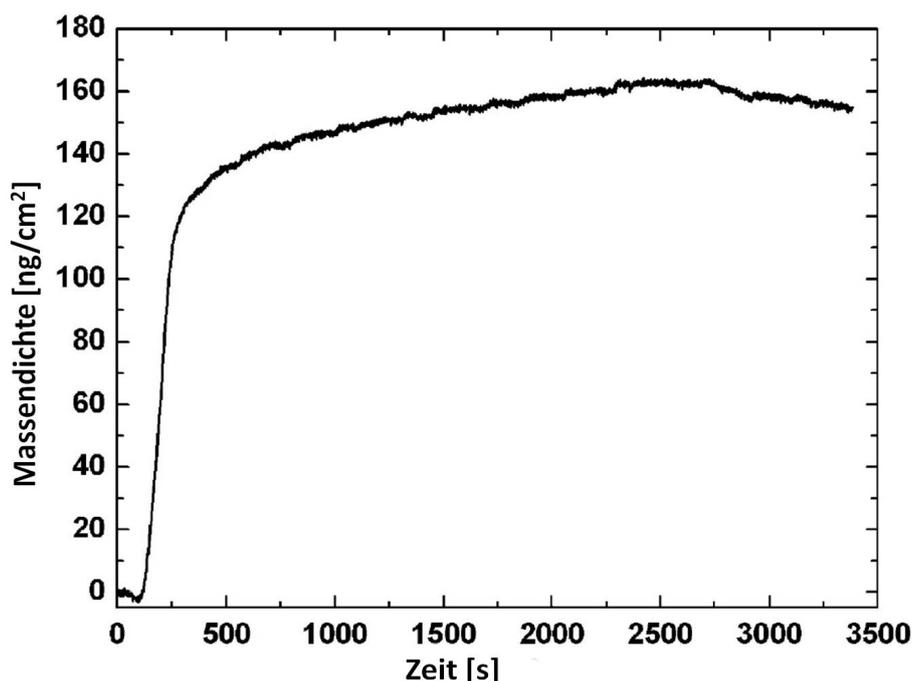


**Abbildung 6.8:** XR-Diffraktogramme aufgenommen bei der Beladung von HKUST-1 Pulver mit  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  (schwarz - unbeladen, rot - nach 72 Stunden Beladung, blau - nach 144 Stunden Beladung).

schwach ausgeprägte Lumineszenzverhalten zu beobachten. Demzufolge lässt sich ableiten, dass keine Beladung von HKUST-1 MOF-Pulver mit  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  stattgefunden ist. Dies ist überraschend, da aufgrund der Molekülgröße des Europium-Komplexes (9,7 Å) und der Porengröße von HKUST-1 (12,7 Å) die Beladung möglich sein sollte. Eine Erklärung für diese Beobachtungen ist die so genannte Oberflächenbarriere, die bei der Beladung poröser Materialien auftritt [188–190]. Das Phänomen wird durch defekte Bereiche an der äußeren Oberfläche von Pulverpartikeln hervorgerufen und stellt einen zusätzlichen Massenwiderstand dar, auf Grund dessen das Diffundieren der Moleküle ins Innere des Kristalls und somit die Beladung verhindert wird.

Im weiteren Schritt des Projekts wurde die Beladung von HKUST-1 SURMOF mit dem Europium-Komplex untersucht [191]. Dazu wurden auf einem mit MHDA-SAM beschichteten QCM-Substrat 40 Zyklen HKUST-1 nach der LPE-Methode aufgebaut. Die Kristallinität des SURMOFs und die bevorzugte Orientierung wurden durch die XRD-Messung bestätigt. Die Beladung wurde in-situ mit QCM untersucht, wobei eine 50  $\mu\text{M}$  ethanoli-sche Lösung von  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  über die Probe geleitet wurde. Abbildung 6.9 stellt die QCM-Ergebnisse der Beladung dar.

Während des Experiments ist eine langsame Zunahme der Massendichte zu beobachten, was für eine stattgefunden Beladung von HKUST-1 SURMOF mit  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  spricht. Die Massendichte erreicht ihren Maximum nach ca. 30 Minuten, wobei der maximale Wert bei 160  $\text{ng}/\text{cm}^2$  liegt. Dieser Wert unterscheidet sich deutlich von dem zu



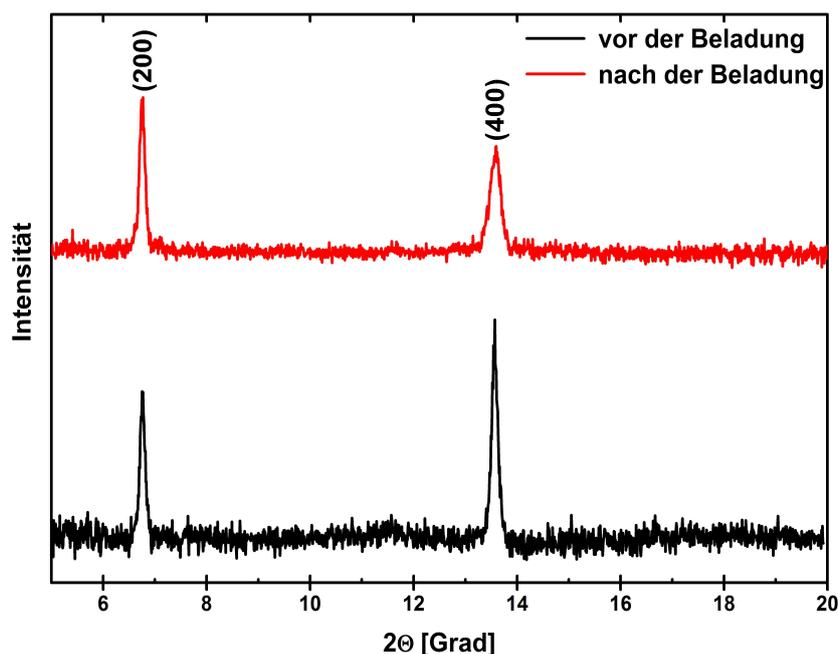
**Abbildung 6.9:** QCM-Sensogramm der Beladung von HKUST-1 SURMOF mit dem ethanolischen Lösung von  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  (entnommen aus [191]).

erwartenden Wert von  $500 \text{ ng}/\text{cm}^2$ <sup>9</sup>. Daraus ergibt sich, dass durchschnittlich nur jede dritte große Pore von HKUST-1 mit einem Molekül von  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  belegt wird, wodurch eine maximale Beladung von 30% erreicht wird. Da es sich dabei um einen gemittelten Wert handelt, lässt sich dabei nicht ganz ausschließen, dass die Moleküle des Europium-Komplexes inhomogen in der Kristallstruktur von MOF verteilt sind und nur die obere Schichten des SURMOFs durch die Moleküle besetzt werden. Dadurch kann das weitere Diffundieren von  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  ins Innere von MOF verhindert werden, was die relativ niedrige Beladungszahlen erklären kann. Die aus den QCM-Daten berechnete Diffusivität liegt bei  $1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und ist deutlich niedriger als bei der Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Ferrocen, was an der Größe des Europium-Komplexes liegt.

Um ausschließen zu können, dass sich der Europium-Komplex nur auf der äußeren Oberfläche des SURMOFs ablagert, wurde im nächsten Schritt die Beladung mit XRD untersucht. Dazu wurde eine aus 40 Zyklen HKUST-1 aufgebaute Probe bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet und abschließend in eine  $50 \mu\text{M}$  ethanolische Lösung des Europium-Komplexes eingetaucht. Die XR-Diffraktogramme, die vor und nach der Beladung von HKUST-1 SURMOF aufgenommen wurden, sind in Abbildung 6.10 dargestellt.

Die XR-Diffraktogramme weisen zwei Reflexe auf, die einen kristallinen und in  $[100]$ -Richtung orientierte HKUST-1 SURMOF zeigen. Dabei ist eine Veränderung der Intensität und der Halbwertsbreite der einzelnen Peak nach der Beladung festzustellen. Während

<sup>9</sup>Der Wert wurde unter der Annahme berechnet, dass jede große Pore von HKUST-1 SURMOF mit einem  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  besetzt wird.



**Abbildung 6.10:** XR-Diffraktogramme von HKUST-1 SURMOF vor und nach der Beladung mit  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$ .

eine Erhöhung der Intensität bei gleichzeitiger Abnahme der Halbwertsbreite des (400)-Reflexes zu beobachten ist, bleibt diese bei (200)-Reflex fast unverändert. Dies lässt sich nur durch eine Änderung der Elektronendichteverteilung des MOF-Systems erklären, was durch eine Einlagerung von  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$ -Molekülen in den Poren von MOF verursacht wird. Somit zeigen die XRD-Daten eine stattgefundene Beladung, wobei die Kristallinität und die Orientierung des HKUST-1 Filmes nach der Beladung nicht verloren geht.

Um Informationen über das Lumineszenzverhalten des beladenen HKUST-1 SURMOFs zu erhalten, wurden in der Gruppe von Prof. Dr. Claudia Wickleder an der Universität Siegen Emissions- und Anregungsspektren der beladenen Probe aufgenommen [191]. Die charakteristischen Emissionbanden von  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  werden beim beladenen HKUST-1 SURMOF detektiert, was eine erfolgreiche Beladung bestätigt. Die Anregungsspektren zeigen dabei einen Energietransfer zwischen HKUST-1 und dem  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion, der über den bzac-Ligand läuft und deutlich effizienter als im reinen  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$ -Komplex ist. Demzufolge fungiert HKUST-1 MOF als eine Antenne, um einfallendes Licht in eine elektrische Anregung zu konvertieren und zum  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion zu transferieren.

Zusammenfassend ist eine erfolgreiche Beladung von HKUST-1 SURMOF mit  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  festzustellen, wobei diese für MOF-Pulver aufgrund der Oberflächenbarriere nicht möglich ist. Die  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$ -Moleküle lagern sich nicht auf der äußeren Oberfläche des SURMOFs ab, und es werden 30% der großen Poren von HKUST-1 mit den Molekülen belegt. Der beladene HKUST-1 SURMOF luminesziert unter der Anregung im roten Bereich, wobei ein Energietransfer zwischen MOF und  $\text{Eu}^{3+}$  über den bzac-Ligand stattfindet.

### 6.2.2.2 Rhodamin B

Eine Beladung von HKUST-1 SURMOF mit einem weiteren Farbstoffmolekül wurde im zweiten Teil des Projekts untersucht. Rhodamin B (chemische Struktur siehe Abbildung 6.11) besitzt ein für Poren von HKUST-1 MOF passende Molekülvolumen ( $1265 \text{ \AA}^3$  vs. Volumen der große Pore in HKUST-1 von  $1430 \text{ \AA}^3$ ) und eignet sich aufgrund seiner exzellenten photophysikalischen Eigenschaften (starke Lichtabsorption mit sehr hoher Fluoreszenz Quantenausbeute) für diese Art der Untersuchung [192–196]. Außerdem lässt sich das Vorhandensein des Rhodamin B in SURMOF aufgrund des in der Struktur enthaltenen Stickstoffs mit XPS-Untersuchung nachweisen.

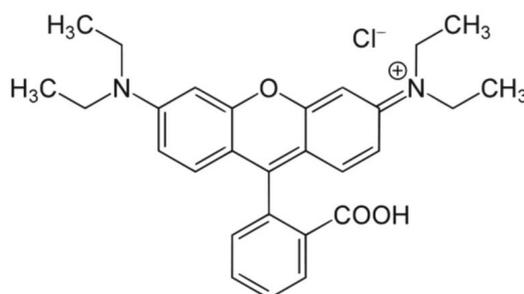


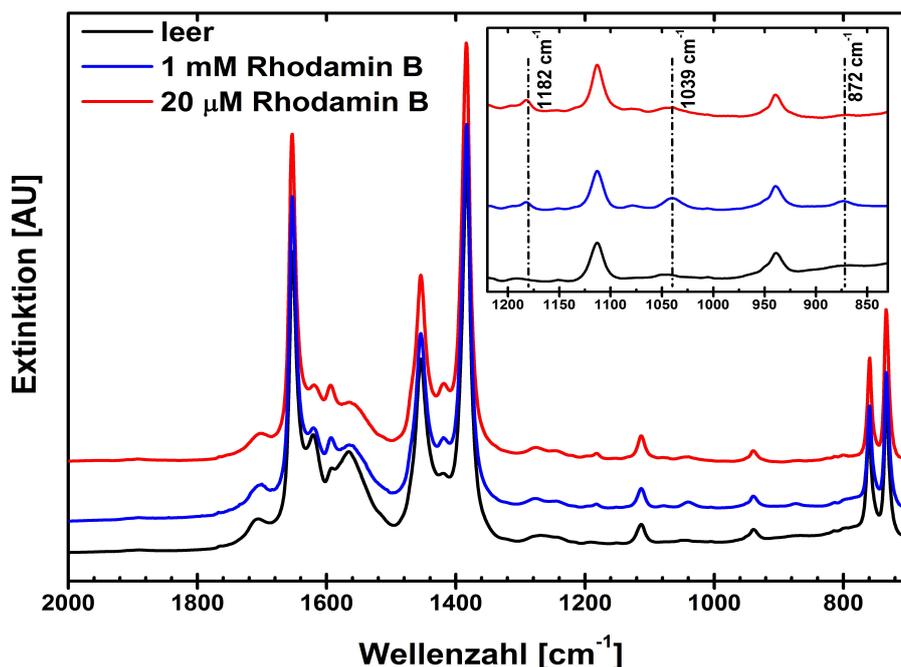
Abbildung 6.11: Chemische Struktur von Rhodamin B.

### 6.2.2.3 Aus der Flüssigphase

Die Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Rhodamin B wurde zuerst aus der Flüssigphase durchgeführt. Dazu wurden 40 Zyklen SURMOF auf der MHDA-terminierten Goldoberfläche nach der LPE-Methode aufgebaut. Nach der Kontrolle der Kristallinität der Probe mit XRD wurden die Proben 24 Stunden bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet, um die Reste von Lösungsmittel und Wasser aus der Poren von SURMOF zu entfernen. Für die Beladung wurden die Proben 3 Stunden in eine  $20 \mu\text{M}$  bzw.  $1 \text{ mM}$  ethanolische Lösung von Rhodamin B eingetaucht. Abschließend wurden sie mit Ethanol gespült und mit IRRAS untersucht. Abbildung 6.12 fasst die Ergebnisse der IRRAS-Untersuchung zusammen.

In den IRRA-Spektren sind starken Banden im Bereich von  $1300 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Sie sind für HKUST-1 MOF charakteristisch und identifizieren einen intakten SURMOF-Film, der somit während der Beladung nicht zerstört wird<sup>10</sup>. Dies wird durch die XR-Diffraktogramme bestätigt, wobei kein Unterschied in den Diffraktogrammen vor und nach der Beladung festzustellen ist. Kleine Veränderungen der  $\text{COO}^-$ -Banden deuten auf eine geringfügige Reorganisation in der MOF-Struktur nach der Beladung hin, was durch eine Anbindung der  $\text{COOH}$ -Gruppen von Rhodamin B an die SBU-Einheit von MOF hervorgerufen werden kann. Außerdem sind nach der Beladung des SURMOFs drei neue, relativ schwache Banden bei  $1182 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1039 \text{ cm}^{-1}$  und  $872 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen

<sup>10</sup>Die genauere Zuordnung der IRRAS-Banden siehe Tabelle 5.1



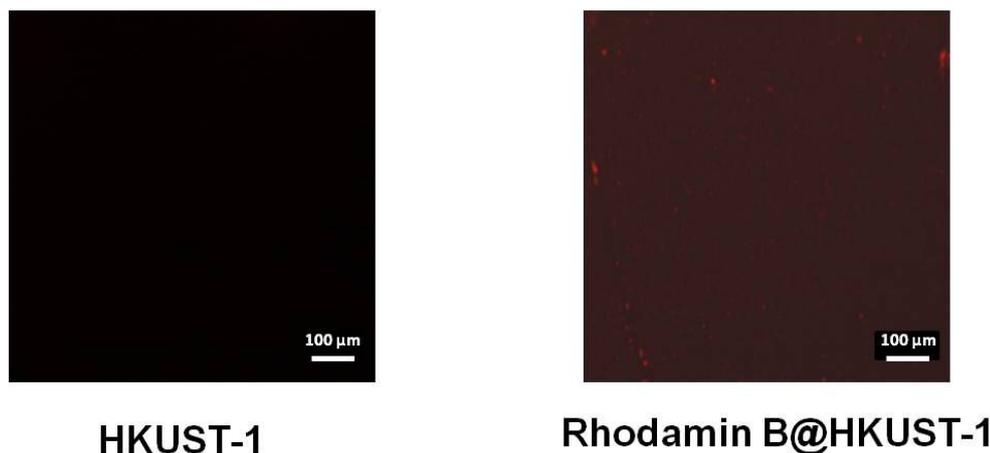
**Abbildung 6.12:** IRRAS-Ergebnisse der Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Rhodamin B (schwarz - leere SURMOF, blau - Beladung aus einer 1 mM Rhodamin B Lösung, rot - Beladung aus einer 20  $\mu\text{M}$  Rhodamin B Lösung).

(siehe Einschubbild in der Abbildung 6.12), wobei diese bei Beladung aus der 1 mM Rhodamin B Lösung intensiver sind. Die neuen Banden lassen sich den aromatischen CH-Schwingungen des Benzolrings von Rhodamin B zuordnen. Somit ist Rhodamin B nach der Beladung in den Proben vorhanden. Da die Änderungen in den IRRA-Spektren nach der Beladung aus der 1 mM Lösung stärker ausgeprägt sind, werden bei dieser Bedingungen mehr Rhodamin B Moleküle eingelagert.

Die fluoreszierenden Eigenschaften von Rhodamin B lassen sich nutzen, um einen weiteren Beweis für deren Präsenz in HKUST-1 SURMOF nachzuweisen. Dazu wurden die aus 40 Zyklen HKUST-1 SURMOF aufgebaute Probe vor und nach der Beladung aus der 1 mM Rhodamin B Lösung mit Fluoreszenzmikroskop untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 6.13 dargestellt.

Im Vergleich zur unbeladenen Probe ist eine schwache rote Fluoreszenz beim mit Rhodamin B beladenen HKUST-1 zu erkennen, was die erfolgreiche Beladung von SURMOF mit Rhodamine B bestätigt. Außerdem sind bei der beladenen Probe einige inhomogen verteilte und vergleichbar stärker fluoreszierende Punkte zu erkennen. Dies deutet auf eine Ablagerung von Rhodamin B-Partikel auf der äußeren Oberfläche des HKUST-1 SURMOFs hin und ist auf ein ungenügendes Waschen der Probe mit Ethanol nach dem Beladungsexperiment zurückzuführen.

Insgesamt lässt sich aus der Ergebnissen schließen, dass eine Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Rhodamin B stattgefunden ist. Die neuen Banden im IRRA-Spektren nach



**Abbildung 6.13:** Fluoreszenzmikroskopische Bilder von HKUST-1 SURMOF vor (links) und nach (rechts) der Beladung mit Rhodamin B.

der Beladung zeigen die Präsenz von Rhodamin B in den Poren von SURMOF. Dabei wird die Struktur von SURMOF nicht zerstört, was den XRD-Ergebnissen zu entnehmen ist. Die Ergebnisse zeigen außerdem, dass aus der 1 mM Rhodamin B Lösung eine höhere Beladung erreicht wird. Durch die eingelagerten Rhodamin B-Moleküle ist eine schwache Fluoreszenz des beladenen HKUST-1 SURMOFs im Fluoreszenzmikroskop zu erkennen. Weitere Untersuchungen sind in dem Bereich notwendig, um mehr Information über den Beladungsprozess zu bekommen und um eine stärkere Fluoreszenz des HKUST-1 SURMOFs zu erreichen.

#### 6.2.2.4 In-situ Beladung

In einem weiteren Schritt des Projektes wurde eine in-situ Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Rhodamin B untersucht. Um diese Art der Beladung durchführen zu können, wurde Rhodamin B im Ethanol gelöst, das zum Spülen der Probe zwischen den einzelnen Aufbausritten verwendet wurde. Damit kann erreicht werden, dass die Rhodamin B Moleküle während des Wachstums von SURMOF in den Poren eingeschlossen werden. Für die Untersuchung wurde eine Probe mit 40 HKUST-1 Zyklen auf einer COOH-terminierten Goldoberfläche nach der LPE-Methode aufgebaut. Die Konzentration von Rhodamin B betrug dabei  $0,05 \mu\text{M}$ .

Das XRD-Diffraktogramm der in-situ beladenen HKUST-1 SURMOF (siehe Abbildung 6.14) zeigt zwei Peaks bei  $6,9^\circ$  und bei  $13,8^\circ$ , die sich den (200)- und (400)-Reflexen zuordnen lassen. Dem Ergebnis ist zu entnehmen, dass ein kristalliner und in [100]-Richtung orientierter Film auf der Oberfläche vorhanden ist. Somit wird durch die in-situ Beladung mit Rhodamin B das Wachstum von HKUST-1 SURMOF nicht gestört. Um zu zeigen, dass Rhodamin B in der Probe auch vorhanden ist, wurde sie mit IRRAS untersucht. Das Ergebnis des Vergleichs der IRRAS-Spektren einer beladenen und einer unbeladenen Proben ist in Abbildung 6.15 zu sehen. Die für HKUST-1 SURMOF charakteristische

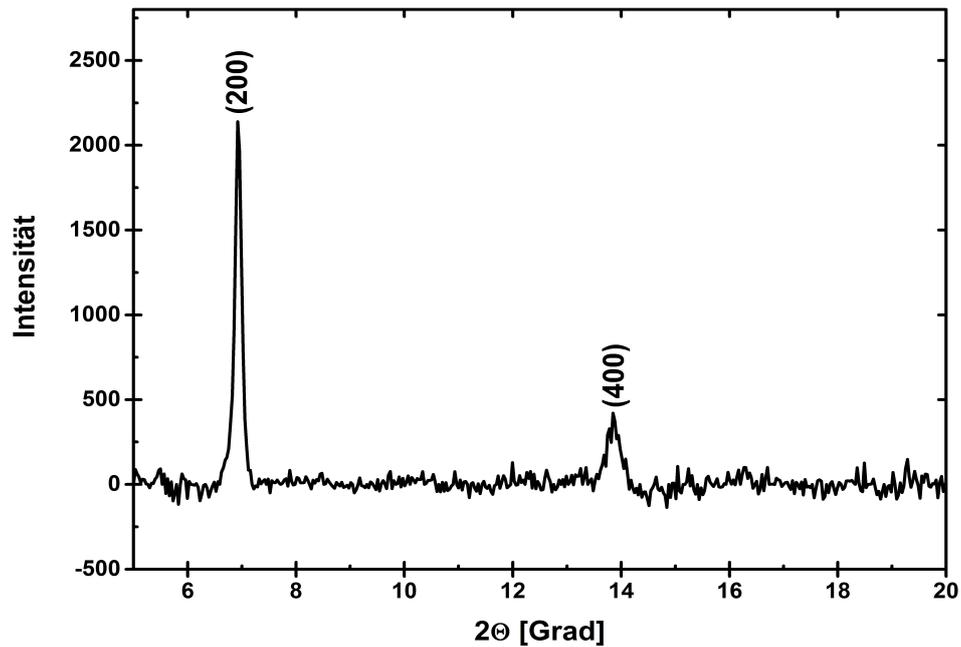


Abbildung 6.14: XR-Diffraktogramm des in-situ beladenen HKUST-1 SURMOFs.

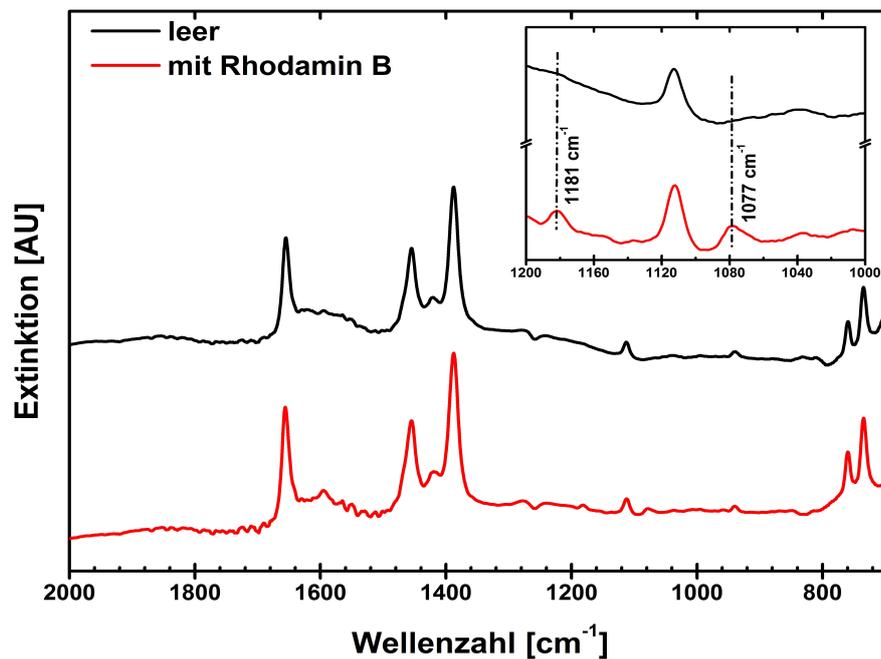
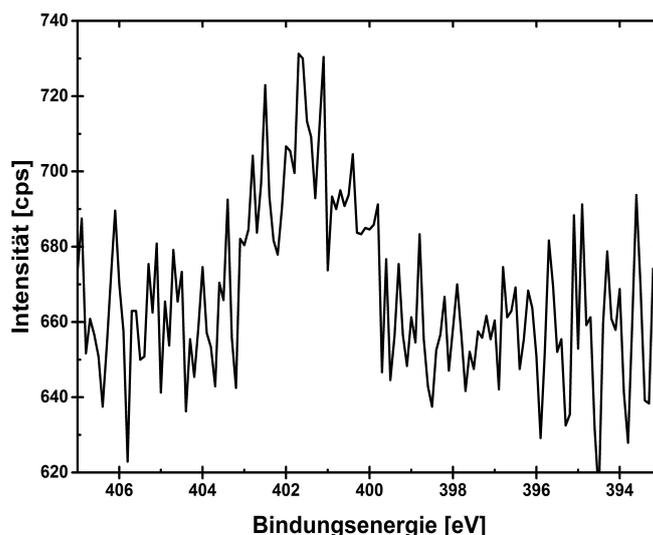


Abbildung 6.15: IRRAS-Ergebnisse der in-situ Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Rhodamin B (rot - beladene Probe, schwarz - unbeladene Vergleichsprobe).

Banden sind bei der beladenen Proben im IRRA-Spektrum zu beobachten und bestätigen ein erfolgreiches Wachstum von HKUST-1 SURMOF auf der Oberfläche. Dabei ist eine Veränderung der COO<sup>-</sup>-Banden (Bereich von 1300 - 1800 cm<sup>-1</sup>) festzustellen, und diese ist im Vergleich zu der Beladung mit Rhodamin B aus der Flüssigphase stärker ausgeprägt. Dies wird durch eine vergleichsweise stärkere Rekonstruktion der SURMOF-

Struktur aufgrund der Anbindung der Rhodamin B Moleküle an die Cu-SBU-Einheit des MOFs verursacht. Zwei neuen schwachen Banden bei  $1181\text{ cm}^{-1}$  und  $1077\text{ cm}^{-1}$  sind bei der beladenen Probe im Vergleich zum leeren MOF zu erkennen (siehe Einschubbild in der Abbildung 6.15). Sie lassen sich den aromatischen CH-Schwingungen des Benzolrings von Rhodamin B zuordnen und zeigen dessen Präsenz im HKUST-1 SURMOF an. Dabei sind die Banden im Vergleich zu derjenigen bei der Beladung aus der Flüssigphase leicht verschoben, was auf eine andere Anordnung der Rhodamin B Molekülen in den Poren von HKUST-1 MOF hinweist.

Um einen weiteren Beweis für die Einlagerung von Rhodamin B im HKUST-1 SURMOF zu bekommen, wurde die beladene Probe anschließend mit XPS untersucht. Ein Ausschnitt des XPS-Spektrums im Bereich von 393 eV bis 407 eV ist in Abbildung 6.16 dargestellt und zeigt einen schwachen Peak bei 402,5 eV. Der Peak lässt sich dem Stickstoff zuordnen und zeigt die Präsenz von Rhodamin B im HKUST-1 SURMOF, da nur es in seiner chemischen Zusammensetzung ein Stickstoffatom aufweist.



**Abbildung 6.16:** Ausschnitt des XPS-Spektrums für den Stickstoff-Bereich des in-situ mit Rhodamin B beladenen HKUST-1 SURMOF.

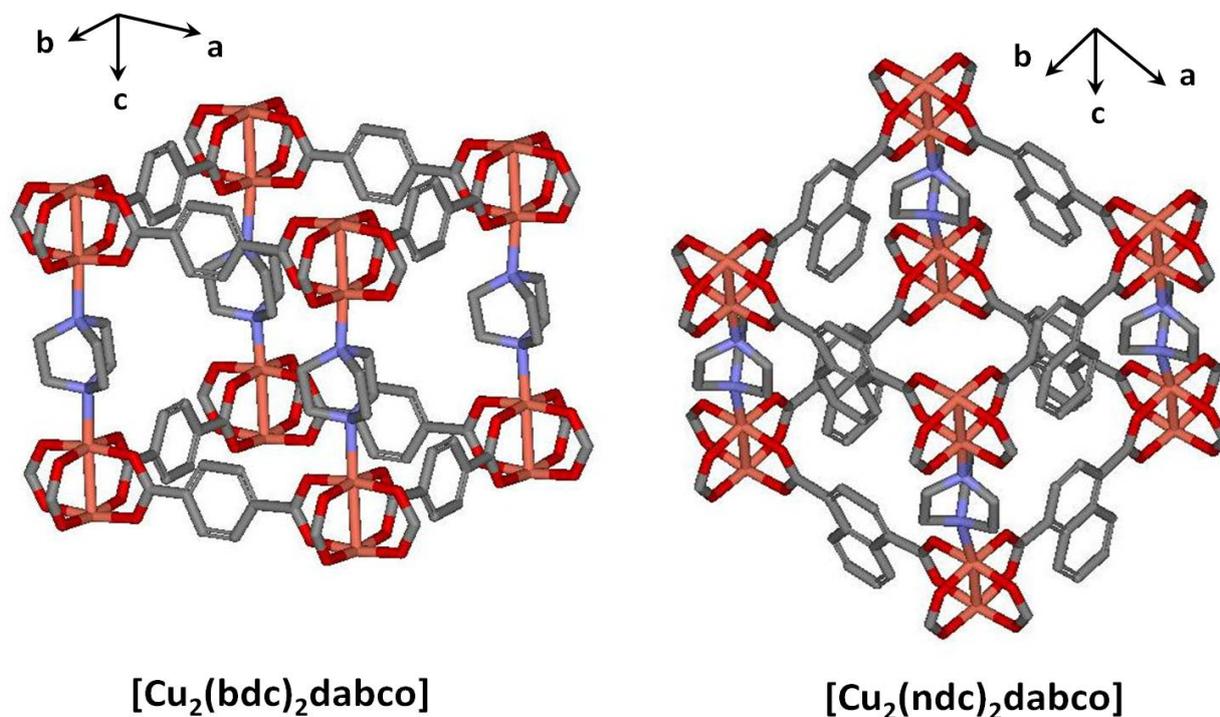
Während die vorher diskutierten Ergebnisse eine erfolgreiche Einlagerung von Rhodamin B im HKUST-1 SURMOF beweisen, zeigt die Untersuchung der Probe mit dem Fluoreszenzmikroskop keine nennenswerte Fluoreszenz. Somit werden nur sehr wenigen Rhodamin B-Molekülen in den Poren von SURMOF eingelagert, so dass die Quantenausbeute zu niedrig ist und die Fluoreszenz dadurch nicht detektierbar ist.

Zusammenfassend ist eine erfolgreiche Einlagerung des Rhodamin B Molekülen im HKUST-1 SURMOF bei der in-situ Beladung nachgewiesen. Das Wachstum von HKUST-1 wird durch die Art der Beladung nicht gestört und auf der Goldoberfläche wird ein kristalliner und orientierter HKUST-1 Film aufgebaut. Die IRRAS- und die XPS-Ergebnisse zeigen die Präsenz der Rhodamin B Moleküle in den Poren von MOF (bei der in-situ Beladung

ist eine Ablagerung der Moleküle auf der äußeren Oberfläche von MOF auszuschließen). Dabei ordnen sich die Moleküle anders als bei der Beladung aus der Flüssigphase, was dem IRRA-Spektrum zu entnehmen ist. Die Fluoreszenzmikroskopie zeigt keine Fluoreszenz des beladenen HKUST-1 SURMOFs, was die Einlagerung von nur wenigen Rhodamin B Molekülen bedeutet. Um ausführlichere Kenntnisse des Beladungsprozesses zu gewinnen, sind weitere Untersuchungen benötigt.

### 6.3 Beladung von $[Cu_2(bdc)_2dabco]$ und $[Cu_2(ndc)_2dabco]$

Der Einfluss der Porengröße auf die Beladungseigenschaften wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit am Beispiel zweier MOFs der *layer-pillar* Klasse ( $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  und  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$ ) untersucht. Die Struktur dieser MOFs entsteht durch eine Verknüpfung von Dicarboxylat-Linkern an die Cu(II)-SBU-Einheit, wobei zunächst ein quadratisches Gitter entsteht [95, 111]. Durch eine Anbindung von neutralen *pillar*-Linkern an die axiale Position der SBU-Einheit wird ein 3-dimensionales poröses Kristallgitter des MOFs gebildet, wobei die Porengröße und die Form von den gewählten Linkern abhängig sind. Die beide ausgesuchten MOFs weisen die eine gleiche Kristallstruktur (primitive tetragonale Einheitszelle,  $a = b = 10,81 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,63 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) und unterschiedliche Porengröße auf. Der Unterschied in den Porengrößen (siehe Abbildung 6.17) beruht dabei auf die Ungleichheit des bdc- und ndc-Linkers.



**Abbildung 6.17:** Die Kristallstrukturen von  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  und  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  MOFs (braun - Kupfer, rot - Sauerstoff, grau - Kohlenstoff, blau - Stickstoff, Kohlenstoff wurde für besseren Übersicht weggelassen).

[Cu<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>dabco] MOF besitzt 3-dimensionale Poren mit einem Durchmesser von 8 Å, wobei die Porenöffnungen entlang der c-Achse 7,5 Å × 7,5 Å und entlang der a- und b-Achse 4,8 Å × 3,2 Å betragen [197–201]. Im Vergleich dazu sind die Poren im [Cu<sub>2</sub>(ndc)<sub>2</sub>dabco] MOF kleiner, was sowohl an der Größe des ndc-Linkers als auch an dessen freien Rotation entlang der C1-C4-Achse liegt. Der Porendurchmesser in [Cu<sub>2</sub>(ndc)<sub>2</sub>dabco] beträgt dadurch nur 6 Å und die Porenöffnungen entlang der c-Achse sind nur 5,7 Å × 5,7 Å groß. Schließlich sind die Poren von [Cu<sub>2</sub>(ndc)<sub>2</sub>dabco] hydrophober, was an den zwei Benzolringen des ndc-Linkers liegt. Diese Unterschiede der Porenstruktur beider MOFs schlagen sich in unterschiedlichen Beladungsverhalten nieder, was in folgenden Abschnitt am Beispiel der Beladung mit Ferrocen untersucht wird. Für SURMOF-Filme ist außerdem die Orientierung der Kristallstruktur für die Beladung entscheidend [155]. Beide MOFs werden bei diesem Projekt auf der Pyridin-terminierten Goldoberfläche aufgebaut, so dass die größere Porenöffnungen parallel zu Oberfläche liegen.

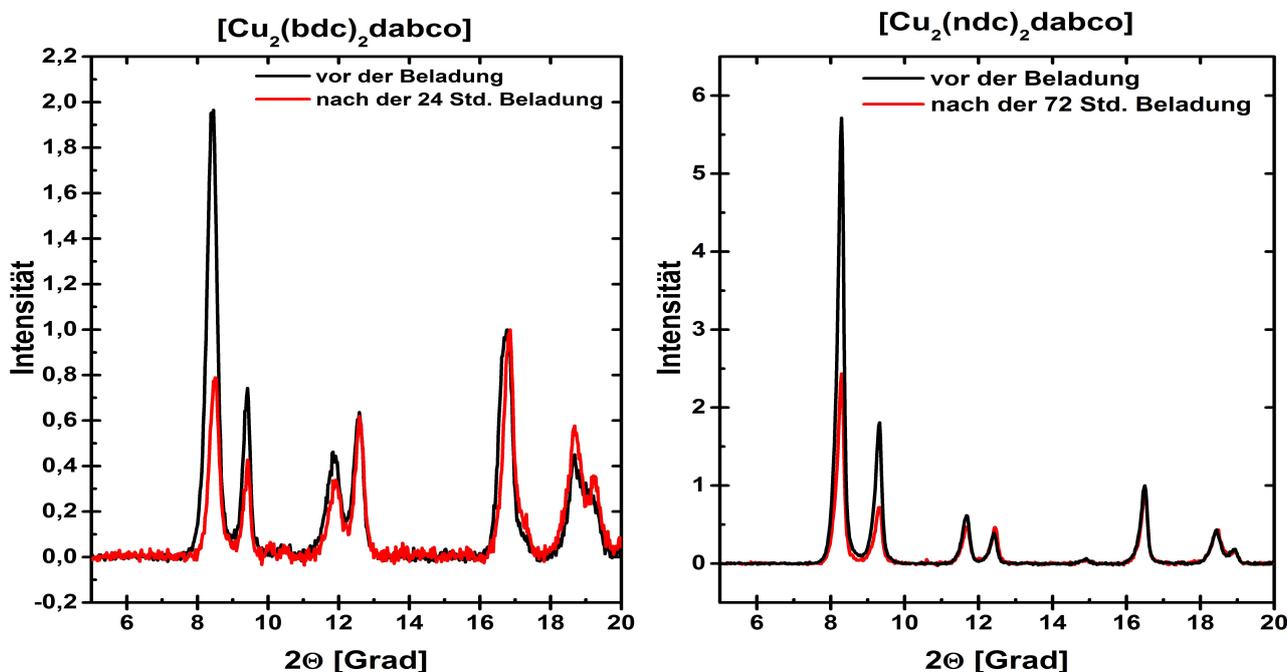
### 6.3.1 Beladung mit Ferrocen aus der Gasphase

#### 6.3.1.1 MOF-Pulver

Die Fähigkeit von [Cu<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>dabco] und [Cu<sub>2</sub>(ndc)<sub>2</sub>dabco] MOFs Ferrocen einzulagern, wurde zuerst für Pulver-Proben untersucht. Dazu wurden die entsprechenden Pulver hergestellt (siehe Tabelle 3.5) und bei 100°C getrocknet, um die Reste von Lösungsmittel zu entfernen. Die Beladung mit Ferrocen erfolgte aus der Gasphase, wobei ein offener Tiegel mit Ferrocen-Pulver zu den MOFs Pulver-Proben (jeweils ca. 100 mg) in einer nicht dicht verschlossenen Petrischale gestellt wurde. Die Petrischale wurde bei Raumtemperatur drei Tage stehen gelassen. Eine Farbänderung der beiden MOF-Pulver (beim [Cu<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>dabco] von hell-blau zu trüb-grün und beim [Cu<sub>2</sub>(ndc)<sub>2</sub>dabco] von hell-grün zu dunkel-grün) war schon nach einigen Minuten zu beobachten, was auf die Wechselwirkungen von Ferrocen-Molekülen mit MOFs zurückzuführen ist. Nach der EDX<sup>11</sup>-Untersuchungen der beladenen MOF-Pulver beinhaltet [Cu<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>dabco] MOF 7 wt% und [Cu<sub>2</sub>(ndc)<sub>2</sub>dabco] MOF 2,54 wt% Eisen [202]. Dies entspricht der Einlagerung von ca. 1 Ferrocen-Molekül pro Einheitszelle bei [Cu<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>dabco] bzw. 0,5 bei [Cu<sub>2</sub>(ndc)<sub>2</sub>dabco]. Somit werden bei [Cu<sub>2</sub>(ndc)<sub>2</sub>dabco] MOF 50% weniger Ferrocen-Moleküle eingelagert. Um zu zeigen, dass sich die Ferrocen-Moleküle in den Poren von MOFs befinden und nicht die äußere Oberfläche der Pulver-Partikel bedecken, wurde der Beladungsprozess beiden MOFs in-situ mit XRD untersucht. Dazu wurden die jeweiligen MOF-Pulver in einem mit einer Kuppel versehenen XRD-Halter platziert. Um die MOF-Probe herum wurde Ferrocen-Pulver verteilt, wodurch sich unter der Kuppel Ferrocen-Dampf entwickeln konnte. Durch eine stündliche Aufnahme der XR-Diffraktogramme wurde der Beladungsprozess anhand der zeitlichen Änderung der XRD-Reflexe beobachtet. Die Beladung wurde

<sup>11</sup>EDX-energie-dispersive Röntgenspektroskopie

als beendet betrachtet, wenn in den XR-Diffraktogrammen keine Veränderungen mehr festzustellen waren. Abbildung 6.18 zeigt die entsprechende auf den (200)-Peak normierten XR-Diffraktogramme, die vor und nach 24-stündigen Beladung von  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  und nach 72-stündigen Beladung von  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  aufgenommen wurden.



**Abbildung 6.18:** Die auf (200)-Reflex normierte XR-Diffraktogramme, aufgenommen während der Beladung von  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  (links) und  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  (rechts) MOF-Pulver mit Ferrocen aus der Gasphase.

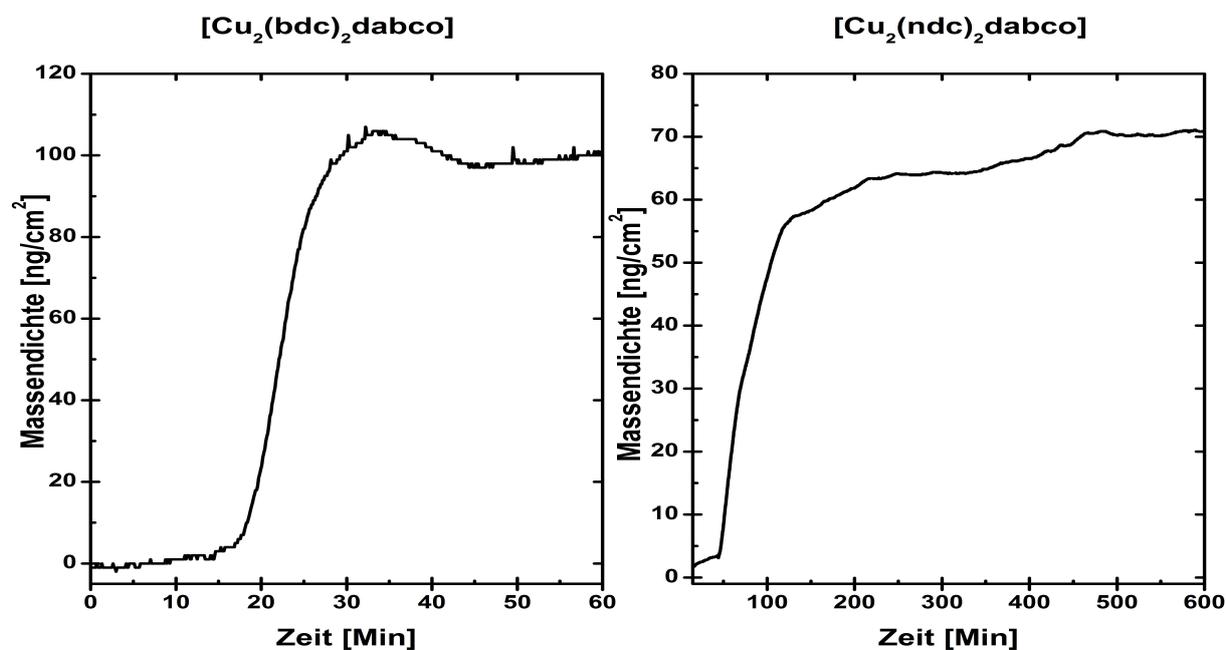
Bei den beiden MOFs ist anhand des Vorhandenseins gleicher Reflexe vor und nach der Beladung zu erkennen, dass die Kristallstruktur von MOFs durch die Beladung mit Ferrocen nicht zerstört wird. Die Abnahme der Intensitäten einiger Reflexe, die bei der beiden Systemen zu beobachten ist, weist auf eine Änderung des Formfaktors in MOFs hin. Dies kann nur durch eine Einlagerung von Ferrocen-Molekülen in den Poren von MOF hervorgerufen werden, was für eine stattgefundene Beladung spricht. Die Intensitätsabnahme der Peaks ist für die (100) und (001) Reflexen beider MOFs besonders stark ausgeprägt, während z.B. bei (110) und (101) Reflexen minimale (bei  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$ ) bzw. keine (bei  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$ ) Intensitätsveränderungen zu beobachten sind. Dies lässt sich durch eine genauere Betrachtung der Kristallsymmetrie der MOFs vor und nach der Beladung erklären. Das Kristallgitter von unbeladenen MOFs (sowohl von  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  als auch von  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$ ) stellt ein tetragonales, primitives P4-Kristallsystem dar, wobei sich die Cu-SBU-Einheiten an den Ecken der Gitter befinden. Die Beladung mit Ferrocen führt zu einer Veränderung der Symmetrieparameter der Einheitszelle. Lagert sich Ferrocen in der Mitte der Einheitszelle ein, entsteht aufgrund eines neuen metallischen Zentrums (Eisen im Ferrocen) ein innenzentriertes Gitter. Für so ein Gitter gilt die Regel der symmetrieeingetragenen Auslöschung. Dabei werden die Reflexe ausgelöscht, deren

Quersumme der Millerschen Indizes eine ungerade Zahl ergibt. Da aber der Formfaktor von Eisen um  $1/3$  kleiner als der von Kupfer ist, kommt es zur Intensitätsabnahme der betroffenen Reflexen, was den gemessenen Daten zu entnehmen ist. Somit zeigen die nach der Beladung gemessenen XR-Diffraktogramme nicht nur die stattgefundenen Beladungen, sondern auch, dass sich die eingelagerten Ferrocen-Moleküle in der Mitte der Einheitszelle befinden.

Im Weiteren ist im Falle von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  eine kleinere Verschiebung der Peakpositionen zu höheren Werten ( $0,01^\circ$ ) zu erkennen. Dies spricht dafür, dass es während der Beladung mit Ferrocen zu einer minimalen Kontraktion der Einheitszelle kommt, was durch eine auftretende  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Ferrocen-Molekülen und bdc-Linkern verursacht wird. Diese zeigt außerdem an, dass  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  starrer ist, da diese Kontraktion bei diesem MOF nicht zu beobachten ist. Schließlich wird die maximale Beladung beider MOFs nach einer unterschiedlichen Zeit erreicht (24 Stunden beim  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  vs. 72 Stunden beim  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$ ). Daraus erschließt sich, dass der Beladungsprozess von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  MOF im Vergleich zu  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  fast dreimal langsamer verläuft. Da außerdem in  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  doppelt so viele Ferrocen-Moleküle als in  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  eingelagert werden, sind diese Beobachtungen auf die unterschiedliche Porengröße beider MOFs zurückzuführen. Die Porenöffnungen von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  sind im Vergleich zum  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  kleiner. Dadurch wird die Diffusion von Ferrocen-Molekülen ins Innere dieses MOFs verhindert, was zu einer Verlangsamung des Beladungsprozesses führt. Im Weiteren wird eine optimale Verteilung von Ferrocen-Molekülen in Poren von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  MOF nur durch die Rotation des ndc-Linkers erreicht. Dies trägt auch zur Verringerung der Diffusionsrate bei und erklärt die unterschiedlichen Beladungszahlen beider MOFs. Dabei nimmt der ndc-Linker durch die Einlagerung von Ferrocen-Molekülen in eine Einheitszelle des MOFs durch seine Rotation eine energetisch günstige Position an, wobei das System einen Gleichgewichtsabstand zwischen dem eingelagerten Ferrocen-Molekül und dem ndc-Linker zu erreichen versucht. Da aber ein ndc-Linker zu mehreren Einheitszellen gehört, kann diese Position des Linkers in den benachbarten Einheitszellen nicht mehr eingenommen werden. Dadurch wird die Einlagerung von weiteren Ferrocen-Molekülen in den benachbarten Zellen sterisch verhindert, weshalb die Anzahl der eingelagerten Moleküle im  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  MOF kleiner ist. Die abschließende Untersuchung der beladenen Proben beider MOFs mit Mößbauer-Spektroskopie zeigt keine Änderung der Oxidationsstufe von Eisen im Ferrocen [202]. Somit kommt es bei der Beladung zu keinerlei chemischen Reaktionen zwischen Ferrocen und MOF und somit steht das eingelagerte Ferrocen als ein weiteres Redox-Zentrum im MOF zur Verfügung.

## 6.3.1.2 SURMOF

Die Beladung von  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  und  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOF mit Ferrocen wurde im nächsten Schritt des Projekts untersucht. Dazu wurden 40 Zyklen der SURMOF auf einem mit Pyridin-SAM beschichteten QCM-Sensor nach der LPE-Methode aufgebaut. Nach der Qualitätskontrolle der Kristinität der Proben mit XRD und nach dem mehrstündigen Trocknen der Proben bei  $80^{\circ}C$ , wurde zuerst die Beladung aus der Gasphase mit QCM untersucht. Dazu wurde ein Trägergas (Stickstoff), das mit Ferrocen angereichert wurde, mit Hilfe der Gasleitungssystem (siehe Kapitel 3.3.1) über die zu untersuchende Probe geleitet. Im Gegensatz zu den vorherigen QCM-Messungen wurde eine QCM100-Messzelle von Stanford Research Systems verwendet. Die zeitlichen Änderungen der nach der Sauerbrey-Gleichung berechneten Massendichte während des Beladungsprozesses von  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  und  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOF sind in Abbildung 6.19 dargestellt.



**Abbildung 6.19:** QCM-Sensogramme der Beladung  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  (links) und  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  (rechts) SURMOF mit Ferrocen aus der Gasphase.

Für die beiden SURMOF-Systeme ist eine Zunahme der Massendichte beim Einleiten von Ferrocen festzustellen. Die zeitliche Stabilisierung der Massendichte zeigt eine stattgefunden Beladung mit Ferrocen für die beide SURMOFs an. Dabei wird die maximale Massendichte beim  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  schneller als beim  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  erreicht (ca. 1 Stunde *vs.* ca. 10 Stunden). Die QCM-Daten zeigen außerdem eine unterschiedliche Masse des eingelagerten Ferrocens bei den beiden SURMOFs an. Diese beträgt für  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  SURMOF  $98 \text{ ng/cm}^2$  und für  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOF  $68 \text{ ng/cm}^2$ . Somit werden bei  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOF ca. ein Drittel weniger Ferrocen-Moleküle als bei  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  SURMOF eingelagert. Aus diesen Daten lässt sich mit Hilfe der

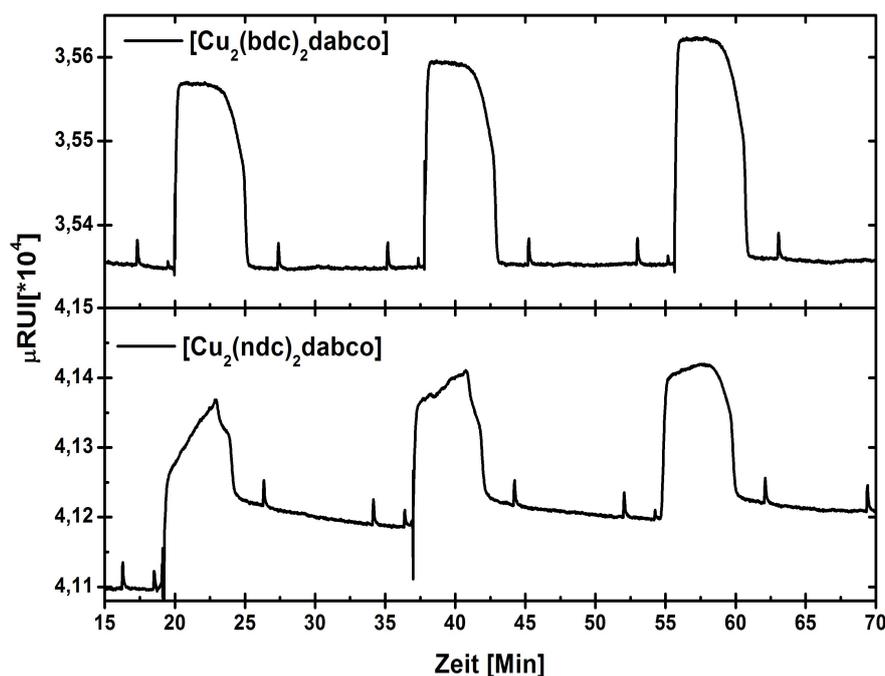
molaren Masse des Ferrocens und der Avogadro-Konstante die Anzahl der eingelagerten Molekülen für das jeweilige SURMOF-System berechnen. Aus diesen Ergebnissen wird unter Zuhilfenahme der kristallografischen Parameter der MOF-Einheitszelle die Anzahl der eingelagerten Ferrocen-Molekülen pro Einheitszelle bestimmt. Diese beträgt 0,09 für  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOF und 0,06 für  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF. Durch das Anfitzen der experimentellen QCM-Daten der Beladung mit der Gleichung 2.14 lassen sich die Diffusionskoeffizienten bestimmen. Diese betragen  $5,8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$  für  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOF und  $5,6 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$  für  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF. Die beiden Werte sind fast identisch und unterscheiden sich minimal vom entsprechenden Koeffizient der Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Ferrocen (siehe Abschnitt 6.2.1.1).

Die Ergebnisse zeigen ähnliche Tendenzen wie bei der Beladung von beiden MOFs-Pulver. So ist in beiden Fällen eine deutlich schnellere Beladung von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  zu beobachten, wobei in dem SURMOF auch mehr Ferrocen-Moleküle eingelagert werden. Dies beruht auf die unterschiedlichen Porengrößen beider MOFs, wobei  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  kleinere Poren aufgrund der Größe und der Rotation des ndc-Linkers besitzt. Die Anzahl der eingelagerten Ferrocen-Moleküle pro Einheitszelle bei den beiden SURMOFs ist deutlich kleiner im Vergleich zu jeweiligen MOF-Pulver (z.B. bei  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOF 0,09 vs. 1,3 bei entsprechenden MOF-Pulver). Das Phänomen ist zur Zeit noch nicht eindeutig aufgeklärt, wobei eine mögliche Ursache an den größeren Anzahl der zur Verfügung stehenden Porenöffnungen bei MOF-Pulver liegen kann, was die Wahrscheinlichkeit der Einlagerung von Ferrocen größer macht. So sind z.B. im Falle von MOF-Pulver die Porenöffnungen von jeder Seite für Ferrocen-Moleküle zugänglich, während bei SURMOFs keine Diffusion der Moleküle an der oberflächegebundenen Seite stattfinden kann. Die Beladungszeit von SURMOF ist außerdem deutlich kürzer (z.B. bei  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  10 Stunden für SURMOF vs. 72 Stunden für Pulver), was an den unterschiedlichen Beladungsmenge ( $1 \mu\text{g}$  bei SURMOF vs. 100 mg Pulver) liegt.

### 6.3.2 Beladung mit Ferrocen aus der Flüssigphase

Im zweiten Teil des Projekts wurde die Beladung von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  und  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOFs mit Ferrocen aus der Flüssigphase untersucht, wobei zuerst die Beladung mit SPR durchgeführt wurde. Dafür wurden 20 Zyklen  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  bzw.  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF auf einem mit Pyridin-SAM terminierten SPR-Sensor nach der LPE-Methode aufgebaut. Bei der Beladung wurde eine 1 mM ethanolische Lösung von Ferrocen verwendet, wobei die Lösung dreimal für jeweils 5 Minuten in die SPR-Zelle injiziert wurde. Die Verläufe des SPR-Signals während der Beladung beider SURMOFs sind in Abbildung 6.20 dargestellt.

Für beide SURMOFs ist nach jedem Injizieren der Ferrocen-Lösung ein starker Anstieg des SPR-Signals zu beobachten. Dies wird von einer Änderung des Brechungsindexes des Lauf-

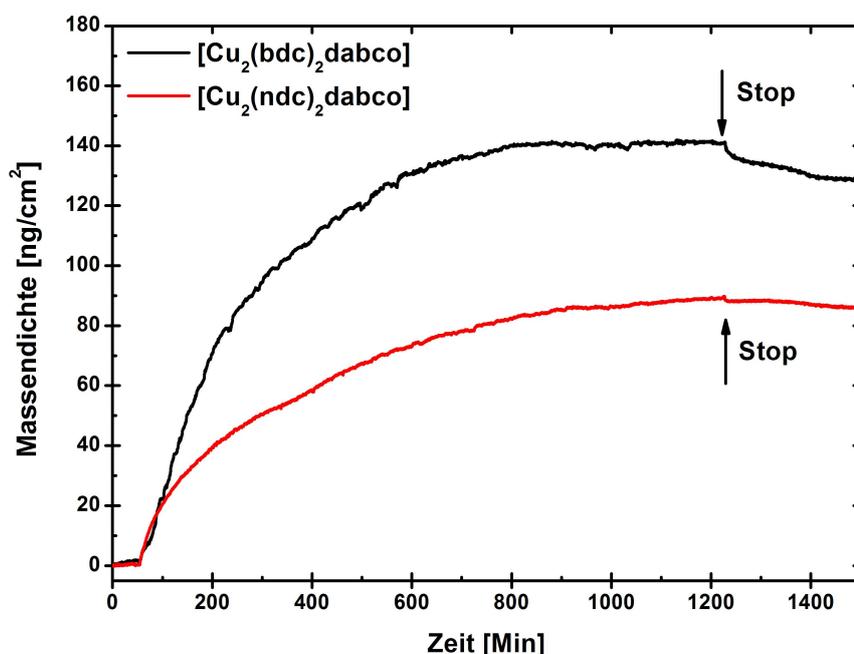


**Abbildung 6.20:** SPR-Sensogramm der Beladung von  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  SURMOF (oben) und von  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOF (unten) mit Ferrocen aus einer ethanolischen Lösung.

mittels durch Ferrocen verursacht. Der Anstieg des SPR-Signals beim  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  wird mit jedem Injiziervorgang stärker, was für eine Veränderung des Systems bei der Behandlung mit Ferrocen spricht. Diese Veränderung wird nach dem Wechsel zum Laufmittel (Ethanol) aufgehoben, was am Rückgang des SPR-Signals auf den ursprünglichen Wert zu erkennen ist. Damit besitzt das System den gleichen Brechungsindex wie vor der Injektion von Ferrocen. Dieser Verlauf deutet auf eine minimale Einlagerung von Ferrocen-Molekülen hin, die aber mit dem Ethanol herausgespült werden und somit nicht dauerhaft in den Poren von SURMOF verbleiben. Beim  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOF erhöht sich der SPR-Signal nach dem Ende der Injektion mit Ferrocen von  $4,109 \cdot 10^4 \mu RUI$  auf  $4,118 \cdot 10^4 \mu RUI$ . Die zwei weiteren Injektionen führen zur weiteren Erhöhung des Wertes auf  $4,119 \cdot 10^4 \mu RUI$  und auf  $4,120 \cdot 10^4 \mu RUI$ , die aber deutlich geringer als bei der ersten Injektion ausfällt. Dieser Verlauf zeigt, dass es nach den Injektionen mit Ferrocen zu einer Änderung des Brechungsindexes des  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOFs kommt. Diese wird durch die Einlagerung von Ferrocen-Molekülen in dem SURMOF verursacht, was für eine stattgefunden Beladung spricht. Der Unterschied des Beladungsverhaltens beider SURMOFs liegt am Einfluss des Lösungsmittels, der schon bei der Beladung von HKUST-1 SURMOF beobachtet wurde (siehe Kapitel 6.2.1.1). Dabei fand die Beladung mit Ferrocen aus Hexan statt, während keine Einlagerung von Ferrocen aus Ethanol festgestellt wurde. Da der ndc-Linker des  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOFs einen zweifachen Benzolring besitzt, wird die Einlagerung von Ferrocen-Molekülen aufgrund der stärkeren  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in SURMOF bevorzugt. Im Fall von  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  SURMOF sind

die Wechselwirkungen zwischen Ferrocen-Molekülen und Poren von MOF aufgrund nur einem Benzolring schwächer ausgeprägt, weswegen Ferrocen bevorzugt im Lösungsmittel bleibt. Somit zeigt dieser Ergebnis, dass der Erfolg der Beladung beider SURMOFs mit Ferrocen von der Wahl des Lösungsmittels abhängig ist.

Um weitere Informationen über den Beladungsprozess zu bekommen, wurden im nächsten Schritt die Beladung mit QCM untersucht. Dafür wurden 40 Zyklen  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  bzw.  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  MOF auf einem mit dem Pyridin-terminierten SAM beschichteten QCM-Sensor nach der LPE-Methode aufgebaut. Nach der Kontrolle der Kristallinität mit XRD und nach einem 12-stündigen Trocknen der Proben bei  $80^\circ\text{C}$ , wurde die Beladung mit einer 1 mM Ferrocen-Lösung durchgeführt. Dabei wurde Hexan als Lösungsmittel benutzt, um die Beladung beider SURMOFs mit Ferrocen zu erreichen. Abbildung 6.21 zeigt die zeitliche Veränderung der Massendichte während des Beladungsprozesses von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  und  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF.



**Abbildung 6.21:** QCM-Sensogramm der Beladung von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOF (schwarz) und  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF (rot) mit Ferrocen aus n-Hexan.

Dabei ist eine Zunahme der Massendichte mit einer abschließenden Sättigung zu erkennen, was für eine stattgefundene Beladung beider SURMOFs mit Ferrocen spricht. Die maximale Massendichte wird beim  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOF nach ca. 15 Stunden und beim  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF nach ca. 17 Stunden erreicht. Dieser zeitliche Unterschied wurde schon bei der Beladung beider SURMOFs mit Ferrocen aus der Gasphase beobachtet und beruht auf den unterschiedlichen Porengrößen beider MOFs. Insgesamt dauert die Beladung aus der Flüssigphase deutlich länger als die Beladung aus der Gasphase (für  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOF 1 Std. vs. 15 Std. und für  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF 10 Std. vs. 17 Std.). Der Unterschied beruht auf die deutlich höheren Konzentration an

Ferrocen in der Lösung (1 mM in der Flüssigphase *vs.* ca.  $10^{-7}$  M in der Gasphase). Zwischen beiden SURMOF-Systeme ist ein deutlicher Unterschied der maximalen Beladungsmengen festzustellen. Diese beträgt beim  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  SURMOF 140 ng/cm<sup>2</sup> und ist somit fast zweimal höher als beim  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOF, wo sie bei 88 ng/cm<sup>2</sup> liegt. Dies zeigt, dass bei der Beladung von  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  SURMOF deutlich mehr Ferrocen-Moleküle eingelagert werden. Wird mit Hilfe der molaren Masse von Ferrocen und der Avogadro-Konstante aus den Daten die Anzahl der eingelagerten Molekülen berechnet und werden die Parameter der MOF-Einheitszelle dazugezogen, lässt sich die Anzahl der eingelagerten Molekülen pro Einheitszelle bestimmen. Diese ist 0,13 beim  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  SURMOF und 0,08 beim  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOF. Die Ursache unterschiedlichen Beladungszahlen ist die Unterschiede in der Porengröße beider MOFs; dieser Punkt wurde im vorherigen Abschnitten ausführlich diskutiert. Durch das Anfitzen der QCM-Kurven mit der Gleichung 2.14 lässt sich die Diffusionskoeffizient der Beladung bestimmen, der für  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  SURMOF  $1,3 \cdot 10^{-19}$  m<sup>2</sup>/s und für  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  SURMOF  $1,05 \cdot 10^{-19}$  m<sup>2</sup>/s beträgt. Die Koeffizienten beider Systeme unterscheiden sich minimal von einander und liegen in der gleichen Größenordnung wie die andere Ergebnisse der Beladung von SURMOF aus der Literatur [203].

#### 6.3.3 Zusammenfassung und Vergleich der Beladungseigenschaften beider MOFs

Im Rahmen des Projekts wurde die Beladung von  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  und  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  MOF sowohl in Pulverform als auch in Form eines dünnen Filmes mit Ferrocen aus der Gasphase untersucht. Außerdem wurde die Beladung mit Ferrocen von beiden SURMOFs aus der Flüssigphase durchgeführt und charakterisiert. Tabelle 6.1 fasst die wichtigsten Ergebnisse des Projekts zusammen.

Als erstes ist eine deutlich unterschiedliche Beladungszeit bei Pulverproben und SURMOF festzustellen, was für beide MOF-Systeme zutrifft. Dies liegt in erste Linie an der unterschiedlichen Menge des beladenden Materials (100 mg bei Pulver *vs.* wenige  $\mu$ g bei SURMOF). Bei den SURMOF-Proben dauert die Beladung aus der Flüssigphase länger als diejenige aus der Gasphase. Dafür ist eine unterschiedliche Konzentration des Ferrocens (1 mM in der Flüssigphase *vs.* ca.  $10^{-7}$  M in der Gasphase) verantwortlich. Die Beladungszeit von  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  SURMOF aus der Gasphase (1 Stunde) ist im Vergleich zu den anderen Systemen deutlich kürzer. Der Grund für die Beobachtung ist noch ungeklärt. Insgesamt ist die Beladungszeit von  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  sowohl in Pulverform als auch für SURMOF deutlich kürzer als bei  $[Cu_2(bdc)_2dabco]$  MOF. Dies liegt sowohl an den kleineren Poren von  $[Cu_2(ndc)_2dabco]$  MOF als auch an deren schwererer Zugänglichkeit aufgrund der Rotation des ndc-Linkers.

**Tabelle 6.1:** Zusammenfassung der Ergebnissen der Beladung von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  und  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  Pulver und SURMOF mit Ferrocen aus Gas- und Flüssigphase.

		$[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$		$[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$	
		Gasphase	Flüssigphase	Gasphase	Flüssigphase
$t^1$ [Std.]	Pulver	24	-	72	-
	SURMOF	1	15	10	17
$N^2$	Pulver	1,3	-	0,51	-
	SURMOF	0,09	0,13	0,06	0,08
$D^3$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] ( $\cdot 10^{-19}$ )	SURMOF	5,8	1,3	5,6	1,05

Die Anzahl der eingelagerten Moleküle pro Einheitszelle der jeweiligen MOF-Pulver und der SURMOFs unterscheidet sich stark von einander, wobei bei den beiden Pulver durchschnittlich mehr Moleküle eingelagert werden. Dies wird wahrscheinlich durch eine höheren Anzahl der zu Verfügung stehenden Porenöffnungen bei MOF-Pulver verursacht, wobei die eindeutige Ursache noch nicht aufgeklärt ist. Insgesamt zeigen die Daten eine fast zweifach höhere Anzahl der eingelagerten Ferrocen-Molekülen pro Einheitszelle für  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  MOF, was durch die unterschiedliche Porengröße beider MOFs zu erklären ist. Außerdem werden aus der Flüssigphase fast doppelt so viele Ferrocen-Moleküle in den Poren von beiden MOFs eingelagert, was auf die Konzentrationsunterschiede von Ferrocen in Gas- bzw. Flüssigphase zurückzuführen ist. Die Diffusionskoeffizienten der Beladung der beiden SURMOFs liegen in der gleicher Größenordnung, wie bei der Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Ferrocen. Dabei führt die kürzere Beladungszeit aus der Gasphase zur höheren Diffusionskoeffizienten, was bei beiden SURMOF-Systemen festzustellen ist. Die Koeffizienten für  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOF sind insgesamt höher als für  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF und zeigen somit, dass die Diffusion in  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOF schneller abläuft.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Beladung von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  und  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  in Pulverform und als SURMOF mit Ferrocen aus der Gas- und Flüssigphase möglich ist. Die größeren Poren und deren vergleichbar leichtere Zugänglichkeit beim  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  äußern sich in den Beladungszahlen (kürzere Beladungszeit, höhere Anzahl der eingelagerten Moleküle, höherer Diffusionskoeffizient), was bei der Beladung aus der Gas- und Flüssigphase zu beobachten ist.

<sup>1</sup>Zeit bis zur maximalen Beladung

<sup>2</sup>Anzahl der Moleküle pro Einheitszelle

<sup>3</sup>Diffusivität



## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) stellen eine neue Klasse poröser Materialien dar, die aufgrund ihrer Eigenschaften eine viel versprechende Perspektive in den unterschiedlichsten Anwendungsbereichen bieten. Eine Verankerung von MOFs auf unterschiedlichsten Oberflächen erweitert deren Anwendungspotential und wird intensiv erforscht. Der Fokus dieser Doktorarbeit liegt auf der Entwicklung und Optimierung der Präparationsparameter für die Verankerung der MOF-Filme auf der Oberfläche, sowie auf die Untersuchung der Eigenschaften der verankerten MOF-Filme. Als Modellsysteme wurden HKUST-1 MOF sowie zwei MOFs der *layer-pillar* Klasse ( $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  und  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$ ) ausgesucht. Eine mit einem SAM-terminierte Goldoberfläche stellte dabei aufgrund der einfachen Funktionalisierung der Oberfläche sowie aufgrund der vergleichsweise niedrigeren Rauigkeit eine ideale Unterlage zur Verankerung von MOF-Filmen dar. Das Wachstum der Filme erfolgte hierbei nach der LPE-Methode, wobei die Oberfläche abwechselnd in die Metall-Precursor- bzw. Linker-Lösung eingetaucht wurde. Die so hergestellten MOF-Filme werden SURMOF genannt und sind quasimonokristallin. Die SAM-Moleküle stehen als Verankerungspunkte zur Verfügung und delegieren gleichzeitig die Wachstumsorientierung von SURMOFs. In der Doktorarbeit kamen COOH-, OH- und Pyridin-terminierte SAMs zum Einsatz, wodurch unterschiedlichst orientiertes Wachstum von SURMOFs erreicht wurde. Die Optimierung der Parameter der LPE-Methode stellt der Schwerpunkt des ersten Teils der Doktorarbeit dar, während der zweite Teil sich der Untersuchung der Eigenschaften der verankerten MOFs, speziell Wasserstabilität und Beladungsverhalten, widmet.

Im ersten Teil des Kapitels 4 wurden die Präparationsparameter des Wachstums von HKUST-1 SURMOF auf der COOH- und der OH-terminierten Goldoberfläche optimiert. Durch die Variation der Parameter (Konzentration der Lösungen, Eintauchzeit des Substrats und Temperatur) wurde dabei festgestellt, dass die Temperatur den größten Einfluss auf das Wachstum von SURMOF nimmt. Die bei 50°C hergestellte Filme wiesen eine vergleichbare und reproduzierbare Kristallinität und Schichtdicke auf. Aus den QCM-Ergebnissen ging dabei hervor, dass sich die Wachstumsrate durch die Temperaturerhöhung fast verdoppelte, so dass bei 50°C zwei Einheitszellen von MOF pro Aufbauzyklus verankert wurden. Verantwortlich dafür war die Einlagerung von Aufbaukomponenten in den Poren von MOF und die größere Packungsdichte von  $\text{CuAc}_2$  beim Auf-

bau des ersten SURMOF-Schichtes. Im zweiten Teil von Kapitel 4 wurden Verankerung und Wachstum von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  MOF nach der LPE-Methode auf der Pyridin-terminierten Goldoberfläche untersucht. Die schichtweise Behandlung der Oberfläche mit dem Metall-Precursor und mit der 1:1 Mischung von ndc und dabco führte zur erfolgreichen Verankerung und zum stufenweisen Wachstum von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOF auf der Oberfläche. Der SURMOF zeigte dabei eine [100]-Orientierung, was für die Pyridin-terminierten SAM zu erwarten war. Die Verankerung von weiteren MOF-Filmen nach der LPE-Methode soll in den zukünftigen Arbeiten durchgeführt werden.

In Kapitel 5 wurde die Wasserstabilität von MOFs und SURMOFs untersucht. Es wurde festgestellt, dass HKUST-1 SURMOF nicht wasserstabil war und eine 30-minütige Behandlung vom SURMOF mit reinem Wasser zum Abbau des MOF-Filmes führte. Indem man den HKUST-1 SURMOF prozentuell unterschiedlichen Wasser-Ethanol Gemischen aussetzte, ließ sich der Abbauprozess aufklären. Der Prozess setzte erst bei einer 70%-tigen Mischung ein und verlief dabei über mehrere Phasen (Auflösen der äußeren Oberfläche des SURMOFs, Aufquellen des MOF-Filmes durch Diffundieren von Wasser ins Innere von MOF, Zusammenbruch des Filmes). Im Gegensatz zu HKUST-1 wies  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOF eine bessere Wasserstabilität auf, wurde aber trotzdem durch Wasser von der Oberfläche entfernt. Dabei wurde gezeigt, dass der  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  SURMOF homogen von der Oberfläche abgetragen wurde, wobei dies erst bei der Behandlung mit reinem Wasser geschah. Die Pulver beider MOFs wiesen eine mäßige Wasserstabilität auf, wobei die mehrtägige Behandlung beider Pulver mit reinem Wasser zur Änderung der Kristallstruktur führte.

Der Schwerpunkt von Kapitel 6 liegt an der Untersuchung der Beladungseigenschaften von HKUST-1,  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  und  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  SURMOFs. Als Beladungsmoleküle wurden dabei solche ausgesucht, die von ihrer Molekülgröße her in den Poren von MOFs passten und mit denen sich die Eigenschaften von SURMOF gezielt verändern ließen. So wurde die Beladung mit Ferrocen (Änderung der elektrochemischen Eigenschaften) und Farbstoffmolekülen wie  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  und Rhodamin B (Änderung der photoaktiven Eigenschaften) durchgeführt. Die Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Ferrocen aus der Flüssigphase war erfolgreich, wobei die Einlagerung von einem Ferrocen-Molekül in die große Pore von MOF mit dem Diffusionskoeffizient von  $6 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  festgestellt wurde. Das Experiment zeigte außerdem, dass die Beladung nur aus Hexan und nicht aus Ethanol stattfand. Der Grund dafür liegt an den unterschiedlichen Affinitäten von Ferrocen zu den Lösungsmitteln im Vergleich zur Porenumgebung von MOF, was die Wichtigkeit der Lösungsmittelwahl für die Beladungsprozesse deutlich macht. Die elektrochemischen Eigenschaften des mit Ferrocen beladenen SURMOFs wurden mit Hilfe von Cyclovoltammogramme mit unbeladenen SURMOFs verglichen. Die Beladung von HKUST-1 SURMOF führte dabei zu einem drastischen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit des Systems im Vergleich zum unbeladenen SURMOF. Dies beruhte auf den hoch-

---

geordnet eingelagerten Ferrocen-Molekülen im SURMOF, die dabei als Redox-Vermittler wirkten. Bei der zweiten Untersuchungsreihe wurde die Beladung von HKUST-1 MOF (Pulver und dünner Film) mit  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  aus der Flüssigphase durchgeführt. Es fand keine Beladung von MOF-Pulver statt, was an der Oberflächenbarriere lag. Die Beladung von HKUST-1 SURMOF war hingegen erfolgreich. Dabei wurden ca. 30% der MOF-Poren mit  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$ -Molekülen belegt und der Diffusionskoeffizient betrug dabei  $1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Der beladene HKUST-1 SURMOF zeigte dabei rote Lumineszenz, wobei der ein im Vergleich zu reinem Europium-Komplex deutlich effizientere Energietransfer zwischen MOF und  $\text{Eu}^{3+}$  stattfand. Damit fingierte der SURMOF als eine Antenne, die einfallendes Licht in elektrische Anregung konvertiert. In der abschließenden Untersuchung von HKUST-1 SURMOF wurde die Beladung sowohl aus der Flüssigphase als auch in-situ mit Rhodamin B durchgeführt. Beide Beladungen waren erfolgreich, wobei bei der Beladung aus der Flüssigphase eine Fluoreszenz von SURMOF beobachtet wurde. Bei der in-situ Beladung war dies nicht der Fall, was an zu geringeren Menge der eingelagerten Rhodamin B Moleküle lag.

Im zweiten Teil von Kapitel 6 wurde die Beladung von  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$  und  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  (Pulver und dünner Film) untersucht. Die Beladungen aus sowohl der Gas- als auch der Flüssigphase war bei beiden MOFs erfolgreich, wobei sich in den Beladungszahlen (Beladungszeit, Anzahl der eingelagerten Molekülen, Diffusionskoeffizient) die Unterschiede in den Porengrößen beider MOFs widerspiegelten. Die im Vergleich kleineren Poren von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  MOF beruhen dabei auf die Größe des ndc-Linkers und auf dessen freier Rotation. Dadurch war die Beladung von  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$  MOF deutlich langsamer, wobei um 1/2 weniger Ferrocen-Moleküle eingelagert wurden.



# Literaturverzeichnis

- [1] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, und T. Siemieniewska, Reporting Physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry* **57**, 603 (1985).
- [2] H. Marsh, *Introduction to Carbon Science*, Butterworth, 1989.
- [3] C. Baerlocher, W. Meier, und D. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [4] O. M. Yaghi, G. Li, und H. Li, Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework, *Nature* **378**, 703 (1995).
- [5] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O’Keeffe, und O. M. Yaghi, Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews* **38**, 1257 (2009).
- [6] J. Rowsell und O. M. Yaghi, Metal-organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials* **73**, 3 (2004).
- [7] S. Kitagawa, R. Kitaura, und S. Noro, Functional porous coordination polymers, *Angewandte Chemie, International Edition* **43**, 2334 (2004).
- [8] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, und J. Veciana, Magnetic nanoporous coordination polymers, *Journal of Materials Chemistry* **14**, 2713 (2004).
- [9] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, und O. M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Science* **402**, 276 (1999).
- [10] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, und J. Kim, Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature* **423**, 705 (2003).
- [11] S. Horike, S. Shimomura, und S. Kitagawa, Soft porous crystals, *Nature Chemistry* **1**, 695 (2009).

- [12] A. M. Spokoyny, D. Kim, A. Sumrein, und C. A. Mirkin, Infinite coordination polymer nano- and microparticle structure, *Chemical Society Reviews* **38**, 1218 (2009).
- [13] S. Kaskel, F. Schuth, und M. Stocker, Metal-organic open frameworks, *Microporous and Mesoporous Materials* **73**, 1 (2004).
- [14] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, und R. J. T. Houk, Luminescent metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews* **38**, 1330 (2009).
- [15] M. O’Keeffe, Design of MOFs and intellectual content in reticular chemistry: a personal view, *Chemical Society Reviews* **38**, 1215 (2009).
- [16] Z. Yin, Y. Zhou, M. H. Zeng, und M. Kurmoo, The concept of mixed organic ligands in metal-organic frameworks: design, tuning and function, *Dalton Transactions* **12**, 5258 (2015).
- [17] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, und O. M. Yaghi, The chemistry and applications of metal-organic framework, *Science* **341**, 974 (2013).
- [18] L. Hailian, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, und O. M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature* **402**, 276 (1999).
- [19] N. Stock und S. Biswas, Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites, *Chemical Reviews* **112**, 933 (2012).
- [20] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arnds, und J. Pastre, Metal-organic frameworks - prospective intellectual applications, *Journal of Materials Chemistry* **16**, 626 (2006).
- [21] D. J. Collins und H. C. Zhou, Hydrogen storage in metal-organic frameworks, *Journal of Materials Chemistry* **17**, 3154 (2007).
- [22] L. J. Murray, M. Dinca, und J. Long, Hydrogen storage in metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews* **38**, 1294 (2009).
- [23] J. Rowsell und O. M. Yaghi, Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks, *Angewandte Chemie, International Edition* **44**, 4670 (2005).
- [24] L. Hamon, C. Serre, T. Devic, T. Loiseau, F. Millange, G. Férey, und G. D. Weireld, Comparative study of hydrogen sulfide adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) metal-organic frameworks at room temperature, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 8775 (2009).

- [25] C. Petit und T. J. Bandoz, Enhanced adsorption of ammonia on metal-organic framework/graphite oxide composites: analysis of surface interactions, *Advanced Functional Materials* **20**, 111 (2010).
- [26] Z. Zhang, S. Xiang, und B. Chen, Microporous metal-organic frameworks for acetylen storage and applications, *CrystEngComm* **13**, 5983 (2011).
- [27] R. Kuppler, D. J. Timmons, Q. R. Fang, J. R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, und H. C. Zhou, Potential applications of metal-organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews* **253**, 3042 (2009).
- [28] J. R. Li, R. J. Kuppler, und H. C. Zhou, Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews* **38**, 1477 (2009).
- [29] J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, und J. T. Hupp, Metal-organic frameworks materials as catalyst, *Chemical Society Reviews* **38**, 1450 (2009).
- [30] L. Ma, C. Abney, und W. Lin, Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews* **38**, 2248 (2009).
- [31] C. Serre, P. Horcajada, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, und G. Férey, Flexible porous metal-organic frameworks for a controlled drug delivery, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 6774 (2008).
- [32] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J. S. Chang, Y. Q. Hwang, V. Marsaud, P. N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, und R. Gref, Porous metal-organic framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging, *Nature Materials* **9**, 172 (2010).
- [33] A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur, und C. Serre, BioMOFs: Metal-organic frameworks for biological and medical applications, *Angewandte Chemie, International Edition* **49**, 6260 (2010).
- [34] A. Betard und R. A. Fischer, Metal-organic framework thin film: from fundamentals to applications, *Chemical Reviews* **112**, 1055 (2012).
- [35] S. Hermes, R. Schroder, C. Chelmoski, C. Wöll, und R. A. Fischer, Selective nucleation and growth of metal-organic open framework thin film on patterned COOH/CF<sub>3</sub>-terminated self-assembled monolayers on Au(111), *Journal of the American Chemical Society* **127**, 13744 (2005).

- [36] M. D. Allendorf, R. J. T. Houk, L. Andruszkiewicz, A. A. Talin, J. Pikarsky, A. Choudhury, K. A. Gall, und P. J. Hesketh, Stress-induced chemical detection using flexible metal-organic frameworks, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 14404 (2008).
- [37] D. Bradshaw, A. Garai, und J. Huo, Metal-organic framework growth at functional interfaces: thin films and composites for diverse applications, *Chemical Society Reviews* **41**, 2344 (2012).
- [38] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, und G. M. Whitesides, Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, *Chemical Reviews* **105**, 1103 (2005).
- [39] A. Ulman, Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chemical Reviews* **96**, 1533 (1996).
- [40] F. Schreiber, Structure and growth of self-assembled monolayers, *Progress in Surface Science* **65**, 151 (2000).
- [41] H. J. Himmel und C. Wöll, Preparation of thin organic films, *Chemie in Unserer Zeit* **32**, 294 (1998).
- [42] J. J. Gooding, F. Mearns, W. R. Yang, und J. Q. Liu, Self-assembled monolayers into the 21(s) century: Recent advances and applications, *Electroanalysis* **15**, 81 (2003).
- [43] M. Kind und C. Wöll, Thin films - custom-made organic surface, *Chemie in Unserer Zeit* **42**, 128 (2008).
- [44] R. Arnold, W. Azzam, A. Terfort, und C. Wöll, Preparation, modification, and crystallinity of aliphatic and aromatic carboxylic acid terminated self-assembled monolayers, *Langmuir* **18**, 3980 (2002).
- [45] M. Kind und C. Wöll, Organic surfaces exposed by self-assembled organothiol monolayers: preparation, characterization, and applications, *Progress in Surface Science* **84**, 230 (2009).
- [46] J. Liu, *Self-assembled monolayers of functional group-terminated molecules on Au*, Doktorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2010.
- [47] A. Betard, *Growth and chemistry of metal-organic framework thin films: toward functional coating*, Doktorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2011.
- [48] D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll, und R. A. Fischer, Thin films of metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews* **38**, 1418 (2009).

- [49] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, und C. Wöll, MOF thin films: existing and future applications, *Chemical Society Reviews* **40**, 1081 (2011).
- [50] D. Zacher, R. Schmid, C. Wöll, und R. A. Fischer, Surface chemistry of metal-organic frameworks at the liquid-solid interfaces, *Angewandte Chemie, International Edition* **50**, 176 (2011).
- [51] D. Zacher, A. Baunemann, S. Hermes, und R. A. Fischer, Deposition of microcrystalline  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$  and  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$  at alumina and silica surfaces modified with patterned self-assembled organic monolayers: evidence of surface selective and oriented growth, *Journal of Materials Chemistry* **17**, 2785 (2007).
- [52] H. Guo, G. Zhu, I. J. Hewitt, und S. Qiu, “Twin copper source“ growth of metal-organic framework membrane:  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  with high permeability and selectivity for recycling  $\text{H}_2$ , *Journal of the American Chemical Society* **131**, 1646 (2009).
- [53] S. Aguado, J. Caniveta, und D. Farrussenga, Facile shaping of an imidazolate-based MOF on ceramic beads for adsorption and catalytic applications, *Chemical Communications* **46**, 7999 (2010).
- [54] Y. Yoo und H. K. Jeong, Rapid fabrication of metal-organic framework thin films using microwave-induced thermal deposition, *Chemical Communications* **21**, 2441 (2008).
- [55] M. Kubo, W. Chaikittisilp, und T. Okubo, Oriented films of porous coordination polymer prepared by repeated in situ crystalization, *Chemistry of Materials* **20**, 2887 (2008).
- [56] P. Falcaro, A. J. Hill, K. M. Nairn, J. Jasieniak, J. I. Mardel, T. J. Bastow, S. C. Mayo, M. Gimona, D. Gomez, H. J. Whitfield, A. R. Ricco, A. P. Patelli, B. Marmiroli, H. Amenitsch, T. Colson, L. Villanova, und D. Buso, A new method to position and functionalize metal-organic framework crystals, *Nature Communications* **2**, 237 (2011).
- [57] X. Zou, G. Zhu, F. Zhang, M. Guoa, und S. Qiu, Facile fabrication of metal-organic framework films promoted by colloidal seeds on various substrates, *CrystEngComm* **12**, 352 (2010).
- [58] J. Gascon, S. Aguado, und F. Kapteijn, Manufacture of dense coatings of  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (HKUST-1) on  $\alpha$ -alumina, *Microporous and Mesoporous Materials* **113**, 132 (2008).
- [59] U. Müller, (BASF, AG) WO/2005/049892, 2005.

- [60] A. Schödel, C. Scherb, und T. Bein, Oriented nanoscale films of metal-organic frameworks by room-temperature gel layer synthesis, *Angewandte Chemie, International Edition* **22**, 1685 (2010).
- [61] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, und C. Wöll, Step-by-step route for the synthesis of metal-organic frameworks, *Journal of the American Chemical Society* **129**, 15118 (2007).
- [62] O. Shekhah, H. Wang, T. Strunkus, P. Cyganik, D. Zacher, R. A. Fischer, und C. Wöll, Layer-by-layer growth of oriented metal organic polymers on a functionalized organic surface, *Langmuir* **23**, 7440 (2007).
- [63] O. Shekhah, N. Roques, V. Mugnaini, C. Munuera, C. Ocal, J. Veciana, und C. Wöll, Grafting of monocarboxylic substituted polychlorophenylmethyl radicals onto a COOH-functionalized self-assembled monolayer through copper (II) metal ions, *Langmuir* **24**, 6640 (2008).
- [64] O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, B. Schüpbach, A. Terfort, D. Zacher, R. A. Fischer, und C. Wöll, Controlling interpenetration in metal-organic frameworks by liquid-phase epitaxy, *Nature Materials* **8**, 481 (2009).
- [65] O. Shekhah, H. Wang, D. Zacher, R. A. Fischer, und C. Wöll, Growth mechanism of metal-organic frameworks: Insights into the nucleation by employing a step-by-step Route, *Angewandte Chemie, International Edition* **48**, 5038 (2009).
- [66] C. Munuera, O. Shekhah, H. Wang, C. Wöll, und C. Ocal, The controlled growth of oriented metal-organic frameworks on functionalized surfaces as followed by scanning force microscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 7257 (2008).
- [67] H. K. Arslan, *Wachstum von dünnen metall-organischen Gerüstverbindungen auf funktionalisierten Goldoberflächen*, Doktorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2012.
- [68] O. Shekhah, K. Hirai, H. Wang, H. Uehara, M. Kondo, S. Diring, D. Zacher, R. A. Fischer, O. Sakata, S. Kitagawa, S. Furukawa, und C. Wöll, MOF-on-MOF hetero-epitaxy: perfectly oriented  $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$  grown on  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$  thin films, *Dalton Transactions* **40**, 4954 (2011).
- [69] K. Yusenko, M. Meilikhov, D. Zacher, F. Wieland, C. Sternemann, X. Stammer, T. Ladnorg, C. Wöll, und R. A. Fischer, Step-by-step growth of highly oriented and continuous seeding layers of  $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]$  on bare oxide and nitride substrates, *CrystEngComm* **12**, 2086 (2010).

- [70] D. Zacher, K. Yusenko, A. Bétard, S. Henke, M. Molon, T. Ladnorg, O. Shekhah, B. Schüpbach, T. de los Arcos, M. Krasnopolski, M. Meilikhov, J. Winter, T. Terfort, C. Wöll, und R. A. Fischer, Liquid-phase epitaxy of multicomponent layer-based porous coordination polymer thin films of  $[M(L)(P)_{0.5}]$  type: importance of deposition sequence on the oriented growth, *Chemistry a European Journal* **17**, 1448 (2011).
- [71] C. Steinem und A. Jahnshoff, *Piezoelectric Sensor*, Springer, Berlin Heidelberg, 2007.
- [72] D. Ballantine, R. White, S. Martin, A. Ricco, E. Zellers, G. Fray, und H. Wohltjen, *Acoustic wave sensor: theory, design and physico-chemical application*, Academic Press, San Diego, 1997.
- [73] O. Zybaylo, IR-Untersuchungen von MOFs Beladung mit metall-organischem Precursor, Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2008.
- [74] G. Sauerbrey, Verwendung von Schwinquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Zeitschrift für Physik* **155**, 206–222 (1959).
- [75] O. Zybaylo, O. Shekhah, H. Wang, M. Tafipolsky, R. Schmid, D. Johannsmann, und C. Wöll, A novel method to measure diffusion coefficients in porous metal-organic frameworks, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 8092–8097 (2010).
- [76] W. Kleber, H. Bautsch, J. Bohm, und D. Klimm, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik GmbH, Berlin, 1998.
- [77] I. K. Robinson und D. J. Tweet, Surface X-Ray-Diffraction, *Reports on Progress in Physics* **55**, 559 (1992).
- [78] S. Steeb, G. Hildebrandt, R. Lehnert, F. Meier, B. Scholtes, und B. Schuon, *Röntgen- und Elektronenbeugung*, Expert Verlag, Sindelfingen, 1982.
- [79] L. Azaroff, R. Kaplow, N. Kato, R. J. Weiss, A. Wilson, und R. Young, *X-ray diffraction*, McGraw-Hill, New York, 1974.
- [80] H. Gränzler und H.-U. Gremlich, *IR-Spectroscopy: An Introduction*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002.
- [81] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, New York, 2004.
- [82] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*, VHC Verlag, Weinheim, 1995.
- [83] J. Böckler, *Spektroskopie*, Vogel Verlag, Würzburg, 1997.

- [84] X. Stammer, *Oberflächenmodifizierung und -funktionalisierung von selbst-assemblierten Monolagen und metall-organischen Gerüstverbindungen und die spektroskopische Charakterisierung*, Doktorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2011.
- [85] R. Clark und R. Hester, *Spectroscopy of Surface*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1988.
- [86] J. Yates und T. Maday, *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surface*, Plenum Press, New York, 1987.
- [87] H. Bubert und H. Jenett, *Surface and Thin Film Analysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
- [88] R. Schasfoort und A. Tudos, *Handbook of Surface Plasmon Resonance*, RSC Publishing, Cambridge, 2008.
- [89] O. Wolfbeis und J. Homola, *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*, Springer, Heidelberg, 2006.
- [90] C. Wagner, W. Riggs, L. Davis, J. Moulder, und G. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Eden Prairie, 1992.
- [91] U. Kubitscheck, *Fluorescence Microscopy: From Principles to Biological Application*, Wiley-Blackwell, Weinheim, 2013.
- [92] R. Arnold, *Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen*, Doktorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2007.
- [93] H. Wang, *Facile route for synthesis and controlled growth of SURMOFs on functionalized organic surfaces*, Doktorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2010.
- [94] D. Tranchemontagne, J. Hunt, und O. M. Yaghi, Room temperature synthesis of meta-organic framework: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0, *Tetrahedron* **64**, 8553 (2008).
- [95] D. N. Dybtsev, H. Chun, und K. Kim, Rigid and flexible: A highly porous metal-organic framework with unusual guest-dependent dynamic behavior, *Angewandte Chemie, International Edition* **43(38)**, 5033 (2004).
- [96] P. Falcaro, R. Ricco, C. M. Doherty, K. Liang, A. J. Hill, und M. J. Styles, MOF positioning technology and device fabrication, *Chemical Society Reviews* **43**, 5513 (2014).

- [97] M. Tu, S. Wannapaiboon, und R. A. Fischer, Liquid phase stepwise growth of surface mounted metal-organic frameworks for exploratory research and development of applications, *Inorganic Chemistry Frontiers* **1**, 442 (2014).
- [98] M. Tu und R. A. Fischer, Heteroepitaxial growth of surface mounted metal-organic framework thin film with hybrid adsorption functionality, *Journal of Materials Chemistry* **2**, 2018 (2014).
- [99] L. Bo, M. Tu, D. Zacher, und R. A. Fischer, Multi variant surface mounted metal-organic frameworks, *Advanced Functional Materials* **23**, 3790 (2013).
- [100] H. Gliemann und C. Wöll, Epitaxially grown metal-organic frameworks, *Materials Today* **15**, 110 (2012).
- [101] D. Zacher, R. Schmid, C. Wöll, und R. A. Fischer, Surface chemistry of metal-organic frameworks at liquid-solid interfaces, *Angewandte Chemie, International Edition* **50**, 176 (2011).
- [102] Z. Y. Yeo, S. P. Chai, P. W. Zhu, und A. R. Mohamed, An overview: synthesis of thinfilms/membranes of metal-organic frameworks and gas separation performances, *RSC Advances* **97**, 54322 (2014).
- [103] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, und I. D. Williams, A chemically functionalizable nanoporous material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , *Science* **283**, 1148 (1999).
- [104] C. Prestino, L. Regli, J. G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina, P. Solari, K. O. Kongshaug, und S. Bordiga, Local structure of framework Cu(II) in HKUST-1 metal-organic framework: spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates, *Chemistry of Materials* **18**, 1337 (2006).
- [105] A. Vishnyakov, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, M. Bülow, und Q. M. Wang, Nanopore structure and sorption properties of Cu-BTC metal-organic framework, *Nano Letters* **3**, 713 (2003).
- [106] K. Schlichte, T. Kratzke, und S. Kaskel, Improved synthesis thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound  $\text{Cu}_3(\text{BTC})(2)$ , *Microporous and Mesoporous Materials* **73**, 81 (2004).
- [107] F. Gul-E-Noor, B. Jee, A. Poppl, M. Hartmann, D. Himsl, und M. Bertmer, Effects of varying water adsorption on a  $\text{Cu}_3(\text{BTC})(2)$  metal-organic framework (MOF) as studied by H-1 and C-13 solid-state NMR spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 7783 (2011).

- [108] P. Krawiec, M. Kramer, M. Sabo, R. Kunschke, H. Frode, und S. Kaskel, Improved hydrogen storage in the metal-organic framework Cu-3(BTC)(2), *Advanced Engineering Materials* **8**, 293 (2006).
- [109] V. Staviala, J. Volponi, A. M. Katzenmeyer, M. C. Dixon, und M. D. Allendorf, Kinetics and mechanism of metal-organic framework thin film growth: systematic investigation of HKUST-1 deposition on QCM electrodes, *Chemical Science* **3**, 1531 (2012).
- [110] J. Liu, O. Shekhah, X. Stammer, H. K. Arslan, B. Liu, B. Schüpbach, A. Terfort, und C. Wöll, Deposition of metal-organic frameworks by liquid-phase epitaxy: the influence of substrate functional group density on film orientation, *Materials* **5**, 1581 (2012).
- [111] H. Chun, D. Dybtsev, H. Kim, und K. Kim, Synthesis, X-ray crystal structure, and gas sorption properties of pillared square grid nets based on paddle-wheel motifs: implications for hydrogen storage in porous materials, *Chemistry a European Journal* **11**, 3521 (2005).
- [112] K. Seki und W. Mori, Syntheses and characterization of microporous coordination polymers with open frameworks, *Journal of Physical Chemistry* **106**, 1380 (2002).
- [113] J. Liu, J. Y. Lee, L. Pan, R. T. Obermyer, S. Simizu, B. Zande, J. Li, S. G. Sankar, und J. K. Johnson, Adsorption and diffusion of hydrogen in a new metal-organic material: [Zn(bdc)(ted)<sub>0,5</sub>], *Journal of Physical Chemistry* **112**, 2911 (2008).
- [114] K. Uemura, Y. Komagawa, Y. Yamasaki, und H. Kita, Characterization of organic solvents adsorption/desorption on hydrophobic porous coordination polymers and their micro-crystals aggregation on mullite support, *Desalination* **234**, 1 (2008).
- [115] M. Kondo, Y. Takashima, J. Seo, S. Kitagawa, und S. Furukawa, Control over the nucleation process determines the framework topology of porous coordination polymers, *CrystEngComm* **12**, 2350 (2010).
- [116] N. Phan und T. T. Nguyen, A metal-organic framework Cu<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>dabco as an efficient and reusable catalyst for ullmann-typ N-Arylation of Imidazoles, *Catalysis Letters* **144**, 1877 (2014).
- [117] S. Ma und H. C. Zhou, Gas storage in porous metal-organic frameworks for clean energy applications, *Chemical Communications* **46**, 44 (2010).
- [118] T. A. Makal, J. R. Li, W. G. Lu, und H. C. Zhou, Methane storage in advanced porous materials, *Chemical Society Reviews* **41**, 7761 (2012).

- [119] S. L. Li und Q. Xu, Metal-organic frameworks as platforms for clean energy, *Energy & Environmental Science* **6**, 1656 (2013).
- [120] D. Ferreira, R. Magalhaes, P. Taveira, und A. Mendes, Effective adsorption equilibrium isotherms and breakthroughs of water vapor and carbon dioxide on different adsorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **50**, 10201 (2011).
- [121] N. C. Burtch, H. Jasuja, und K. S. Walton, Water stability and adsorption in metal-organic frameworks, *Chemical Reviews* **114**, 10575 (2014).
- [122] H. J. Choi, M. Dinca, A. Dailly, und J. R. Long, Hydrogen storage in water-stable metal-organic frameworks incorporating 1,3- and 1,4-benzenedipyrazolate, *Energy & Environmental Science* **3**, 117 (2010).
- [123] V. Colombo, S. Galli, H. Choi, G. D. Han, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchi, und J. R. Long, High thermal and chemical stability in pyrazolate-bridged metal-organic frameworks with exposed metal sites, *Chemical Science* **2**, 1311 (2011).
- [124] H. L. Jiang, D. Feng, T. F. Liu, J. R. Li, und H. C. Zhou, Pore surface engineering with controlled loadings of functional groups via click chemistry in highly stable metal-organic frameworks, *Journal of the American Chemical Society* **134**, 14690 (2012).
- [125] F. Jeremias, V. Lozan, S. K. Henninger, und C. Janiak, Programming MOFs for water sorption: amino-functionalized MIL-125 and UiO-66 for heat transformation and heat storage applications, *Dalton Transactions* **42**, 15967 (2013).
- [126] T. A. Makal, X. Wang, und H. C. Zhou, Tuning the moisture and thermal stability of metal-organic frameworks through incorporation of pendant hydrophobic groups, *Crystal Growth & Design* **13**, 4760 (2013).
- [127] A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri, und H. Garcia, Catalysis by metal-organic frameworks in water, *Chemical Communications* **85**, 12800 (2014).
- [128] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, und R. R. Willis, Virtual high throughput screening confirmed experimentally: porous coordination polymer hydration, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 15834 (2009).
- [129] J. G. Nguyen und S. M. Cohen, Moisture-resistant and superhydrophobic metal-organic frameworks obtained via postsynthetic modification, *Journal of the American Chemical Society* **132**, 4560 (2010).

- [130] J. Yang, A. Grzech, F. M. Mulder, and T. J. Dingemans, Methyl modified MOF-5: a water stable hydrogen storage material, *Chemical Communications* **47**, 5244 (2011).
- [131] T. Li, D. L. Chen, J. E. Sullivan, M. T. Kozlowski, J. Johnson, and N. L. Rosi, Explore the complexity of the cobalt-adeninate MOF family, Abstracts of Papers, 245th ACS National Meeting & Exposition, New Orleans, LA, United States, **4**, 1746 (2013).
- [132] K. A. Cychoz und A. J. Matzger, Water stability of microporous coordination polymers and the adsorption of pharmaceuticals from water, *Langmuir* **2**, 17198 (2010).
- [133] G. Majano, O. Martin, M. Hammes, S. Smeets, C. Baerlocher, and J. Perez-Ramirez, Solvent-mediated reconstruction of the metal-organic framework HKUST-1 (Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>), *Advanced Functional Materials* **24**, 3855 (2014).
- [134] J. B. DeCoste, G. W. Peterson, B. J. Schindler, K. L. Killops, M. A. Browe, and J. J. Mahle, The effect of water adsorption on the structure of the carboxylate containing metal-organic frameworks Cu-BTC, Mg-MOF-74, and UiO-66, *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 11922 (2013).
- [135] X. Peng, L. C. Lin, W. Sun, and B. Smit, Water adsorption in metal-organic frameworks with open-metal sites, *AIChE Journal* **61**, 677 (2015).
- [136] S. Calero und P. Gomez-Alvarez, Insights into the adsorption of water and small alcohols on the open-metal sites of Cu-BTC via molecular simulation, *Journal of Physical Chemistry* **119**, 467 (2015).
- [137] Q. M. Wang, D. M. Chen, M. Bülow, M. L. Lau, S. G. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff, und J. Semanscin, Metal-organic molecular sieve for gas separation, *Microporous and Mesoporous Materials* **55**, 217 (2002).
- [138] P. M. Schoenecker, C. G. Carson, H. Jasuja, C. J. J. Flemming, und K. S. Walton, Effect of water adsorption on retention of structure and surface area of metal-organic frameworks, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51**, 6513 (2012).
- [139] K. Tan, N. Nijem, Y. Gao, S. Zuluaga, J. Li, T. Thonhauser, und Y. J. Chabal, Water interactions in metal-organic frameworks, *CrystEngComm* **17**, 247 (2015).
- [140] H. Jasuja, Y. G. Huang, und K. S. Walton, Adjusting the stability of metal-organic frameworks under humid conditions by ligand functionalization, *Langmuir* **28**, 16874 (2012).

- [141] J. R. Li, J. Sculley, und H. C. Zhou, Metal-organic frameworks for separations, *Chemical Reviews* **112**, 869 (2012).
- [142] B. Van de Voorde, B. Bueken, J. Denayer, und D. De Vos, Adsorptive separation on metal-organic frameworks in the liquid phase, *Chemical Society Reviews* **43**, 5766 (2014).
- [143] M. Schröder, *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis*, Springer, Berlin Heidelberg, 2010.
- [144] H. Kim, D. G. Samsonenko, M. Yoon, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J. S. Chang, und K. Kim, Temperature-triggered gate opening for gas adsorption in microporous manganese formate, *Chemical Communications* **48**, 4697 (2008).
- [145] D. G. Samsonenko, H. Kim, Y. Y. Sun, G. H. Kim, H. S. Lee, und K. Kim, Microporous magnesium and manganese formates for acetylene storage and separation, *Chemistry-An Asian Journal* **2**, 484 (2007).
- [146] K. H. Li, D. H. Olsan, J. Y. Lee, W. H. Bi, K. Wu, T. Yuen, und Q. Xu, Multifunctional microporous MOFs exhibiting gas/hydrocarbon adsorption selectivity, separation capability and three-dimensional magnetic ordering, *Journal of Advanced Functional Materials* **18**, 2205 (2008).
- [147] S. Zuluaga, P. Canepa, K. Tan, Y. Chabal, und T. Thonhauser, Study of van der Waals bonding and interaction in meta-organic framework material, *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 133002 (2014).
- [148] B. L. Chen, S. Q. Ma, E. J. Hurtado, E. B. Lobkovsky, und H. C. Zhou, A triply interpenetrated microporous metal-organic framework for selective sorption of gas molecules, *Inorganic Chemistry* **46**, 8490 (2007).
- [149] S. Q. Ma, X. S. Wang, C. D. Collier, E. S. Manis, und H. C. Zhou, Ultramicroporous metal-organic framework based on 9,10-anthracenedicarboxylate for selective gas adsorption, *Inorganic Chemistry* **46**, 8499 (2007).
- [150] Z. J. Liang, M. Marshall, und A. L. Chaffee, CO<sub>2</sub> adsorption-based separation by metal-organic framework (Cu-BTC) versus zeolite (13X), *Energy Fuels* **23**, 2785 (2009).
- [151] L. Alaerts, C. E. Kirschhock, M. Maes, M. van der Veen, V. Finsy, A. Delpa, J. Martens, G. V. Baron, P. Jacobs, J. F. M. Denayer, und D. E. De Vos, Selective adsorption and separation of xylene isomers and ethylbenzene with the microporous vanadium(IV) terephthalate MIL-47, *Angewandte Chemie, International Edition* **46**, 4293 (2007).

- [152] M. Maes, M. Trekels, M. Boulhout, S. Schouteden, F. Vermoortele, L. Alaerts, D. Heurtaux, Y. K. Seo, Y. K. Hwang, J. Chang, I. Beurroies, R. Denoyel, K. Temst, A. Vantomme, P. Horcajada, C. Serre, und D. E. De Vos, Selective removal of N-heterocyclic aromatic contaminants from fuels by lewis acidic metal-organic frameworks, *Angewandte Chemie, International Edition* **50**, 4210 (2011).
- [153] L. E. Kreno, K. Leong, O. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, und J. T. Hupp, Metal-organic framework materials as chemical sensors, *Chemical Reviews* **112**, 1105 (2012).
- [154] V. Staviala, A. Talin, und M. A. Allendorf, MOF-based electronic and optoelectronic devices, *Chemical Society Reviews* **43**, 5994 (2014).
- [155] B. Liu, M. Tu, und R. A. Fischer, Metal-organic framework thin films: crystallite orientation dependent adsorption, *Angewandte Chemie, International Edition* **52**, 3402 (2013).
- [156] V. K. Peterson, P. D. Southon, G. J. Halder, D. J. Price, J. J. Bevit, und C. J. Kepert, Guest adsorption in the nanoporous metal-organic framework Cu<sub>3</sub>(1,3,5-Benzentricarboxylat): combined in situ X-ray diffraction and vapor sorption, *Chemistry of Materials* **26**, 4712 (2014).
- [157] M. Wehring, J. Gascon, D. Dubbeldam, F. Kapteijn, R. Q. Snurr, und F. Stallmach, Self-diffusion studies in CuBTC by PFG NMR and MD simulations, *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 10527 (2010).
- [158] N. Lamia, M. Jorge, M. A. Granato, F. A. A. Paz, H. Chevreau, und A. E. Rodrigues, Adsorption of propane, propylene and isobutane on a metal-organic framework: Molecular simulation and experiment, *Chemical Engineering Science* **64**, 3246 (2009).
- [159] J. R. Karra und K. S. Walton, Effect of open metal sites on adsorption of polar and nonpolar molecules in metal-organic framework Cu-BTC, *Langmuir* **24**, 8620 (2008).
- [160] A. Martin-Calvo, E. Garcia-Perez, J. M. Castillo, und S. Calero, Molecular simulations for adsorption and separation of natural gas in IRMOF-1 and Cu-BTC metal-organic frameworks, *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 7085 (2008).
- [161] T. R. C. Van Assche, T. Duerink, S. Van der Perro, G. V. Baron, und J. F. M. Denayer, Prediction of molecular separation of polar-apolar mixtures on heterogeneous metal-organic frameworks: HKUST-1, *Langmuir* **30**, 7878 (2014).

- [162] D. Peralta, G. Chaplais, A. Simon-Masseron, K. Barthelet, C. Chizallet, A. A. Quoineaud, und C. D. Pirngruber, Comparison of the behavior of metal-organic frameworks and zeolites for hydrocarbon separations, *Journal of the American Chemical Society* **134**, 8115 (2012).
- [163] A. Morozan und F. Jaouen, Metal-organic frameworks for electrochemical applications, *Energy & Environmental Science* **5**, 9269 (2012).
- [164] G. Givaja, P. Amo-Ochoa, C. J. Gomez-Garcia, und F. Zamora, Electrical conductive coordination polymers, *Chemical Society Reviews* **41**, 115 (2012).
- [165] L. MacGillivray und C. Lukehart, *Metal-organic framework materials*, Wiley, Weinheim, 2014.
- [166] K. T. Butler, H. Hendon, und A. Walsh, Electronic chemical potentials of porous metal-organic frameworks, *Journal of the American Chemical Society* **136**, 2703 (2014).
- [167] F. S. Ke, Y. S. Wu, und H. Deng, Metal-organic frameworks for lithium ion batteries and supercapacitors, *Journal of Solid State Chemistry* **223**, 109 (2015).
- [168] A. A. Talin, A. Centrone, A. C. Ford, M. E. Foster, V. Staviala, P. Haney, R. A. Kinney, V. Szalai, F. El Gabaly, H. P. Yoon, F. Leonard, und M. Allendorf, Tunable electrical conductivity in metal-organic framework thin-film devices, *Science* **343**, 66 (2014).
- [169] D. Y. Lee, D. V. Shinde, S. J. Yoon, K. N. Cho, W. Lee, N. K. Shrestha, und S. H. Han, Cu-based metal-organic frameworks for photovoltaic application, *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 16328 (2014).
- [170] C. P. Brock und Y. Fu, Rigid-body disorder models for the high-temperature phase of ferrocene, *Acta Crystallographica* **B53**, 928 (1997).
- [171] M. J. S. Monte, L. Santos, M. Fulem, J. M. S. Fonseca, und C. A. D. Sousa, New static apparatus and vapor pressure of reference materials: Naphthalene, benzoic acid, benzophenone, and ferrocene, *Journal of Chemical & Engineering Data* **51**, 757 (2006).
- [172] Q. Wei, H. W. Xu, X. H. Yu, T. Shimada, M. S. Rearick, D. D. Hickmott, Y. S. Zhao, und S. N. Luo, Shock resistance of metal-organic framework Cu-1,3,5-benzentricarboxylate with and without ferrocene inclusion, *Journal of Applied Physics* **110**, 056102 (2011).

- [173] A. Dragässer, O. Shekhah, O. Zybaylo, C. Shen, M. Buck, C. Wöll, und D. Schlätwein, Redox mediation enabled by immobilised centres in the pore of a metal-organic framework grown by liquid-phase epitaxy, *Chemical Communications* **48**, 663 (2012).
- [174] D. O. Cowan und F. Kaufmann, Organic solid state. III. Spectroscopic and electrical properties of biferrocene [Fe(II)Fe(III)] picrate, *Journal of the American Chemical Society* **92**, 6198 (1970).
- [175] L. V. Meyer, F. Schönfeld, und K. Müller-Buschbaum, Lanthanide based tuning of luminescence in MOFs and dense frameworks - from mono- and multimetal systems to sensors and films, *Chemical Communications* **50**, 8093 (2014).
- [176] M. J. Dong, M. Zhao, S. Ou, C. Zou, und C. D. Wu, A luminescent dye@MOF platform: emission fingerprint relationships of volatile organic molecules, *Angewandte Chemie, International Edition* **53**, 1575 (2014).
- [177] P. Falcaro und S. Furukawa, Doping light emitters into metal-organic frameworks, *Angewandte Chemie, International Edition* **51**, 8431 (2012).
- [178] F. M. Hinterholzinger, S. Wuttke, P. Roy, T. Preusse, A. Schaate, P. Behrens, A. Godt, und T. Bein, Highly oriented surface-growth and covalent dye labeling of mesoporous metal-organic frameworks, *Dalton Transactions* **41**, 3899 (2012).
- [179] H. Hu, B. Deibert, und J. Li, Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection, *Chemical Society Reviews* **16**, 5815 (2014).
- [180] D. Banerjee, Z. Hu, und J. Li, Luminescent metal-organic frameworks as explosive sensors, *Dalton Transactions* **28**, 10668 (2014).
- [181] M. C. So, G. P. Wiederrecht, J. E. Mondloch, J. T. Hupp, und O. Farha, Metal-organic framework materials for light-harvesting and energy transfer, *Chemical Communications* **17**, 3501 (2015).
- [182] B. Chen und G. Qian, *Metal-Organic Frameworks for Photonics Applications*, Springer, Berlin Heidelberg, 2014.
- [183] T. Devic, C. Serre, N. Audebrand, J. Marrot, und G. Férey, MIL-103, a 3-D lanthanide-based metal organic framework with large one-dimensional tunnels and a high surface area, *Journal of the American Chemical Society* **127**, 12788 (2005).
- [184] A. Lan, K. Li, H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M. Hong, und J. Li, A luminescent microporous metal-organic framework for the fast and reversible detection of high explosives, *Angewandte Chemie, International Edition* **48**, 2334 (2009).

- [185] S. Pramanik, C. Zheng, X. Zhang, T. J. Emge, and J. Li, New microporous metal-organic framework demonstrating unique selectivity for detection of high explosives and aromatic compounds, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 4153 (2011).
- [186] D. Yan, G. O. Lloyd, A. Delori, W. Jones, and X. Duan, Tuning fluorescent molecules by inclusion in a metal-organic framework: an experimental and computational study, *ChemPlusChem* **77**, 1112 (2012).
- [187] K. Gschneider und L. Eyring, *Handbook on the physics and chemistry of rare earth*, North-Holland, Amsterdam, 1988.
- [188] L. Heinke und J. Karger, Correlating surface permeability with intracrystalline diffusivity in nanoporous solids, *Physical Review Letters* **106**, 074501 (2011).
- [189] F. Hibbe, C. Chmelik, L. Heinke, S. Pramanik, J. Li, D. M. Ruthven, D. Tzoulaki, und J. Kärger, The nature of surface barriers on nanoporous solids explored by microimaging of transient guest distribution, *Journal of the American Academy of Audiology* **133**, 2804 (2011).
- [190] L. Heinke, Z. Gu, und C. Wöll, The surface barriere phenomenon at the loading of metal-organic frameworks, *Nature Communications* **5** (2014).
- [191] H. C. Streit, M. Adlung, O. Shekhah, X. Stammer, H. K. Arslan, O. Zybaylo, T. Ladnorg, H. Gliemann, M. Franzreb, C. Wöll, und C. Wickleder, Surface-anchored MOF-based photonic antennee, *ChemPhysChem* **13**, 2699 (2012).
- [192] F. Tsunomori und H. Ushiki, Pore size effect on diffusion coefficient of rhodamine B in PNIPA gel, *Physics* **258**, 171 (1999).
- [193] Q. R. Fang, G. S. Zhu, Z. Jin, Y. Y. Ji, J. W. Ye, M. Xue, H. Yang, Y. Wang, und S. L. Qui, Mesoporous metal-organic framework with rare etb topology for hydrogen storage and dye assembly, *Angewandte Chemie, International Edition* **46**, 6638 (2007).
- [194] J. Yu, Y. Cui, C. Wu, Y. Yang, Z. Wang, M. O’Keeffe, B. Chen, und G. Qian, Second-order nonlinear optical activity induced by ordered dipolar chromophores confined in the pores of an anionic metal-organic framework, *Angewandte Chemie, International Edition* **51**, 10542 (2012).
- [195] A. A. M. Farag und I. S. Yahia, Structural, adsorption and optical dispersion characteristics of rhodamine B thin films prepared by drop casting technique, *Optics Communications* **283**, 4310 (2010).

- [196] Y. Yue, A. J. Binder, R. Song, Y. Cui, J. Chen, D. K. Hensley, und S. Dai, Encapsulation of large dye molecules in hierarchically superstructured metal-organic frameworks, *Dalton Transactions* **43**, 17893 (2014).
- [197] M. Maes, S. Schouteden, K. Hirai, S. Furukawa, S. Kitagawa, und D. E. De Vos, Liquid phase separation of polyaromatics on [Cu<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>dabco], *Langmuir* **27**, 9083 (2011).
- [198] J. Y. Lee, D. H. Olsan, L. Pan, T. Emge, und J. Li, Microporous metal-organic frameworks with high gas sorption and separation capacity, *Advanced Functional Materials* **17**, 1255 (2007).
- [199] K. Uemura, Y. Ono, K. Kitagawa, und S. Kitagawa, Radical polymerization of vinyl monomers in porous coordination polymers: nanochannel size effects in reactivity, molecular weight and stereostructure, *Macromolecules* **41**, 87 (2008).
- [200] S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, S. Matsubara, M. Mizuno, K. Endo, und S. Kitagawa, Dynamic motion of building blocks in porous coordination polymers, *Angewandte Chemie, International Edition* **45**, 7226 (2006).
- [201] M. Kondo, S. Furukawa, K. Hirai, T. Tsuruoka, J. Reboul, H. Uehara, S. Diring, Y. Sakata, und S. Kitagawa, Trapping of spatial transient state during the framework transformation of porous coordination polymer, *Journal of the American Chemical Society* **136**, 4938 (2014).
- [202] R. Heck, O. Shekhah, O. Zybbylo, P. G. Weidler, F. Friedrich, R. Maul, W. Wenzel, und C. Wöll, Loading of two related metal-organic frameworks (MOFs) [Cu<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>dabco] and [Cu<sub>2</sub>(ndc)<sub>2</sub>dabco], with ferrocene, *Polymers* **3**, 1565–1574 (2011).
- [203] L. Heinke und C. Wöll, Adsorption and diffusion in thin film of nanoporous metal-organic frameworks: ferrocene in SURMOF Cu<sub>2</sub>(ndc)<sub>2</sub>(dabco), *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 9295 (2013).

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Aufbau Prinzip von isoretikularen MOF-Reihe basierend auf $Zn_4O(OAc)_6$ -SBU-Einheit (nach [6]). . . . .	3
1.2	Schematisches Modell einer selbst-organisierenden Organothiolat-Monolage und der drei Komponenten eines SAM-bildenden Moleküls. . . . .	5
1.3	Präparationsschritte von SAMs aus einer Lösung mit schematischer Darstellung des Ablaufs der Selbstordnung (nach [46]). . . . .	6
1.4	Schematische Darstellung der zwei Klassen von MOF-Filmen (nach [47]) .	7
1.5	Schematische Darstellung der LPE-Methode zur Herstellung von SURMOF (nach [67]). . . . .	9
2.1	(a) Schematische Darstellung der durch das Anlegen einer elektrischen Spannung an einer Quarzscheibe erzeugten Dickenscherdeformation; (b) AT-Schnitt durch einen Quarzkristall [73]. . . . .	12
2.2	Schematische Darstellung eines QCM-Sensors. Die weißen Pfeile stellen die Wellenausbreitung dar, während die schwarze Pfeile die Teilchenauslenkung zeigen [73]. . . . .	13
2.3	QCM-Sensogramm der Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Pyridin aus der Gasphase [75]. . . . .	16
2.4	Strahlengang bei Beugung am Kristall nach Bragg. Dabei ist $\theta$ der Einfallswinkel, $d$ der Netzebenenabstand und $2a$ der Gangunterschied. . . . .	19
2.5	(a) Definition der reellen Raumvektoren, die für die mathematische Beschreibung der XRD-Technik benötigt werden. Punkt O ist der Nullpunkt des Kristalls, Punkt A der Nullpunkt der n-ten Einheitszelle, Punkt B das j-te Atom der n-ten Einheitszelle und Punkt C ein Elektron mit j-ten Atom der n-ten Einheitszelle; (b) Definition der Einfalls- und Ausfalls-Wellenvektoren $k_i$ und $k_f$ im reziproken Raum. Die zwei Wellenvektoren besitzen die gleiche Amplitude $2\pi/\lambda$ , wobei $\lambda$ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist. $k_f - k_i$ ist der Impulstransfer $q$ (nach [77]).	20
2.6	XR-Diffraktogramm von HKUST-1 SURMOF auf einer mit einem COOH-terminierten Goldoberfläche (schwarz - simulierte Diffraktogramm, blau - <i>out-of-plane</i> Daten, rot - <i>in-plane</i> Daten) [67]. . . . .	24

2.7	XR-Diffraktogramme der Beladung des $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$ Pulvers mit Ferrocen (schwarz - vor der Beladung, rot - nach der 24-stündigen Beladung. . . . .	25
2.8	Potenzialverlauf eines zweiatomigen Moleküls und dessen harmonische Näherung [84]. . . . .	28
2.9	Herleitung der Oberflächen-Auswahlregel auf einer Metalloberfläche [84]. . . . .	29
2.10	Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen <b>2</b> an der Grenzfläche Metall/Luft und die Lichtlinie <b>1</b> . Bei Verwendung eines Kopplers, z.B. eines Prismas, kann die Lichtlinie bei definierter Wellenlänge auf die Plasmonendispersion <b>3</b> abgestimmt werden (nach [88]). . . . .	31
2.11	(a) Kretschmann-Konfiguration zur resonanten Anregung von Oberflächenplasmonen, (b) Schematische Darstellung von der Reflektivitätskurven $R(\theta)$ für zwei verschiedenen Zeiten $t_1$ und $t_2$ , (c) Auftragung des Oberflächenresonanzwinkels gegen die Zeit (nach [88]). . . . .	32
2.12	Schematische Darstellung eines photoelektrischen Effekts (nach [90]). . . . .	33
2.13	Vereinfachtes Jablonski-Diagramm: A - Anregung, IC (engl.: internal conversion) - Innere Umwandlung, ISC (engl.: intersystem crossing) - Interkombinationsübergang, $S_0$ - Singulett-Grundzustand, $S_1$ - $S_2$ bzw. $T_1$ - angeregte Singulett- bzw. Triplett-Zustand, P - Phosphoreszenz, F - Fluoreszenz (nach [91]). . . . .	35
3.1	Schematische Darstellung eines Pumpensystems für die Herstellung von SURMOF nach der LPE-Methode. Das System besteht aus 4 Pumpen (1 - 4), die die jeweilige Lösungen zu der Probenzelle pumpen bzw. absaugen. Die Pumpen werden über eine LabView-Programm gesteuert (nach [93]). . . . .	40
3.2	Schematische Darstellung des Gasdurchflusssystem für die QCM-Messung bei der Beladung von SURMOF aus der Gasphase (1 - Gasflasche mit Trägergas, 2 - Gasflussregler (MKS PR4000), 3 - Hauptventil, 4 - Dreiwegeventil, 5 - Waschflasche mit der beladenden Substanz, 6 - Thermostat, 7 - QCM-Sensor mit einem SURMOF-Film, 8 - QCM-Messzelle, 9 - Membranpumpe). . . . .	43
4.1	Die Kristallstruktur und die Aufbauelemente von HKUST-1 MOF (braun - Kupfer, rot - Sauerstoff, grau - Kohlenstoff, weiß - Wasserstoff). . . . .	46
4.2	XR-Diffraktogramme von HKUST-1 SURMOF verankert auf COOH-SAM (rot) bzw. OH-SAM (blau) im Vergleich mit einem simulierten Diffraktogramm (schwarz)(nach [65]). . . . .	47
4.3	Schematische Darstellung von Wachstumsmechanismus des HKUST-1 SURMOFs auf einer OH-terminierten Oberfläche (grün - Kupfer, rot - Sauerstoff, grau - Kohlenstoff) (entnommen aus [109]). . . . .	48

4.4	XR-Diffraktogramme von HKUST-1 SURMOF auf COOH-SAM (links) bzw. OH-SAM (rechts) hergestellt bei unterschiedlichen Präparationsbedingungen. . . . .	49
4.5	QCM-Sensogramm für den Aufbau von HKUST-1 SURMOF bei 20 <sup>0</sup> C (schwarz), 30 <sup>0</sup> C (rot) und 40 <sup>0</sup> C (blau). . . . .	51
4.6	Änderung der Anzahl der abgelagerten Moleküle beim Wachstum von HKUST-1 SURMOF in Abhängigkeit von der Zyklenanzahl bei unterschiedlichen Temperaturen (links - CuAc <sub>2</sub> , rechts - BTC). . . . .	52
4.7	Änderung der Schichtdicke des HKUST-1 SURMOFs in Abhängigkeit von der Zyklenanzahl während des Wachstums bei 20 <sup>0</sup> C (schwarz), 30 <sup>0</sup> C (rot) und 40 <sup>0</sup> C (blau). . . . .	53
4.8	Die Aufbauelemente und die Kristallstruktur von [Cu <sub>2</sub> (ndc) <sub>2</sub> dabco] MOF (braun - Kupfer, rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau - Kohlenstoff, Wasserstoff wurde für besseren Übersicht weggelassen). . . . .	55
4.9	SPR-Sensogramm des Wachstums von [Cu <sub>2</sub> (ndc) <sub>2</sub> dabco] auf Pyridin-terminierten Goldoberfläche. . . . .	56
4.10	QCM-Sensogramm des Wachstums von [Cu <sub>2</sub> (ndc) <sub>2</sub> dabco] auf Pyridin-terminierten Goldoberfläche für 12 Aufbauzyklen. . . . .	57
4.11	Auftragung der gesamten Schichtdicke gegen die Anzahl der Zyklen für den Aufbauprozess von [Cu <sub>2</sub> (ndc) <sub>2</sub> dabco] SURMOF auf einer Pyridin-terminierten Goldoberfläche. . . . .	58
4.12	IRRA-Spektren von [Cu <sub>2</sub> (ndc) <sub>2</sub> dabco] mit 5, 10, 15, 25 und 40 Zyklen. . . . .	59
4.13	XR-Diffraktogramme von 40 Zyklen von [Cu <sub>2</sub> (ndc) <sub>2</sub> dabco] SURMOF (rot) im Vergleich zum berechneten XR-Diffraktogramm (schwarz). . . . .	60
4.14	XR-Diffraktogramme von [Cu <sub>2</sub> (ndc) <sub>2</sub> dabco] SURMOF mit 5, 10, 15, 25 und 40 Zyklen. Einschubbild: Änderung der reziproken Halbwertsbreite des (001)-Reflexes in Abhängigkeit von den aufgebauten SURMOF-Zyklen. . . . .	61
5.1	XR-Diffraktogramme von HKUST-1 SURMOF vor (schwarz) und nach (rot) der 30-minütigen Behandlung mit destilliertem Wasser. . . . .	65
5.2	IRRA-Spektren von HKUST-1 SURMOF vor (schwarz) und nach (rot) der 30-minütigen Behandlung mit destilliertem Wasser. . . . .	66
5.3	SPR-Sensogramm von HKUST-1 SURMOF bei Behandlung mit destilliertem Wasser (schwarz - linke Zelle, rot - rechte Zelle). . . . .	67
5.4	QCM-D-Sensogramme von HKUST-1 SURMOF bei der Behandlung mit reinem destilliertem Wasser (links - Frequenzänderung, rechts - Dissipation). . . . .	68

5.5	Änderung der Frequenz (oben) und der Dissipation (unten) während der Behandlung von HKUST-1 SURMOF mit 1% bis 70%-tigen Wasser-Ethanol-Gemisch (1 - 1% H <sub>2</sub> O, 2 - 5% H <sub>2</sub> O, 3 - 10% H <sub>2</sub> O, 4 - 20% H <sub>2</sub> O, 5 - 30% H <sub>2</sub> O, 6 - 50% H <sub>2</sub> O, 7 - 70% H <sub>2</sub> O).	69
5.6	Schematische Darstellung des Abbauprozesses von HKUST-1 SURMOF bei der Behandlung mit einem 70%-tigen Wasser-Ethanol Gemisch (1 - Abtragen von schwach gebundenen Komponenten an den äußeren Oberfläche von SURMOF, 2 - Diffundieren von Wasser ins innere von SURMOF, wobei der Film weicher wird, 3 - Zusammengebrochener SURMOF-Film).	71
5.7	XR-Diffraktogramme von HKUST-1 Pulver vor (schwarz) und nach der Wasserbehandlung (rot - 1 Tag, blau - 2 Tage).	72
5.8	Änderung der Frequenzen (oben) und der Dissipation (unten) bei der Behandlung von [Cu <sub>2</sub> (bdc) <sub>2</sub> dabco] SURMOF mit 30%- und 50%-tigen Wasser-Ethanol-Gemisch.	73
5.9	Änderung der Frequenzen (oben) und der Dissipation (unten) bei der Behandlung von [Cu <sub>2</sub> (bdc) <sub>2</sub> dabco] SURMOF mit 70%-tigen Wasser-Ethanol-Gemisch und destilliertem Wasser.	74
5.10	XR-Diffraktogramme von [Cu <sub>2</sub> (bdc) <sub>2</sub> dabco] Pulver vor (schwarz) und nach der Wasserbehandlung (rot - 1 Tag, blau - 2 Tage).	75
6.1	Schematische Darstellung der für die Adsorption in MOFs wichtigen Einflussfaktoren: 1 - Porengröße und Form, 2 - Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Poren von MOF, 3 - Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten in der Pore von MOF, 4 - Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Lösungsmittel in der Umgebung von MOF.	78
6.2	Porensystem in HKUST-1 MOF; Porendurchmesser: A - 12,7 Å, B - 10,7 Å, C - 5 Å (braun - Kupfer, rot - Sauerstoff, grau - Kohlenstoff) (entnommen aus [156]).	80
6.3	QCM-Sensogramm der Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Ferrocen aus Ethanol (rot) und Hexan (schwarz).	82
6.4	QCM-Sensogramm der zweiten Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Ferrocen aus Hexan.	83
6.5	Cyclovoltammogramme der mit MHDA-SAM terminierten Goldoberfläche, vom unbehandelten HKUST-1 SURMOF und vom mit Ferrocen beladenen HKUST-1 SURMOF, aufgenommen bei 20 mV/s in Kontakt mit der 10 mM Lösung von Ferrocen in [BMIM][NTf <sub>2</sub> ] (entnommen aus [173]).	84

6.6	Schematische Darstellung von Ladungstransport in (a) einer mit MHDA-SAM terminierten Goldoberfläche, (b) einem unbehandeltem HKUST-1 SURMOF und (c) einem mit Ferrocen beladenen HKUST-1 SURMOF (nach [173]). . . . .	85
6.7	Chemische Struktur von $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$ . . . . .	87
6.8	XR-Diffraktogramme aufgenommen bei der Beladung von HKUST-1 Pulver mit $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$ (schwarz - unbeladen, rot - nach 72 Stunden Beladung, blau - nach 144 Stunden Beladung). . . . .	88
6.9	QCM-Sensogramm der Beladung von HKUST-1 SURMOF mit dem ethanolischen Lösung von $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$ (entnommen aus [191]). . . . .	89
6.10	XR-Diffraktogramme von HKUST-1 SURMOF vor und nach der Beladung mit $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$ . . . . .	90
6.11	Chemische Struktur von Rhodamin B. . . . .	91
6.12	IRRAS-Ergebnisse der Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Rhodamin B (schwarz - leere SURMOF, blau - Beladung aus einer 1 mM Rhodamin B Lösung, rot - Beladung aus einer 20 $\mu\text{M}$ Rhodamin B Lösung). . . . .	92
6.13	Fluoreszenzmikroskopische Bilder von HKUST-1 SURMOF vor (links) und nach (rechts) der Beladung mit Rhodamin B. . . . .	93
6.14	XR-Diffraktogramm des in-situ beladenen HKUST-1 SURMOFs. . . . .	94
6.15	IRRAS-Ergebnisse der in-situ Beladung von HKUST-1 SURMOF mit Rhodamin B (rot - beladene Probe, schwarz - unbeladene Vergleichsprobe). . . . .	94
6.16	Ausschnitt des XPS-Spektrums für den Stickstoff-Bereich des in-situ mit Rhodamin B beladenen HKUST-1 SURMOF. . . . .	95
6.17	Die Kristallstrukturen von $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$ und $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$ MOFs (braun - Kupfer, rot - Sauerstoff, grau - Kohlenstoff, blau - Stickstoff, Kohlenstoff wurde für besseren Übersicht weggelassen). . . . .	96
6.18	Die auf (200)-Reflex normierte XR-Diffraktogramme, aufgenommen während der Beladung von $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$ (links) und $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$ (rechts) MOF-Pulver mit Ferrocen aus der Gasphase. . . . .	98
6.19	QCM-Sensogramme der Beladung $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$ (links) und $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$ (rechts) SURMOF mit Ferrocen aus der Gasphase. . . . .	100
6.20	SPR-Sensogramm der Beladung von $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$ SURMOF (oben) und von $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$ SURMOF (unten) mit Ferrocen aus einer ethanolischen Lösung. . . . .	102
6.21	QCM-Sensogramm der Beladung von $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$ SURMOF (schwarz) und $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]$ SURMOF (rot) mit Ferrocen aus n-Hexan. . . . .	103

# Danksagung

"Dankbarkeit ist das Gedächtnis des Herzes"

Jean-Baptiste Massieu (1743-1818)

Diese Arbeit ist nicht das Produkt eines Einzelnen, sondern entstand durch die Anregung, Unterstützung, Begleitung und Mithilfe eine Reihe der Personen, bei denen ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

An aller ersten Stelle möchte ich bei meinem Doktorvater und Betreuer Prof. Dr. Christof Wöll für umfangreiche Betreuung und Begutachtung meiner Arbeit bedanken. Sein großes Vertrauen, die großzügige fachliche Unterstützung und die erwiesene Geduld bis zur Abgabe der Arbeit haben mir ermöglicht, diese fertig zu stellen.

Bei Prof. Dr. Stefan Bräse bedanke ich mich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

In besondere Weise danke ich meinen direkten Betreuern Dr. Osama Shekhah und Dr. Hartmut Gliemann, die diese Arbeit von Anfang an begleitet haben und mir stets mit Hinweisen, Rat, Anregungen und einem allzeit offenen Ohr zur Seite standen.

Bei Prof. Dr. Derck Schlettwein von der Justus-Liebig-Universität Gießen möchte ich mich für die cyclovoltammetrische Messungen bedanken. Ein Dank geht auch an Prof. Dr. Claudia Wickleder von der Universität Siegen für die Bereitstellung von  $\text{Eu}(\text{bzac})_3\text{bipy}$  und für die Lumineszenzuntersuchungen.

Ein großes Dankeschön gebührt allen meinen Kollegen aus dem ehemaligen Lehrstuhl der Physikalischen Chemie I der Ruhr-Universität Bochum für grenzenlose Hilfsbereitschaft und Unterstützung auf meinem Weg zur Doktorarbeit. Besonders sind Dr. Vadim Schott, Dr. Martin Kind, Dr. David Silber, Dr. Hui Wang, Dr. Youkun Gao, Dr. Asif Bashir und Dr. Franziska Traeger zu erwähnen, die für ein entspanntes und angenehmes Arbeitsklima gesorgt haben, das ausschlaggebend zur meinen Motivation beigetragen hat.

Einen herzlichen Dank schulde ich auch den neuen Kollegen aus Institut für funktionelle Grenzflächen des Karlsruhe Instituts für Technologie, die mich mit offenen Armen empfangen und mich schnell in die neue Gruppe integriert haben. An Stefan Heißler, Dr. Peter Weidler und an Astrid Biedermann geht mein besondere Dankeschön für die herzliche und praktische Hilfestellungen in meinen ersten Monaten in der neuen Gruppe.

Mein Dank geht außerdem an Dr. Tatjana Ladnorg, Dr. Maria Buchholz, Dr. Michael

Naboka, Dr. Alexei Nefedov, Dr. Carlos Azucena, Peter Lindemann, Zhigang Gu und Zhengbang Wang für eine angenehme und stressfreie Zusammenarbeit. Nicht zu vergessen sind Dr. Veronica Mugnaini, Dr. Lars Heinke und Dr. Jinxuan Liu, bei denen ich mich für die Diskussionsbereitschaft und die Hilfestellung bei fachlichen Problemen bedanken möchte.

Tief verbunden und außerordentlich dankbar bin ich meinen Freunden Xia Stammer, Mira El-Helou und Hasan Arslan, die mich bei Problemen in jeder Hinsicht unterstützt haben und einfach für mich da waren. Ich bin froh euch an meiner Seite zu haben.

An meine Schwiegereltern Monika und Jan geht mein besonders großes und herzliches Dank für einen bequemen Schreibplatz und für die gemütlichen Abende mit leckeren Essen und tiefgreifenden Gesprächen. Ein außerordentlicher Dank gilt dabei Monika für das schnelle und sorgfältige Korrekturlesen und für die ausführliche Diskussionen über deutsche Rechtschreibung und Grammatik.

Моим родителям я хочу сказать огромное спасибо за постоянную помощь и поддержку во всех моих похождениях. Я благодарна вам за вашу бесконечную любовь, доверие и терпение. И благодаря вам я переехала в Германию, где я нашла мое благополучие, счастье и любовь. СПАСИБО.

Schließlich, aber nicht zuletzt, danke ich meinem damaligen Freund und jetzigen Ehemann Niklas für all seine Liebe und Unterstützung, die ich von ihm während meiner Doktorarbeit erfahren hab. Ich bedanke mich für die zahlreiche Hilfe bei der Auswertung der Daten und für die liebevolle Umarmungen, wenn ich nicht mehr weiter wusste. Ich bedanke mich für das Korrekturlesen und für die leckere Abendessen nach langen Schreibtagen. Und in der ersten Linie bedanke ich mich bei dir dafür, dass du immer für mich da bist. Ich liebe dich und bin überglücklich, dich zu haben.

# Lebenslauf

## Persönliche Angaben

Alexandra Zybaylo

Freigrafendamm 27

44803 Bochum

Tel.: 0176/82062615

Geboren am 14.02.1982 in Krementchug (Ukraine)

## Kurzprofil

Promotion mit Schwerpunkt Physikalische Chemie am Karlsruher Institut für Technologie in der Helmholtz-Gemeinschaft

Studienabschluss Master of Science Chemie

## Studium und Schulausbildung

10/2008-07/2015	Promotion, Schwerpunkt Physikalische Chemie (10/2008-11/2009 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum; seit 11/2009 am Institut für funktionelle Grenzflächen, Karlsruhe Institut für Technologie)
04/2006-09/2008	Studium zum Master of Science Ruhr-Universität Bochum Schwerpunkt Physikalische Chemie
04/2003-04/2006	Studium zum Bachelor of Science Ruhr-Universität Bochum Schwerpunkt Physikalische Chemie
02/2002-04/2003	Vorstudienkurs im Studienkolleg Bochum Abschluss: deutsche Hochschulberechtigung
11/2000-02/2002	unterschiedliche Sprach- und Integrationskurse
09/1999-11/2000	Studium zum Chemie Ingenieur Dnipropetrowsk chemisch-technologische Universität Dnipropetrowsk (Ukraine)

09/1988-09/1999            Grundschole und anschließende Gymnasium in Dnipropetrovsk (Ukraine)  
Abschluss: Abitur

## Berufliche Erfahrungen

seit 09/2014            Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fachbereich Wirtschaftsingenieurwesen der Westfälischen Hochschule Recklinghausen

11/2009-11/2012        Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für funktionelle Grenzflächen Karlsruhe Institut für Technologie  
Betreuung unterschiedlicher Versuchen im physikalisch-chemischen Praktikum für Anfänger

05/2006-10/2008        Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl physikalische Chemie I an der Ruhr-Universität Bochum  
Gruppenleiterin für die allgemeine Chemie und Betreuerin im Grundpraktikum für physikalische Chemie, Tutorin im Vorbereitungskurs für Studienanfänger in Chemie, Biochemie und Medizin

03/2005-05/2006        Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl physikalische Chemie I an der Ruhr-Universität Bochum  
Apparaturaufbau für chemische Dampfabscheidung

## Auszeichnungen

10/2008-11/2009        Stipendium von Sonderforschung Bereich 558 Metall-Substrat-Wechselwirkungen in der heterogenen Katalyse an der Ruhr-Universität Bochum

## Besondere Kenntnisse

IT-Kenntnisse:            MS Windows Paket, MS Office-Paket, LaTeX, CrystalMaker, Origin, Endnote, CorelDraw, DSViewer, Mercury u.a.

Sprachkenntnisse:        Deutsch: verhandlungssicher  
Englisch: gut  
Russisch, Ukrainisch: Muttersprachen