



Heinrich Heine  
Universität  
Düsseldorf 

**Sorptionsanwendungen von Metall-  
organischen Gerüst-/Holz-Kompositmaterialien  
und von ionischen Flüssigkeiten**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Alex Spieß**

aus Nettetal

Düsseldorf, Oktober 2022

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie  
Abteilung für nanoporöse und nanoskalierte Materialien  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Christoph Janiak

2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 09.12.2022

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

---

Ort, Datum

Unterschrift

## **Danksagung**

In erster Linie möchte ich mich bei Herr Prof. Dr. Christoph Janiak für die Möglichkeit bedanken, nach meiner Bachelor- und Masterarbeit auch meine Promotion an seinem Arbeitskreis abschließen zu dürfen. Zudem danke ich Ihnen für die gegebenen Hilfestellungen und Anregungen während dieser Zeit und für die Unterstützung bei der gemeinsamen Erstellung von zwei Publikationen im Rahmen der Promotion.

Bei Herr Prof. Dr. Christian Ganter möchte ich mich für die Bereitschaft zur Übernahme des Koreferats und hilfreiche Gedanken während des Mitarbeiterseminars bedanken.

Ein großer Dank gilt natürlich auch den Festangestellten Birgit Tommes, Annette Ricken, Marcell Demandt und Jutta Bourgeois für etwaige Hilfestellung. Zudem danke ich Herrn PD Dr. Klaus Schaper und Herrn Mohanad Aian für die Aufnahme der NMR-Spektren und die Durchführung der NMR-Diffusionsexperiment.

Besonders bedanken möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen und neu gefunden Freunden während meiner Zeit am Institut, ohne die all das eine andere Erfahrung gewesen wäre. Ich danke euch nicht nur für jede fachliche Unterstützung, sondern vor allem für alles, was darüber hinaus gegangen ist. Für den Spaß, für die interessante und auch kuriosen Gespräche, für das ein oder andere Kaltgetränk und auch einfach nur für eure Zeit. Vor allem danke ich meinen vielen Bürokollegen Christian Jansen, Vasily Gvilava, Simon-Patrick-Höfert, Emrah Hastürk, Marcus Fetzer, Hai Yen Beglau, Dietrich Püschel und – für das kurze Intermezzo – Stefanie Bügel. Es war immer ein Spaß zusammen mit euch im Büro und eine sehr ausgelassene Stimmung. Vor allem danke ich Christian Jansen und Vasily Gvilava für die gemeinsame Zeit im Büro, als wir noch zu Beginn der Pandemie zu dritt die Stellung gehalten haben oder bis zur gemeinsamen Verbannung in den Keller.

Zudem möchte ich noch Yangyang Sun, Dennis Woschko, Moritz Steinert, Alexa Schmitz, Philipp Brandt, Carsten Schlüsener, Bastian Moll, Tobie Matemb, Dennis Dietrich, Beatriz Giesen, Serkan Gökpınar, Anna Goldman, Ülkü Kökçam-Demir, Jun Liang, Saskia Menzel, Simon Millan, Sandra Nießing, Alexander Nuhnen, Secil Öztürk, Bindo Sachithanandam, Niels Tannert, Shanghua Xing, Takin Sohi, Tobias Heinen, Dustin Jordan, Marilyn Kaul, Daniel Komisarek und Robert Oestreich sowie Dr. Vera Vasylyeva-Shor und Dr. Istvan Boldog für die freundliche Aufnahme am Institut und alles andere danken.

Auch wenn das gemeinsame Mittagessen in der Mensa durch die Pandemie entfallen ist, so gab es dennoch immer Gesellschaft beim Essen in der Küche, natürlich unter strenger Einhaltung der Abstandsregelungen. Dafür danke ich vor allem Stefanie Bügel, Yangyang Sun und Moritz Steinert.

Zudem möchte ich allen Kolleginnen und Kollegen danken, die Beiträge an meinen Veröffentlichungen geleistet haben: Alexa Schmitz, Philipp Brandt, Dennis Woschko und meinen beiden Studenten, die ich während ihrer Masterarbeit betreut habe und deren Ergebnisse meine Arbeit unterstützt haben, Janis Wiebe und Egor Iwaschko.

Einen besonderen Dank möchte ich Christian Jansen aussprechen, den ich am aller ersten Tag an der Universität während der ESAG kennengelernt habe und der von einem „Pendler-Kollegen“ zu einem Freund wurde. Es war wirklich erleichternd, dich als Konstante während der letzten neun Jahre an meiner Seite zu wissen, auch wenn es mit mir sicherlich nicht immer einfach war.

Allen anderen, nicht namentlich genannten Kolleginnen und Kollegen danke ich ebenfalls für die schöne Zeit und dafür, dass ich einen so bunten Haufen an Menschen kennenlernen durfte. Das ist natürlich im bestmöglichen Sinne gemeint. Ihr dürft euch gerne gedrückt fühlen, auch wenn mir diese körperliche Nähe nicht gerade das Liebste ist.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, dafür, dass sie alle – zum Glück – nicht vom selben Fach sind! Danke für jede Ablenkung und Unterstützung während dieser Zeit und darüber hinaus. Ich hoffe, ihr wisst, dass ich es sehr wertzuschätzen weiß, auch wenn ich es nicht unbedingt immer zeige. Denn wie hat meine Schwester es mal gesagt: ich bin ein emotionsloser Klotz. Ich denke, das verbindet mich und mein Holz.

*„Holz sieht sehr schön aus, Holz ist vielseitig*

*- ich und mein Holz.“*

(257ers – „Holz“)

## I. Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfasst zwei unterschiedliche Themenkomplexe.

Im ersten Teil wird die Synthese von Kompositmaterialien aus Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs) untersucht. Da MOFs in der Regel als mikrokristalline Pulver erhalten werden, ist die Formgebung für nachgelegte Anwendungen essenziell. Häufig werden dazu Polymere verwendet, welche jedoch die Porosität der MOFs blockieren können und eine geringe mechanische Stabilität aufweisen. Als Alternatives Substrat für die Kompositsynthese könnte Holz verwendet werden. Holz ist ein natürliches, hoch geordnetes, mechanisch stabiles und makroporöses Material. Durch eine *in situ* Synthese können MOFs direkt auf der inneren Oberfläche von Holz synthetisiert werden, um MOF@Holz-Komposite zu erzeugen. Mit herkömmlichen Methoden können damit allerdings nur MOF-Anteile bis zu 4 Gewichtsprozent erhalten werden. In dieser Arbeit wurden daher Methoden zur Holzfunktionalisierung untersucht, um den MOF-Anteil zu erhöhen. Dazu wurde das Holz einerseits mit Maleinsäureanhydrid (MA) funktionalisiert, wodurch mehr Carboxy-Gruppen erzeugt werden. Andererseits wurde das Holz mit (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) funktionalisiert, um mehr Amino-Gruppen im Holz zu erzeugen. Anschließend wurden Komposite mit den MOFs MIL-53(Al) und ZIF-8 synthetisiert, wodurch ein MOF-Anteil von bis zu 13 Gewichtsprozent im Holz erzeugt werden konnte. Die so erhaltenen Komposite wurden anschließend für potenzielle Anwendungen in der Adsorption von Schadstoffen aus Wasser und der heterogenen Katalyse untersucht und erzielten vielversprechende Ergebnisse sowohl für die statische als auch die kontinuierliche Adsorption und Katalyse.

Im zweiten Teil wurde das Wassersorptionsverhalten hydrophiler ionischer Flüssigkeiten (ILs) untersucht. Auch wenn lange bekannt ist, dass vor allem hydrophile ILs große Mengen an Wasser absorbieren können, so gibt es dennoch kaum Untersuchungen zu vollständigen Wassersorptionsisothermen von ILs. Daher wurden in dieser Arbeit sechs ILs mit den Kationen [EMIm] und [BMIm] und den Anionen [OAc], [HCOO] und [Lac] mittels der statisch volumetrischen Wasserdampfsorption untersucht. Die genannten ILs zeigten eine stetige Wasseraufnahme mit Aufnahmekapazitäten von bis zu  $2 \text{ g g}^{-1}$ . Allerdings konnte durch wiederholte Messungen gezeigt werden, dass diese Aufnahme stark von der verwendeten Menge der IL während der Messung abhängt, beziehungsweise genauer von dem Verhältnis der Oberfläche an der IL-Luft-Grenzfläche zu dem Volumen der IL. Durch gravimetrische Kontrollexperimente konnte gezeigt werden, dass die Sorptionskinetik bei sehr hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnissen am schnellsten ist. Zusätzliche NMR-Diffusionsexperimente zeigten, dass die Wassermoleküle in der IL deutlich höhere Diffusionskoeffizienten als die IL-Ionen haben und daher die Absorption des Wassers von der IL-Oberfläche in die IL-Masse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein scheint.

## II. Abstract

The present work covers two different sets of topics.

In the first part, the synthesis of composite materials from metal-organic frameworks (MOFs) is investigated. Since MOFs are usually obtained as microcrystalline powders, shaping is essential for subsequent applications. Polymers are often used for this purpose, but they can block the porosity of MOFs and have low mechanical stability. Wood could be used as an alternative substrate for composite synthesis. Wood is a natural, highly ordered, mechanically stable and macroporous material. Through *in situ* synthesis, MOFs can be synthesized directly on the inner surface of wood to produce MOF@wood composites. However, conventional methods can only obtain MOF fractions up to 4 weight-percent. In this work, therefore, methods for wood functionalization were investigated in order to increase the MOF content. For this purpose, on the one hand, the wood was functionalized with maleic anhydride (MA), which generates more carboxy groups, and on the other hand, the wood was functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) to generate more amino groups in the wood. Subsequently, composites were synthesized with the MOFs MIL-53(Al) and ZIF-8, generating a MOF content of up to 13 weight-percent in the wood. The obtained composites were then investigated for potential applications in adsorption of pollutants from water and heterogeneous catalysis, obtaining promising results for both static and continuous adsorption and catalysis.

In the second part, the water sorption behavior of hydrophilic ionic liquids (ILs) was investigated. Although it has long been known that hydrophilic ILs in particular can absorb large amounts of water, there are nevertheless few studies on complete water sorption isotherms of ILs. Therefore, in this work, six ILs containing the cations [EMIm] and [BMIm] and the anions [OAc], [HCOO] and [Lac] were investigated by static volumetric water vapor sorption. The aforementioned ILs showed steady water uptake with uptake capacities up to  $2 \text{ g g}^{-1}$ . However, repeated measurements showed that this uptake strongly depends on the amount of IL used during the measurement, or more precisely on the ratio of the surface area at the IL-air interface to the volume of IL. Through gravimetric control experiments, it was shown that the sorption kinetics is fastest at very high surface-to-volume ratios. Additional NMR diffusion experiments showed that the water molecules in the IL have significantly higher diffusion coefficients than the IL ions and therefore the absorption of water from the IL surface into the IL bulk appears to be the rate-determining step.

### III. Publikationsliste

Alex Spieß, Philipp Brandt, Alexa Schmitz, Christoph Janiak: "Water sorption by ionic liquids: Evidence of a diffusion-controlled sorption process derived from the case study of [BMIm][OAc]"

*J. Mol. Liq.* **2022**, *348*, 118023.

---

Alex Spieß, Janis Wiebe, Egor Iwaschko, Dennis Woschko, Christoph Janiak: "Wood modification for the synthesis of MOF@wood composite materials with increased metal-organic framework (MOF) loading "

*Mol. Syst. Des. Eng.* **2022**, *Advance Article*. DOI: 10.1039/D2ME00163B

---

Elahe Ahadi, Hassan Hosseini-Monfared, Alex Spieß, Christoph Janiak: "Photocatalytic asymmetric epoxidation of *trans*-stilbene with manganese-porphyrin/graphene-oxide nanocomposite and molecular oxygen: axial ligand effect"

*Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 3290-3302.

---

Yangyang Sun, Alex Spieß, Christian Jansen, Alexander Nuhnen, Serkan Gökpinar, Raphael Wiedey, Sebastian-Johannes Ernst, Christoph Janiak: "Tunable LiCl@UiO-66 composites for water sorption-based heat transformation applications"

*J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 13364-13375.

---

Moïse Henri Julien Nko'o, Philippe Belle Ebanda Kedi, Simone Veronique Fannang, Manfred Dimitri Kevin Yvon Kotto Modi, Vasily Gvilava, Alex Spieß, Agnes Antoinette Ntoumba, François Eya'ane Meva, Christoph Janiak, Nnanga Nga Emmanuel, Emmanuel Albert Mpondo Mpondo: "Phytofabricated silver nanoparticles using *Vernonia conferta* aqueous leaves extract enhance wound healing in experimental rats"

*IJGHC* **2020**, *9*, 578-591.

---

Dr. Jun Liang, Vasily Gvilava, Christian Jansen, Secil Öztürk, Alex Spieß, Dr. Jingxiang Lin, Dr. Shanghua Xing, Yangyang Sun, Dr. Hao Wang, Prof. Dr. Christoph Janiak: "Cucurbituril-Encapsulating Metal-Organic Framework via Mechanochemistry: Adsorbents with Enhanced Performance"

*Angew. Chem Int. Ed.* **2021**, *60*, 15365-15370.

---

---

Stefanie Bügel, [Alex Spieß](#), Christoph Janiak: “Covalent triazine framework CTF-fluorene as porous filler material in mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation”

*Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, 316, 110941.

---

Seçil Öztürk, Dr. Gun-hee Moon, [Alex Spieß](#), Eko Budiyanto, Dr. Stefan Roitsch, Dr. Harun Tüysüz, Prof. Dr. Christoph Janiak: “A Highly-Efficient Oxygen Evolution Electrocatalyst Derived from a Metal-Organic Framework and Ketjenblack Carbon Material”

*ChemPlusChem* **2021**, 86, 1106-1115.

---

Ülkü Kökçam-Demir, Niels Tannert, Marco Bengsch, [Alex Spieß](#), Carsten Schlüsener, Sandra Nießing, Christoph Janiak: “Improving porosity and water uptake of aluminum metal-organic frameworks (Al-MOFs) as graphite oxide (GO) composites”

*Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, 326, 111352.

---

Yangyang Sun, Jun Liang, Philipp Brandt, [Alex Spieß](#), Secil Öztürk, Christoph Janiak: “Cucurbit[6]uril@MIL-101-Cl: loading polar porous cages in mesoporous stable host for enhanced SO<sub>2</sub> adsorption at low pressures”

*Nanoscale* **2021**, 13, 15952-15962.

---

Stefanie Bügel, Quang-Dien Hoang, [Alex Spieß](#), Yangyang Sun, Shanghua Xing, Christoph Janiak: “Biphenyl-Based Covalent Triazine Framework/Matrimid® Mixed-Matrix Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation”

*Membranes* **2021**, 11, 795.

---

Dzoujo T. Hermann, Sylvain Tome, Victor O. Shikuku, Jean B. Tchuigwa, [Alex Spieß](#), Christoph Janiak, Marie Annie Etoh, David Daniel Joh Dina: “Enhanced Performance of Hydrogen Peroxide Modified Pozzolan-Based Geopolymer for Abatement of Methylene Blue from Aqueous Medium”

*Silicon* **2022**, 14, 5191-5206.

---

Lars Rademacher, Thi Hai Yen Beglau, Özgür Karakas, [Alex Spieß](#), Dennis Woschko, Tobias Heinen, Juri Barthel, Christoph Janiak: “Synthesis of tin nanoparticles on Ketjen Black in ionic liquid and water for the hydrogen evolution reaction”

*Electrochem. Commun.* **2022**, 136, 107243.

---

---

Linda Sondermann, Wulv Jiang, Meital Shviro, [Alex Spieß](#), Dennis Woschko, Lars Rademacher, Christoph Janiak: “Nickel-Based Metal-Organic Frameworks as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction (OER)”

*Molecules* **2022**, *27*, 1241.

---

Saskia Menzel, Tobias Heinen, Ishtvan Boldog, Thi Hai Yen Beglau, Shanghua Xing, [Alex Spieß](#), Dennis Woschko, Christoph Janiak: “Metal–organic framework structures of fused hexagonal motifs with cuprophilic interactions of a triangular Cu(I)<sub>3</sub>(pyrazolate-benzoate) metallo-linker”

*CrystEngComm* **2022**, *24*, 3675-3691.

---

Eggekeng Idriss, Sylvain Tome, Tchouateu Kamwa Rolande Aurelie, Achile Nana, Juvenal G. Deutou Nemaleu, Chongouang Judicaël, [Alex Spieß](#), Markus N. A. Fetzer, Christoph Janiak, Marie-Annie Etoh: “Engineering and structural properties of compressed earth blocks (CEB) stabilized with a calcined clay-based alkali-activated binder”

*Innov. Infrastruct. Solut.* **2022**, *7*, 157.

---

Rolande Aurelie Tchouateu Kamwa, Sylvain Tome, Judicael Chongouang, Idriss Eggekeng, [Alex Spieß](#), Markus N.A. Fetzer, Kamseu Elie, Christoph Janiak, Marie-Annie Etoh: “Stabilization of compressed earth blocks (CEB) by pozzolana based phosphate geopolymer binder: Physico-mechanical and microstructural investigations”

*Cleaner Materials* **2022**, *4*, 100062.

---

Armel Florian Tchangou Njiemou, Awawou Paboudam Gbambie, Simone Veronique Fannang, Antoine Vayarai Manaoda, Vasily Gvilava, [Alex Spieß](#), Gildas Fonye Nyuyfoni, Nelie Alida Mepoubong Kegne, Agnes Antoinette Ntomba, Philippe Belle Ebanda Kedi, Bertin Sone Enone, Francis Ngolsou, Jean Yves Sikapi Fouda, Joel Olivier Avom Mbeng, Mesode Nnange Akweh, Armelle Michelle Houatchaing Kouemegne, Daniel Aurelien Yana, Geordamie Chimi, Alex Vincent Somba, Vandi Deli, Emmanuel Nnanga Nga, Francois Eya'ane Meva, Christoph Janiak: “Antimicrobial Properties of *Strychnos phaeotricha* (Loganiaceae) Liana Bark Secondary Metabolites at the Interface of Nanosilver Particles and Nanoencapsulation by Chitosan Transport Vehicles”

*J. Nanomater.* **2022**, *2022*, 3491267.

---

---

Stefanie Bügel, Malte Hähnel, Tom Kunde, Nader de Sousa Amadeu, Yangyang Sun, [Alex Spieß](#), Thi Hai Yen Beglau, Bernd M. Schmidt, Christoph Janiak: “Synthesis and Characterization of a Crystalline Imine-Based Covalent Organic Framework with Triazine Node and Biphenyl Linker and Its Fluorinated Derivate for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation”  
*Materials* **2022**, *15*, 2807.

---

Raïssa Tagueu Massah, Sherman Lesly Zambou Jiokeng, Jun Liang, Evangeline Njanja, Tobie Matemb Ma Ntep, [Alex Spiess](#), Lars Rademacher, Christoph Janiak, Ignas Kenfack Tonle: “Sensitive Electrochemical Sensor Based On an Aminated MIL-101(Cr) MOF for the Detection of Tartrazine”  
*ACS Omega* **2022**, *7*, 19420-19427.

---

Sakineh Ghasemzadeh, Hassan Hosseini-Monfared, Massomeh Ghorbanloo, Thi Hai Yen Beglau, Lars Rademacher, [Alex Spieß](#), Dennis Woschko, Christoph Janiak: “Scalable synthesis of SWCNT via CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> gas: the effects of purification on photocatalytic properties of CNT/TiO<sub>2</sub> nanocomposite”  
*J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 108440.

---

Nans Roques, Anthony Tovar-Molle, Carine Duhayon, Stéphane Brandès, [Alex Spieß](#), Christoph Janiak, Jean-Pascal Sutter: “Modulation of the sorption characteristics for an H-bonded porous architecture by varying the chemical functionalization of the channel walls”  
*Chem. Eur. J.* **2022**, e202201935. DOI: 10.1002/chem.202201935

---

Christian Jansen, Nabil Assahub, [Alex Spieß](#), Jun Liang, Alexa Schmitz, Shanghua Xing, Serkan Gökpınar, Christoph Janiak: “The Complexity of Comparative Adsorption of C<sub>6</sub> Hydrocarbons (Benzene, Cyclohexane, *n*-Hexane) at Metal–Organic Frameworks”  
*Nanomaterials* **2022**, *12*, 3614.

---

## Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzungen chemischer Verbindungen

|                     |  |
|---------------------|--|
| 2-MIm               | 2-Methylimidazol                           |
| 4,4'-bpy            | 4,4'-Bipyridin                             |
| APTES               | (3-Aminopropyl)triethoxysilan              |
| BDC                 | Benzol-1,4-dicarboxylat/ Terephthalat      |
| BDP                 | Benzol-1,4-diphosphonat                    |
| BPDC                | 4,4'-Biphenyldicarboxylat                  |
| BTC                 | Benzol-1,3,5-tricarboxylat/ Trimesat       |
| BTeC                | Benzol-1,2,4,5-tetracarboxylat/ Pyromellit |
| DABCO               | Diazabicyclooctan                          |
| FDC                 | 2,5-Furandicarboxylat                      |
| Fum                 | Fumarat                                    |
| Im                  | Imidazol                                   |
| IPA                 | 1,3-Benzoldicarboxylat/ Isophthalat        |
| Isa-pz              | 5-(Pyrazolat-4-yl)isophthalat              |
| MA                  | Maleinsäureanhydrid                        |
| MB                  | Methylenblau                               |
| NDC                 | Naphthalendicarboxylat                     |
| PTZ                 | 4-(1,2,4-Triazol-4-yl)benzolphosphonat     |
| TDC                 | 2,5-Thiophendicarboxylat                   |
| TPDC                | 4,4''-Terphenyldicarboxylat                |
| [BMIm]              | 1-Butyl-3-methylimidazolium                |
| [EMIm]              | 1-Ethyl-3-methylimidazolium                |
| [Hal]               | Halogenid                                  |
| [MMIm]              | 1,3-Dimethylimidazolium                    |
| [NTf <sub>2</sub> ] | Bistriflimid                               |
| [OAc]               | Acetat                                     |
| [OTf]               | Triflat                                    |
| [TFA]               | Trifluoracetat                             |

### Sonstige Abkürzungen

|      |  |
|------|--|
| AAS  | Atomabsorptionsspektroskopie                                   |
| AMR  | <i>Area-to-Mass-Ratio</i> (dt. Oberfläche-zu-Masse-Verhältnis) |
| as   | <i>as synthesized</i> (dt. wie synthetisiert)                  |
| BET  | Brunauer-Emmett-Teller   |
| bzw. | beziehungsweise  |

|        |   |
|--------|---|
| CAS    | <i>Chemical Abstracts Service</i>   |
| CAU    | Christian-Albrechts-Universität zu Kiel   |
| CSD    | <i>Cambridge Structural Database</i>  |
| d.h.   | das heißt   |
| DGC    | <i>Dry Gel Conversion</i> (dt. Trockengelsynthese)  |
| DUT    | <i>Dresden University of Technology</i>   |
| dt.    | deutsch   |
| EDX    | <i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> (dt. Energiedispersive Röntgenspektroskopie)                            |
| engl.  | englisch  |
| et al. | <i>et alii</i> (dt. und andere)   |
| Gew.-% | Gewichtsprozent   |
| GIS    | Gismondin   |
| HKUST  | <i>Hong Kong University of Science and Technology</i>   |
| HSAB   | <i>Hard and Soft Acids and Bases</i> (dt. Harte und weiche Säuren und Basen)  |
| ht     | <i>high temperature</i> (dt. Hochtemperatur)  |
| IL     | <i>Ionic Liquid</i> (dt. ionische Flüssigkeit)  |
| IRMOF  | <i>Isorecticular MOF</i> (s.u.)   |
| IUPAC  | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (dt. Internationale Union für reine und angewandte Chemie) |
| lt     | <i>low temperature</i> (dt. Niedertemperatur)   |
| MER    | Merlinoit   |
| MIL    | <i>Matériaux de l'Institut Lavoisier</i>  |
| MOF    | <i>Metal-organic framework</i> (dt. Metall-organische Gerüstverbindung)   |
| MW     | Mikrowelle  |
| NMR    | <i>Nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> (dt. Kernspinresonanzspektroskopie)                                  |
| NU     | <i>Northwestern University of Illinois</i>  |
| PXRD   | <i>Powder X-Ray Diffraction</i> (dt. Pulverröntgendiffraktometrie)  |
| REM    | Rasterelektronenmikroskopie   |
| RTIL   | <i>Room-temperature Ionic Liquid</i> (dt. Raumtemperatur ionische Flüssigkeit)                                      |
| SBU    | <i>Secondary Building Unit</i> (dt. Sekundäre Baueinheit)   |
| SCXRD  | <i>Single Crystal X-Ray Diffraction</i> (dt. Einkristall-röntgenbeugung)  |
| SOD    | Sodalith  |

TGA Thermogravimetrische Analyse  
UiO *Universitetet i Oslo*  
z.B. zum Beispiel  
ZIF *Zeolitic Imidazolate Framework* (dt. Zeolithisches Imidazolat  
Netzwerk)

# Inhaltsverzeichnis

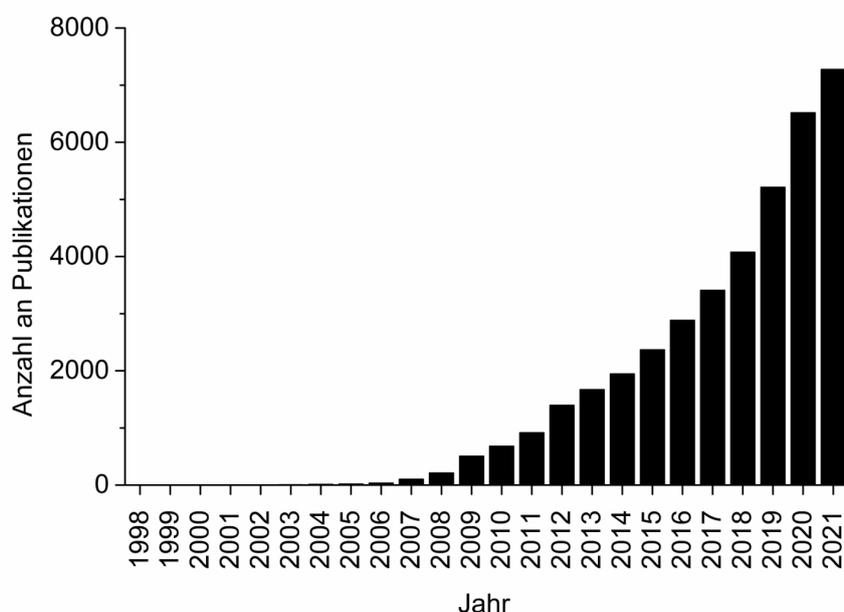
|       |  |     |
|-------|--|-----|
| I.    | Kurzzusammenfassung.....   | I   |
| II.   | Abstract.....  | II  |
| III.  | Publikationsliste.....   | III |
|       | Abkürzungsverzeichnis.....   | VII |
| 1     | Einleitung.....  | 1   |
| 1.1   | Metall-organische Gerüstverbindungen.....  | 1   |
| 1.1.1 | Aluminium-basierte MOFs.....   | 11  |
| 1.1.2 | Zeolithische Imidazolat Netzwerke.....   | 15  |
| 1.2   | MOF-Kompositmaterialien.....   | 18  |
| 1.2.1 | Holz — Struktur und Eigenschaften.....   | 18  |
| 1.2.2 | MOF@Holz-Kompositmaterialien.....  | 22  |
| 1.3   | Ionische Flüssigkeiten.....  | 24  |
| 1.3.1 | Physikochemische Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten.....  | 25  |
| 1.3.2 | Hydrophile ionische Flüssigkeiten.....   | 26  |
| 1.3.3 | Wassersorption in ionischen Flüssigkeiten.....   | 27  |
| 2     | Zielsetzung und Motivation.....  | 30  |
| 3     | Kumulativer Teil.....  | 31  |
| 3.1   | Wood modification for the synthesis of MOF@wood composite materials with increased metal–organic framework (MOF) loading.....        | 31  |
| 3.2   | Water sorption by ionic liquids: Evidence of a diffusion-controlled sorption process derived from the case study of [BmIm][OAc]..... | 65  |
| 4     | Beiträge an weiteren Veröffentlichungen als Koautor.....   | 92  |
| 5     | Unveröffentlichte Ergebnisse.....  | 112 |
| 5.1   | Synthese von MIL-100(Fe)@Holz-Kompositen.....  | 112 |
| 5.2   | Synthese von MOF@Holz-Kompositen mit Holz-Hobelscheiben.....   | 116 |
| 6     | Experimentalteil.....  | 120 |
| 6.1   | Verwendete Chemikalien.....  | 120 |
| 6.2   | Analytische Methoden.....  | 120 |
| 6.3   | Synthese von MIL-100(Fe) und MIL-100(Fe)@Holz-Kompositen.....  | 121 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 6.4 | Beschichtung mit Silikopen® P50/X ..... | 122 |
| 7   | Zusammenfassung.....                    | 123 |
| 8   | Anhang.....                             | 130 |
|     | Literaturverzeichnis .....              | 133 |

# 1 Einleitung

## 1.1 Metall-organische Gerüstverbindungen

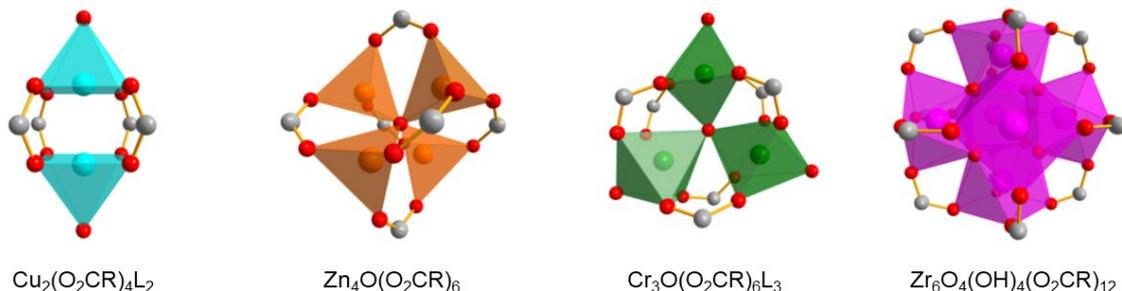
Im Jahre 1989 postulierten Hoskins und Robson die Existenz dreidimensionaler Netzwerke aus tetraedrischen oder oktaedrischen Zentren, die, über stäbchenförmige Verbindungseinheiten verknüpft, eine regelmäßige Struktur mit Hohlräumen ausbilden könnten.<sup>1,2</sup> Sie setzten damit die Grundlage für das Gebiet der retikulären Chemie, also der Chemie der Verknüpfung molekularer Bausteine zur Synthese kristalliner und offener Netzwerke.<sup>3</sup> Zu diesen Netzwerken zählen auch Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs, engl. *metal-organic frameworks*). Der Begriff MOF wurde erstmals 1995 von Yaghi *et al.* zur Beschreibung der Netzwerke  $\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1.5}\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1.25}$  ( $4,4'\text{-bpy}$  = 4,4'-Bipyridin) und  $\text{CoC}_6\text{H}_3(\text{COOH}_{1/3})_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_2\cdot 2/3\text{NC}_5\text{H}_5$  verwendet.<sup>4,5</sup> Laut der heute gültigen Definition der IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) sind MOFs Koordinationsnetzwerke, die über organische Liganden verknüpft sind und potenzielle Hohlräume besitzen. Sie stellen eine Subgruppe der Koordinationspolymere dar, also der Koordinationsverbindungen, die aus sich wiederholenden Einheiten bestehen und sich entweder über eine, zwei oder drei Dimensionen erstrecken.<sup>6</sup> Als MOFs werden darauf basierend die zwei- und dreidimensionalen Koordinationspolymere bezeichnet.<sup>7</sup> Seit ihrer ersten Beschreibung ist das wissenschaftliche Interesse an MOFs stetig gestiegen, bis zum Jahr 2021 wurden etwa 40.000 wissenschaftliche Artikel auf diesem Gebiet veröffentlicht (Abbildung 1).<sup>8</sup>



**Abbildung 1** Anzahl der Suchergebnisse zu Veröffentlichungen auf dem Gebiet Metall-organischer Gerüstverbindungen im CAS SciFinder® zwischen den Jahren 1998 und 2021. Der Suchbegriff „metal-organic framework“ wurde verwendet und auf die Konzepte „Metal-organic frameworks“, „Zeolitic imidazolate frameworks“, „porous materials“ und „coordination polymers“ sowie auf Veröffentlichungen in Journalen und Review-Artikeln begrenzt.<sup>8</sup> Durchführung der Suche Ende Juli 2022.

Metall-organische Gerüstverbindungen zeichnet ihr anorganisch-organischer Hybridcharakter aus. Sie bestehen aus Metallzentren oder -clustern, welche als *Secondary Building Unit* (SBU) bezeichnet werden, die durch organische Liganden, als Linker bezeichnet, miteinander verknüpft werden und so die mehrdimensionale Netzstruktur aufspannen.<sup>9</sup> Die Vielfalt an SBUs und Linkern und die Möglichkeit, diese in unterschiedlichen Kombinationen zu verknüpfen, sowie die Möglichkeit, die Linker weiter zu funktionalisieren, heben MOFs von anderen klassischen porösen Materialien wie Zeolithen und Aluminosilikaten ab.<sup>7,10,11</sup>

Die anorganische Einheit, die SBU, besteht klassischerweise aus Metall-Oxo-Clustern, welche die unterschiedlichsten Strukturen ausbilden können (Abbildung 2). So bildet sich beispielsweise im Kupfer-BTC MOF (BTC = Benzol-1,3,5-tricarboxylat) HKUST-1 (HKUST = *Hong Kong University of Science and Technology*) eine Schaufelrad-Struktur (engl. *paddlewheel*) mit der allgemeinen Formel  $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_2$  aus, wobei die Einheit  $\text{O}_2\text{CR}$  den Linker darstellt und L für einen weiteren axialen Liganden steht.<sup>12,13</sup> Das Zink-BDC basierte Netzwerk (BDC = Benzol-1,4-dicarboxylat) MOF-5 weist hingegen einen tetrametallischen  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6$ -Cluster mit einem  $\mu_4$ -oxo Zentrum auf.<sup>12,14</sup> In Abbildung 2 sind zusätzlich noch das Chrom-Cluster  $\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3$ , wie es beispielsweise in MIL-101(Cr) (MIL = *Matériaux de l'Institut Lavoisier*) gebildet wird,<sup>15,16</sup> und das Zirkonium-Cluster  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{CR})_{12}$ , wie es sich zum Beispiel in UiO-66 (UiO = *Universitetet i Oslo*) ausbildet,<sup>17</sup> gezeigt.

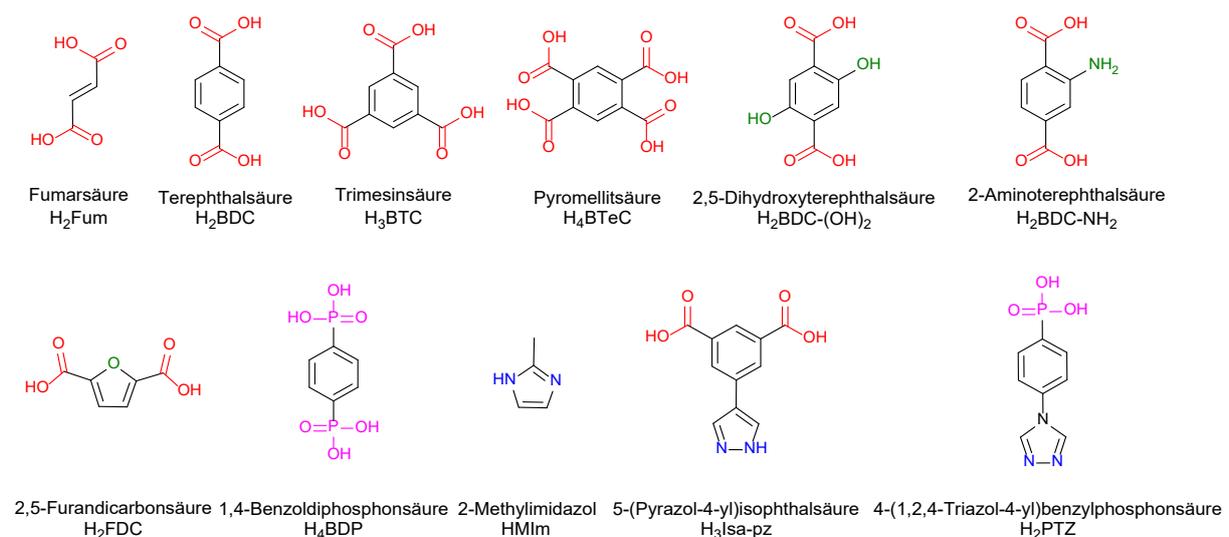


**Abbildung 2** Einige beispielhafte SBUs, welche in MOF-Strukturen gebildet werden können. Rot: O, Grau: C, Cyan: Cu, Orange: Zn, Grün: Cr, Magenta: Zr. Abbildungen erstellt aus den Kristallstrukturdaten der MOFs (von links nach rechts): HKUST-1 (CSD-Refcode FIQCEN, Ref. 13), MOF-5 (CSD-Refcode SAHYOQ, Ref. 14), MIL-101(Cr) (CSD-Refcode OCUNAC, Ref. 16) und UiO-66 (CSD-Refcode RUBTAK, Ref. 17). Der Rest R ist in allen Fällen nicht gezeigt. Der Ligand L ist in den betroffenen SBUs als weiteres Sauerstoff-Atom gekennzeichnet.

Die Struktur der SBU wird dabei hauptsächlich vom Metall bestimmt. So bildet  $\text{Cu}^{2+}$  in der Regel immer die oben genannte *paddlewheel*-Struktur, dreiwertige Metallkationen wie  $\text{Cr}^{3+}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$  bilden häufig den trinuklearen  $\text{M}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3$ -Cluster, vierwertige  $\text{Zr}^{4+}$ -Kationen bilden meistens komplexere, multinukleare Cluster.<sup>18</sup> Die Struktur der  $\text{Zn}^{2+}$ -Cluster hingegen wird auch durch die Wahl des Linkers bestimmt: während mit Carboxylat-Linkern, wie im Beispiel von MOF-5, die vierkernige  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6$ -SBU gebildet wird, führen Stickstoff-basierte Liganden, wie am Beispiel von ZIF-8 (ZIF = *Zeolitic Imidazolate Framework*) gezeigt (siehe Kapitel 1.1.2), zur Ausbildung eines mononuklearen, tetraedrischen  $\text{Zn}(\text{NR})_4$ -

Clusters.<sup>14,19</sup> Aluminium-basierte SBUs bilden im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen häufig keine diskreten SBUs aus, sondern unendliche Ketten von oktaedrisch-koodinierten  $Al^{3+}$ -Kationen mit der allgemeinen Formel  $Al(OH)(O_2CR)_2$  (siehe Kapitel 1.1.1).<sup>18</sup>

Ebenso vielfältig und variabel wie die Wahl der Metalle und SBUs ist die Anzahl möglicher Linker. Während die Mehrheit der Linker Carboxylat-Gruppen als verbrückende Einheit beinhalten, sind auch Stickstoff-, Sulfonat- und Phosphonat-basierte Linker bekannt.<sup>18,20,21</sup> Um eine Netzwerkstruktur aufbauen zu können, müssen die Linker mehrzählig bzw. multidentat sein. Ein Beispiel für einen bidentaten Linker sind das bereits genannte BDC-Anion (Terephthalat) oder das Fumarat-Anion (Fum), während das BTC-Anion (Trimesat) ein Beispiel für einen tridentaten Linker darstellt. Tetradentate Linker kommen weniger häufig vor, dennoch können auch solche, wie zum Beispiel das Pyromellit-Anion (BTeC), verwendet werden. Daneben können auch sogenannte multifunktionelle Linker eingesetzt werden, also solche, die nicht nur eine Art funktioneller Gruppen zur Verbrückung verwenden.<sup>22,23,24,25,26</sup> Zudem können neben den verbrückenden Einheiten weitere funktionelle Gruppen oder auch Heteroatome (in Liganden mit aromatischen Ringen) eingebracht werden.<sup>27</sup> Eine Auswahl beispielhafter Linker ist in Abbildung 3 gezeigt.

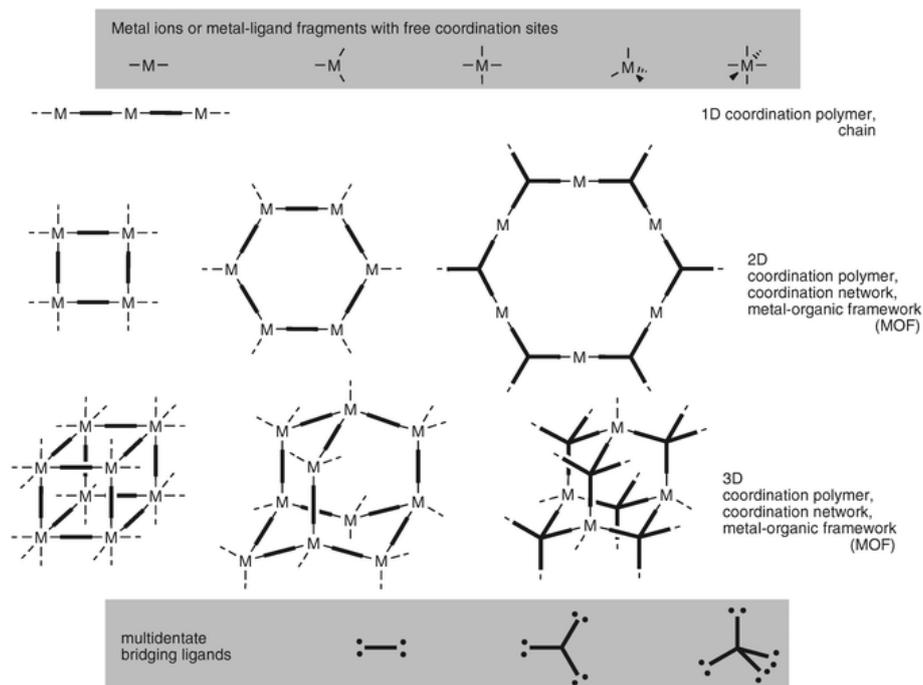


**Abbildung 3** Einige ausgewählte Linker, welche zur Synthese von MOFs eingesetzt werden können. Rot: Carboxylat-verbrückende Einheit, Magenta: Phosphonat-verbrückende Einheit, Blau: Stickstoff-verbrückende Einheit, Grün; Heteroatom bzw. weitere funktionelle Gruppe.

Durch die Vielzahl möglicher Metalle/SBUs und Linkern ergibt sich eine noch größere Vielfalt möglicher MOF-Strukturen, die gebildet werden können (Abbildung 4). In der *Cambridge Structural Database* (CSD) waren mit Stand Januar 2020 mehr als 99.000 MOF-Strukturen hinterlegt.<sup>28</sup>

Zu den bekanntesten Strukturen gehören HKUST-1, MOF-5, MIL-101 und UiO-66, welche im Folgenden kurz näher dargestellt werden. Zuvor sei noch erwähnt, dass es keine Regeln zur Benennung von MOFs gibt. Häufig werden Trivialnamen verwendet, die eine Abkürzung des

Instituts darstellen, in dem eine Struktur erstmalig synthetisiert wurde (so der Fall bei HKUST, MIL und UiO), gefolgt von einer Zahl zur Nummerierung.<sup>6</sup>



**Abbildung 4** Die Kombination von Metallen mit verschiedener Koordinationsgeometrie und Linkern mit unterschiedlicher Anzahl an koordinierenden Gruppen und Geometrien führt zu einer Vielzahl möglicher Strukturen in mehreren Dimensionen. Nachgedruckt mit Genehmigung von Ref. 7. Copyright 2010 Royal Society of Chemistry.

HKUST-1 besteht, wie zuvor bereits erwähnt, aus  $\text{Cu}^{2+}$  und dem BTC-Linker. In der Struktur wird die Cu-*paddlewheel*-SBU von je einer Carboxylat-Gruppe von vier verschiedenen BTC-Molekülen koordiniert. Die jeweils zwei freien Carboxylat-Gruppen eines BTC-Moleküls koordinieren entsprechend an zwei weitere SBUs, wodurch das poröse Netzwerk aufgespannt wird. Dabei entstehen quadratische Poren, die  $9 \times 9 \text{ \AA}$  groß sind ( $1 \text{ \AA}$  (gesprochen Ängström) =  $0.1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ).<sup>13</sup> Durch das Entfernen von Gastmolekülen aus den Poren (Aktivierung) kann eine BET-Oberfläche (BET = Brunauer-Emmett-Teller) von bis zu  $1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erreicht werden.<sup>29</sup> Neben dem Cu-MOF sind weitere isostrukturelle Analoga mit anderen Metallen wie  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  oder  $\text{Mn}^{2+}$  bekannt.<sup>30,31</sup>

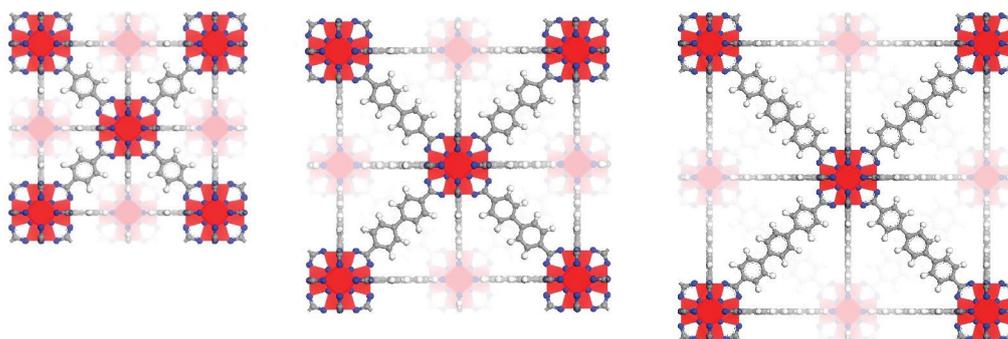
MOF-5 wird aus  $\text{Zn}^{2+}$ -Salzen und dem BDC-Linker synthetisiert. Dabei bildet sich das oben genannte  $\text{Zn}_4\text{O}$ -Cluster aus, welches durch sechs Liganden koordiniert wird und so die Gerüststruktur bildet. Als Folge der alternierenden Bild-Spiegelbild-Ausrichtung der SBUs bilden sich zwei unterschiedlich große Poren aus, die Durchmesser von  $15.1$  und  $11.0 \text{ \AA}$  aufweisen.<sup>14</sup> Nach Aktivierung des MOFs kann eine BET-Oberfläche von über  $3300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erzielt werden.<sup>32</sup>

Gerüstverbindungen des Typs MIL-101(M) ( $\text{M} = \text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  oder  $\text{Al}^{3+}$ ) beinhalten ebenso wie MOF-5 den BDC-Linker, die zugrunde liegende SBU ist allerdings der trinukleare  $\text{M}_3\text{O}$ -Cluster, wodurch sich eine grundlegend unterschiedliche Struktur ausbildet. Unabhängig von der Wahl

des Metalls bilden sich drei isostrukturelle MOFs, bei denen die SBU von sechs Linkermolekülen koordiniert wird. Dabei bildet sich eine Gerüstverbindung, welche, im Fall von MIL-101(Cr), zwei unterschiedliche Poren mit Durchmessern von 29 und 34 Å besitzt. Durch die großen Poren ist eine BET-Oberfläche von bis zu 4100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> erreichbar.<sup>15</sup>

Wird der BDC-Linker mit dem hexanuklearen Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>-Cluster kombiniert, so bildet sich hingegen das MOF UiO-66. Die SBU wird hier von zwölf Linkern koordiniert, wobei sich zwei verschiedene Poren bilden, eine tetragonale und eine oktaedrische mit Durchmessern von 8 und 11 Å, die über 6 Å große Porenöffnungen zugänglich sind.<sup>17,33</sup> Die BET-Oberfläche kann bis zu 1580 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> betragen.<sup>34</sup>

Das Bauprinzip von MOFs, basierend auf der SBU als gemeinsame Einheit, und die Grundlagen der retikulären Chemie ermöglichen die Synthese strukturgleicher MOFs durch die einfache Verlängerung des Liganden. Dadurch können sowohl die Funktionalitäten in der Pore als auch die Porengröße selbst variiert werden. Die wohl bekanntesten Vertreter dieses Prinzips sind die MOFs der IRMOF-Reihe (IRMOF = *isoreticular MOF*). Die Grundlage bildet dabei MOF-5, welches in diesem Zusammenhang auch als IRMOF-1 bezeichnet wird. Wird als Linker statt des BDC das mit einem weiteren Benzolring funktionalisierte 1,4-NDC (NDC = Naphthalendicarboxylat) verwendet, entsteht dabei IRMOF-7, während die Verwendung des verlängerten Linkers BPDC (BPDC = Biphenyldicarboxylat) zur Bildung von IRMOF-10 führt. Alle diese IRMOFs haben dieselbe kubische Topologie, unterscheiden sich aber in der Porenchemie, sowie dem Porendurchmesser und der BET-Oberfläche.<sup>35</sup> Auch für das MOF UiO-66 sind isoretikuläre Strukturen bekannt, nämlich UiO-67 und UiO-68. Dabei wird der BTC-Linker jeweils durch die verlängerten Linker BPDC bzw. TPDC (TPDC = Terphenyldicarboxylat) ersetzt (Abbildung 5). Dabei steigt die Größe der Porenöffnung mit der Länge des Linkers von 6 Å über 8 Å auf 10 Å.<sup>17</sup>



**Abbildung 5** Beispiel einer isoretikulären Verlängerung. Von links nach rechts: UiO-66, UiO-67 und UiO-68. Rot: Zr, Blau: O, Grau: C, Weiß: H. Nachgedruckt und angepasst mit Genehmigung von Ref. 17. Copyright 2008 American Chemical Society.

Zudem ergibt sich eine zusätzliche Vielfalt an möglichen MOFs durch das Auftreten unterschiedlicher Strukturisomere bei Verwendung des gleichen Metalls und Linkers. So kann durch die Kombination von Cr<sup>3+</sup>-Salzen und dem BDC-Liganden nicht nur das bereits erwähnte

MIL-101(Cr) entstehen, sondern auch die MOFs MIL-88B(Cr) und MIL-53(Cr). MIL-101(Cr) und MIL-88B(Cr) unterscheiden sich dabei lediglich in ihrer Topologie. Während in MIL-101(Cr) die MTN-e Topologie ausgebildet wird, ist es in MIL-88B(Cr) die *acs* Topologie.<sup>16,36,37</sup> Im Gegensatz dazu bildet sich in MIL-53(Cr) nicht die  $\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3$ -SBU, sondern Ketten aus  $\mu$ -OH-verknüpften  $\text{Cr}^{3+}$ -Oktaedern, welche durch den Linker miteinander verknüpft werden und so eindimensionale Kanäle ausbilden.<sup>38</sup>

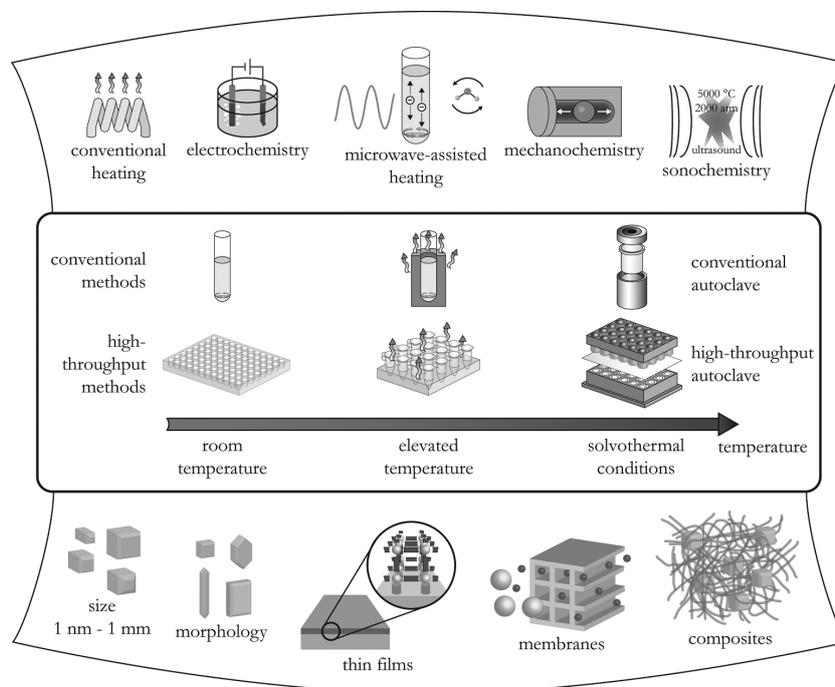
Ebenso gibt es verschiedene Strukturisomere für Zr-BDC-MOFs. Neben dem bereits erwähnten UiO-66, welches dreidimensionale Poren ausbildet, entstehen im Isomer MIL-140A dreieckige, eindimensionale Kanäle.<sup>39</sup> In dem anderen Polymorph EHU-30, welches das kinetisch bevorzugte Produkt ist, ist jede SBU zu acht anderen SBUs verknüpft, wodurch sich ein hexagonal primitives Netz ausbildet, während bei UiO-66 jede SBU mit zwölf weiteren SBUs verbunden ist und ein kubisches Kristallsystem ausbildet.<sup>40</sup>

Neben den bisher beschriebenen dreidimensionalen MOFs können auch zweidimensionale Strukturen gebildet werden. Diese entstehen häufig mit zweiwertigen Metallen wie  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  oder  $\text{Co}^{2+}$ , die eine *paddlewheel*-SBU bilden und über bidentate Linker verknüpft werden (siehe Abbildung 4).<sup>41</sup> Solche 2D-MOFs können dennoch in permanent poröse, dreidimensionale Strukturen überführt werden. Mit dem sogenannten „*pillared layer*“-Ansatz können die 2D-Schichten (*layer*) mit unterschiedlichen Diaminen (*pillar*) miteinander verbrückt werden, wodurch 3D-poröse Strukturen mit variabler Porengröße je nach verwendeter *pillar* hergestellt werden können.<sup>42</sup> Als *pillar* werden dabei häufig die Diamine DABCO (Diazabicyclooctan), Pyrazin oder 4,4'-bpy verwendet.<sup>43,44</sup>

Eine zusätzliche Vielfalt an MOFs ergibt sich durch die Verwendung von gemischt-metallischen (*mixed-metal*) und gemischt-Linker (*mixed-linker*) MOFs.<sup>45</sup> *Mixed-metal* MOFs werden dabei also solche MOFs definiert, die in ihrer Struktur mehr als ein Metall aufweisen.<sup>46</sup> Die erfolgreiche Synthese gemischt-metallischer MOFs und deren Stabilität basiert dabei stark auf der Verwendung chemisch ähnlicher Metalle, bezogen auf die Ladung, den Ionenradius und auch die Lewis-Azidität.<sup>47</sup> In *mixed-linker* MOFs werden analog mindestens zwei verschiedene Linker miteinander kombiniert. In dieser Hinsicht können die bereits erwähnten *pillared-layer* MOFs auch als *mixed-linker* MOFs angesehen werden.<sup>48</sup> Auch bei den *mixed-linker* MOFs führt die Verwendung ähnlicher Liganden zu stabileren Strukturen. Dabei können zum Beispiel eine Mischung von unfunktionalisierten und funktionalisierten Linkern oder die Kombination unterschiedlicher Linker mit ähnlicher Geometrie verwendet werden.<sup>49,50</sup>

Ebenso vielfältig wie die Strukturen sind auch die möglichen Synthesen für MOFs. Diese umfassen neben Raumtemperatur-Synthesen unter anderem auch Synthesen mit konventioneller Erwärmung, Mikrowellen-unterstützte Synthesen, Synthesen unter solvo-/hydrothermalen Bedingungen, elektrochemische Synthesen oder auch mechanochemische

Synthesen.<sup>51</sup> Eine Übersicht möglicher Syntheserouten ist in Abbildung 6 gezeigt. Aus energetischen Aspekten erscheint eine Raumtemperatursynthese erstrebenswert zu sein, allerdings ist diese nicht auf jede Struktur anwendbar. Einige MOFs, die auf diese Weise synthetisiert werden können, sind zum Beispiel MOF-5, MOF-74(Zn) ( $\text{Zn}^{2+} + \text{BDC}(\text{OH})_2$ ) und MIL-100(Fe) ( $\text{Fe}^{3+} + \text{BTC}$ ).<sup>52,53</sup>



**Abbildung 6** Übersicht über mögliche Syntheserouten, -bedingungen und Reaktionsprodukte bei der Darstellung von MOFs. Nachgedruckt mit Genehmigung von Ref. 51. Copyright 2012 American Chemical Society.

Bei der konventionellen Erwärmung werden die Präkursoren bei Umgebungsdruck im Lösemittel elektrisch erhitzt, eventuell auch unter Rückflussbedingungen. Beispiele dafür sind die MOFs CAU-10-H (CAU = Christian-Albrechts-Universität) oder Aluminiumfumarat.<sup>54,55</sup> Unter solvothermaler Synthese wird die Synthese in geschlossenen Systemen oberhalb des Siedepunktes des Lösemittels verstanden, wodurch in dem System eine autogene Druckerhöhung erfolgt. Ein Sonderfall stellt dabei die Hydrothermalsynthese dar, bei der das verwendete Lösemittel Wasser ist.<sup>56</sup> Eine Modifizierung der solvo-/hydrothermalen Synthese ist die sogenannte Trockengelsynthese (engl. *dry-gel conversion*, DGC), bei der die festen Präkursoren nicht im Lösemittel gelöst werden, sondern im entstehenden Dampfraum während der Synthese zum MOF assemblieren. Diese Methode ist besonders sparsam, da nur ein Bruchteil des Lösemittels im Vergleich zur klassischen Synthese benötigt wird, welches zudem wiederverwendet werden kann.<sup>57,58</sup> Die Mikrowellen (MW)-unterstützte Synthese kann auch als Solvothermalsynthese bei hohen Temperaturen und hohen Druck angesehen werden. Allerdings führt die Verwendung von MW zu einer deutlich schnelleren Erwärmung als konventionelles Erhitzen und auch zu deutlich reduzierten Reaktionszeiten, wodurch diese

Synthesen deutlich energieeffizienter sind.<sup>51</sup> So konnte zum Beispiel MIL-100(Cr) mittels MW-Synthese innerhalb von vier Stunden mit vergleichbaren Ausbeuten zur konventionellen Synthese hergestellt werden, welche allerdings vier Tage benötigt.<sup>59</sup> Zudem kann auch die MW-Synthese mit der DGC kombiniert werden (MW-DGC).<sup>60</sup> MOF-Synthesen unter Verwendung von Ultraschall, elektrochemische Reaktionen oder auch lösemittelfreie mechanochemische Synthesen sind ebenfalls bekannt, allerdings ist die Anzahl an so hergestellten MOFs noch vergleichsweise gering.<sup>51,61,62</sup>

Auch wenn Kristallinität und Porosität laut IUPAC-Definition keine Voraussetzungen sind, so zeichnen diese Eigenschaften dennoch die meisten MOFs aus.<sup>6</sup> Jedoch steigt auch das Interesse an amorphen oder sogar flüssigen MOFs.<sup>63</sup> Dennoch fallen MOFs in der Regel als mikrokristalline Pulver aus, die Charakterisierung der Produkte erfolgt daher über die Methode der Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD, engl. *powder X-ray diffraction*). Können MOFs als einkristallines Material synthetisiert werden, kann deren Struktur auch mittels Einkristallröntgendiffraktometrie (SCXRD, engl. *single-crystal X-ray diffraction*) gelöst werden.<sup>64</sup>

Die hohe Porosität und das hohe Porenvolumen sind ebenfalls herausragende Eigenschaften von MOFs. Die bisher höchste gemessene BET-Oberfläche liegt bei  $7140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für das MOF NU-110 (NU = *Northwestern University of Illinois*) bei einem Porenvolumen von  $4.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . In derselben Veröffentlichung wurde ebenfalls die obere Grenze für die BET-Oberfläche berechnet. Wird ein Linker bestehend aus aneinandergereihten Acetylen-Einheiten verwendet, wäre theoretische eine BET-Oberfläche von  $14600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erreichbar.<sup>65</sup> Die Berechnung der BET-Oberfläche und des Porenvolumens erfolgt anhand der Analyse von Gassorptionsisothermen, wobei als Gase in der Regel Stickstoff oder Argon verwendet werden. Die Messung erfolgt dabei am Siedepunkt des Gases ( $77 \text{ K}$  für Stickstoff bzw.  $87 \text{ K}$  für Argon), da die Adsorption des Gases (Adsorptiv) auf der Oberfläche des untersuchten Materials (Adsorbens) nur auf der schwachen van-der-Waals-Wechselwirkung beruht. Die Kombination von Adsorptiv und Adsorbens wird als Adsorbat bezeichnet. Die resultierende Sorptionsisotherme besteht sowohl aus einer Adsorptions- als auch einer Desorptionsisotherme. Anhand der Form der Isothermen können sechs verschiedenen Isothermentypen und fünf verschiedene Arten von Hysterese unterschieden werden, welche einen Hinweis auf die Porenstruktur des Materials geben. Als Hysterese wird dabei ein nicht-überlappender Verlauf von Adsorptions- und Desorptionsisotherme bezeichnet. Für die Klassifizierung und Interpretation der verschiedenen Typen wird an dieser Stelle auf die Fachliteratur verwiesen.<sup>66</sup> Die Berechnung der Oberfläche kann danach anhand der bereits erwähnten BET-Theorie erfolgen, oder unter Verwendung des Langmuir-Modells. Dabei stellt das von Brunauer, Emmett und Teller entwickelte BET-Modell eine Erweiterung des Langmuir-

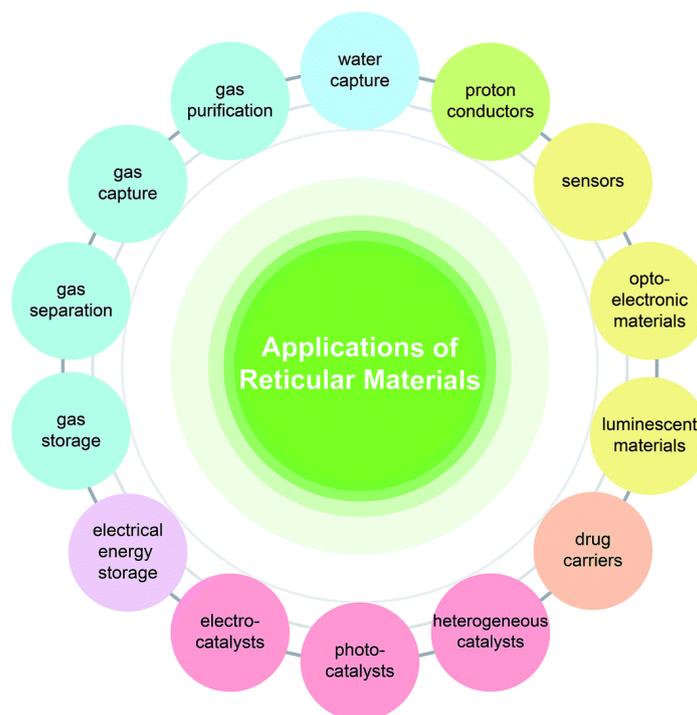
Models dar. Während im Langmuir-Modell davon ausgegangen wird, dass das Adsorptiv eine Monolage auf der Oberfläche des Adsorbens bildet, geht das BET-Modell von einer Multilagenadsorption aus.<sup>67,68</sup> Als Folge der unterschiedlichen Annahmen resultieren beide Modelle auch in unterschiedlichen Ergebnissen, der Standard ist heute jedoch das BET-Modell. Neben der spezifischen Oberfläche können mittels Gassorption auch das Porenvolumen und die Porenverteilung eines Materials bestimmt werden. Die Größe der Poren wird dabei in drei Klassen unterteilt: mikroporöse Materialien haben Poren kleiner als 2 nm, mesoporöse Materialien besitzen Porendurchmesser zwischen 2 und 50 nm und Poren größer als 50 nm werden als Makroporen bezeichnet.<sup>66</sup> Jedoch hat die Anwendung der BET-Theorie auf MOFs Limitationen, denn darin wird davon ausgegangen, dass eine flache Oberfläche vorliegt, auf der eine unendliche Multilage wachsen kann. Dies ist in den Poren von mikro- bis mesoporösen MOFs nicht möglich, da es zur vollständigen Porenfüllung mit dem Adsorptiv kommen kann.<sup>69,70</sup> Rouquerol *et al.* haben daraufhin vier Konsistenzkriterien eingeführt, die die Anwendung der BET-Theorie auf MOFs ermöglichen und vereinheitlichen sollen.<sup>71</sup> So konnte gezeigt werden, dass die BET-Theorie bei Verwendung und Einhaltung konsistenter Kriterien verlässliche Ergebnisse erzielen kann.<sup>72</sup>

Neben der Porosität zeichnet viele MOFs auch deren chemische und thermische Stabilität aus. Generell kann die chemische Stabilität von MOFs mit Hilfe des HSAB-Konzepts (*Hard and Soft Acids and Bases*, dt. harte und weiche Säure und Basen) abgeschätzt werden.<sup>73</sup> Demnach sind Verbindungen aus harten Lewis-Säuren und -Basen sowie weichen Lewis-Säuren und -Basen besonders stabil.<sup>74</sup> Die Härte wird dabei von der Ladung und der Größe des Ions beeinflusst, in Summe also von der Polarisierbarkeit. Beispiele für harte Säuren und Basen sind hochgeladene Kationen wie  $Zr^{4+}$  oder  $Cr^{3+}$  und Carboxylat-Anionen. Als weich werden hingegen Kationen mit niedriger Ladung wie  $Au^+$  oder  $Cu^+$  und Anionen wie Thiocyanate oder Cyanide klassifiziert. Die Grenze zwischen harten und weichen Säuren und Basen ist allerdings nicht eindeutig, so liegen beispielsweise  $Zn^{2+}$  und aromatische Amine wie Pyridin oder Imidazolate im Grenzbereich. In Übereinstimmung mit dem HSAB-Konzept sind die beiden  $Zr^{4+}$ - und  $Cr^{3+}$ -BDC MOFs UiO-66 und MIL-101(Cr) äußerst stabil gegenüber verschiedenen Lösemitteln und bei verschiedenen pH-Werten.<sup>75,76,77</sup> Die beiden MOFs MOF-5 und HKUST-1 kombinieren hingegen eine vergleichsweise weiche Lewis-Säure mit einem Carboxylat-Linker als harte Lewis-Base. Daraus resultiert eine geringe chemische Stabilität, vor allem gegenüber Wasser und Luftfeuchtigkeit.<sup>78,79,80</sup> Thermisch sind die meisten MOFs ebenfalls äußerst stabil. Die mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmten Zersetzungstemperaturen liegen häufig über 300 °C, in einigen Fällen sogar jenseits der 600 °C.<sup>81</sup>

Die Eigenschaften metallorganischer Gerüstverbindungen können über die Funktionalisierung des Linkers weitergehend variiert werden. Ein Beispiel dafür sind die MOFs der Reihe

CAU-10-X, die aus  $\text{Al}^{3+}$  und einer funktionalisierten Isophthalsäure (an der 5-Position) bestehen, dabei kann  $X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NO}_2, \text{NH}_3$  oder  $\text{OH}$  sein. Durch die Variation des Linkers können dabei vor allem die Sorptionseigenschaften gegenüber Gasen und Dämpfen variiert werden, was eine Folge des geänderten Porenvolumens, der BET-Oberfläche und der Porenchemie ist.<sup>49</sup> Eine weitere Möglichkeit zur Modifizierung der Porosität ist die Einführung sogenannter Defektstellen, was vor allem für das MOF UiO-66 bekannt ist.<sup>82,83</sup> Diese Defekte werden unterschieden in solche, bei denen ein oder mehrere Linker-Moleküle an einer SBU durch nicht verbrückende Liganden ersetzt werden (*missing-linker* Defekte) und solche, bei denen ganze SBUs inklusive koordinierter Liganden innerhalb der Kristallstruktur entfernt werden (*missing-cluster* Defekte). Durch die Variation dieser Defekte lässt sich erneut die Porosität insgesamt stark variieren oder auch die Morphologie und Größe der entstehenden Kristallite.<sup>84</sup>

Die hohe Anzahl an Strukturen aber auch die Variabilität vorhandener Strukturen und die Stabilität von MOFs hat zu einer Vielzahl an untersuchten potenziellen Anwendungen geführt, eine Übersicht solcher potenziellen Anwendungsgebiete ist in Abbildung 7 gezeigt.<sup>85</sup>



**Abbildung 7** Übersicht über potenzielle Anwendungsgebiete retikulärer Materialien, zu denen auch MOFs zählen. Nachgedruckt mit Genehmigung von Ref. 85. Copyright 2017 Royal Society of Chemistry.

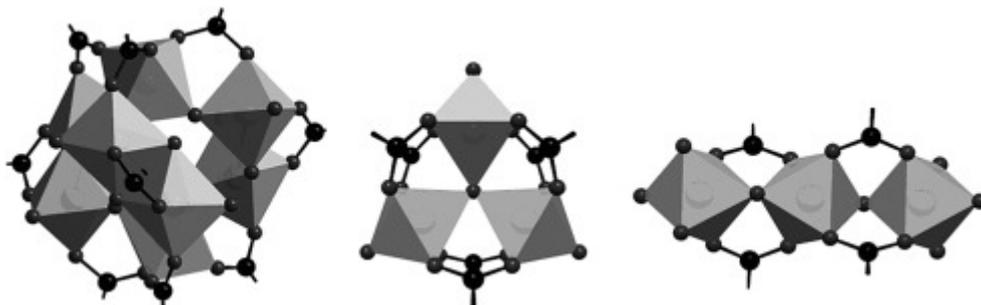
Wegen ihres mikro- bis mesoporösen Charakters sind vor allem Anwendungen im Bereich der Gassorption, -speicherung und -trennung weitgehend untersucht.<sup>86</sup> Einige Beispiele dafür sind die Sorption von  $\text{CO}_2$ ,<sup>87</sup> die Trennung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  aus Gasmischungen,<sup>88</sup> die Speicherung von  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$  für energiebezogene Anwendungen<sup>89,90</sup> oder auch die Entfernungen toxischer Gase wie  $\text{CO}$  und  $\text{SO}_2$  aus der Luft.<sup>91,92</sup> Neben der Adsorption von

Gasen ist auch die Sorption von Dämpfen wie Wasser oder Ethanol von Relevanz, vor allem in den Bereichen der Trinkwassergewinnung und der sorptionsgetriebenen Wärmetransformation.<sup>93,94</sup> Daneben werden MOFs unter anderem für Anwendungen in der Sensorik,<sup>95,96</sup> der heterogenen Katalyse,<sup>97,98</sup> als optoelektronische oder lumineszente Materialien<sup>99,100</sup> oder im biomedizinischen Bereich wie dem Arzneimitteltransport untersucht.<sup>101</sup>

Trotz ihres hohen Potenzials ist die realwirtschaftliche Kommerzialisierung von MOFs weiterhin wenig relevant. Es gibt nur eine Handvoll von Unternehmen, die MOFs kommerziell vertrieben haben oder dies noch tun. Dazu gehören beispielsweise ION-X™ des von Omar Farha gegründeten Unternehmens NuMat Technologies oder die von der BASF SE vertriebenen Basolite®-Materialien.<sup>70</sup> Gründe dafür sind einerseits die komplexe Skalierung der MOF-Synthese vom Labormaßstab hin zu einer Massenproduktion und andererseits die damit verbundenen hohen Produktionskosten, weshalb konventionelle Materialien wie Zeolithe oder Aktivkohle weiterhin bevorzugt werden und MOFs, zumindest kurz- bis mittelfristig, eher Verwendung als Nischenprodukte finden.<sup>102</sup>

### 1.1.1 Aluminium-basierte MOFs

Eine Möglichkeit zur Reduzierung der Produktionskosten von MOFs ist die Verwendung häufig vorkommender und günstiger Metalle wie Aluminium.<sup>103</sup> Wegen seines nach dem HSAB-Konzept harten Charakters und der hohen Oxophilie bildet Aluminium als dreiwertiges Kation  $Al^{3+}$  besonders stabile MOFs mit Carboxylat-Linkern, wobei nach bisherigem Stand das Aluminium immer oktaedrisch koordiniert wird.<sup>104</sup> Aluminium-basierte MOFs zeichnet eine hohe strukturelle Vielfalt aus.<sup>105</sup> So sind nicht nur MOFs bekannt, denen eine klassische multinukleare SBU zugrunde liegt, wie die Al-BTC MOFs MIL-96,<sup>106</sup> MIL-100<sup>107</sup> und MIL-110,<sup>108</sup> sondern häufig auch unendliche Ketten von  $AlO_6$ -Oktaedern, welche durch den Linker verknüpft werden und so eindimensionale Kanäle ausbilden, wie beispielsweise CAU-10,<sup>49</sup> MIL-53<sup>109</sup> oder MIL-160.<sup>110</sup> Eine Übersicht über mögliche anorganische  $Al^{3+}$ -Baueinheiten ist in Abbildung 8 gezeigt.

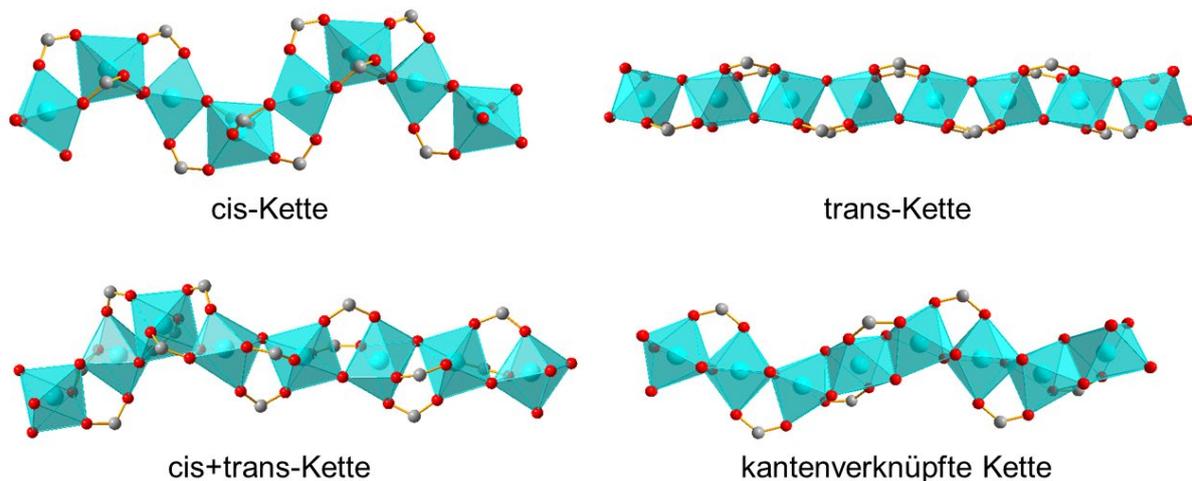


**Abbildung 8** Übersicht über mögliche anorganische Baueinheiten in bekannten Al-MOFs. Links:  $Al_8(OH)_{15}(O_2CR)_9$ -Cluster aus MIL-110(Al); Mitte:  $Al_3O(O_2CR)_6$ -Cluster aus MIL-100(Al); Rechts: Ketten aus  $AlO_6$ -Oktaedern aus MIL-53(Al). Nachgedruckt mit Genehmigung von Ref. 111. Copyright 2009 John Wiley & Sons.

Die drei isomeren Al-BTC MOFs MIL-96, MIL-100 und MIL-110 sind dabei ein interessantes Beispiel für Al-MOFs mit klassischer SBU. Obwohl alle drei MOFs aus denselben Bausteinen bestehen ( $\text{Al}^{3+} + \text{BTC}$ ), bilden sich dennoch drei grundlegend verschiedene Strukturen. Welche der Strukturen erhalten wird, hängt maßgeblich von den Syntheseparametern ab. Während MIL-110 bei pH-Werten nahe 0 entsteht, bilden sich MIL-100 und MIL-96 bei pH-Werten im Bereich von 0.7. Bei den letzteren beiden Strukturen handelt es sich einerseits um das kinetische (MIL-100) und andererseits um das thermodynamische (MIL-96) Produkt der Reaktion.<sup>112</sup> Das hochporöse MIL-100(Al) ist dabei isostrukturell zu den MIL-100-Analoga mit Eisen und Chrom.<sup>107</sup>

Die Mehrzahl der Aluminium-basierten MOFs bildet jedoch die bereits erwähnten unendlichen Ketten aus  $\text{AlO}_6$ -Oktaedern. Dazu gehören neben den bereits genannten Verbindungen auch bekannte MOFs wie DUT-4 und DUT-5 (DUT = Dresden University of Technology),<sup>113</sup> Al-Fum,<sup>114</sup> CAU-23<sup>115</sup> oder MIL-120.<sup>116</sup> Dabei können zwei grundlegende Verknüpfungsarten der  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder auftreten. Je zwei Oktaeder sind durch eine verbrückende Hydroxid-Gruppe ( $\mu\text{-OH}$ ) miteinander eckenverknüpft. Stehen zwei aufeinander folgende  $\mu\text{-OH}$  relativ zum dazwischen liegenden  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder auf der gleichen Seite, bildet sich eine helikale cis-Kette. Liegen die beiden  $\mu\text{-OH}$ -Einheiten jedoch auf der jeweils anderen Seite eines Oktaeders, dann bildet sich eine geradlinige trans-Kette. Welche Konfiguration (cis oder trans) entsteht, hängt entscheidend vom Linker und vor allem von der Position der Carboxylat-Gruppen zueinander ab. Ist der Linker gerade, d.h. die Carboxylat-Gruppen stehen hintereinander, dann bildet sich eine trans-Kette, wie zum Beispiel bei den MOFs Al-Fum und DUT-4 mit den Linkern Fumarat und 2,6-Naphthalendicarboxylat.<sup>113,114</sup> Mit Linkern, bei denen die Carboxylate gewinkelt zueinander stehen, bilden sich hingegen cis-Ketten, wie zum Beispiel bei CAU-10 und MIL-160 mit den Linkern Isophthalat (IPA) und 2,5-Furandicarboxylat (FDC).<sup>49,110</sup> Zwei Sonderfälle stellen die beiden MOFs CAU-23 und MIL-120 dar. CAU-23 besteht aus  $\text{Al}^{3+}$  und dem Linker 2,5-Thiophendicarbonsäure (TDC), dem Schwefel-haltigen Analogon des FDC. Wie beim FDC sind die Carboxylat-Gruppen zueinander angewinkelt, was zu einer cis-Kette führen sollte. Allerdings wird der Winkel durch das größere Schwefel im Ring auf  $148^\circ$  aufgespreizt, wodurch dieser zwischen den Winkeln von Terephthalat und Isophthalat liegt.<sup>117</sup> Dadurch bildet sich in CAU-23 eine gemischte Kette, in der cis- und trans-Abschnitte aufeinander folgen und sich regelmäßig abwechseln.<sup>115</sup> Zudem bildet sich mit FDC ein weiteres Al-MOF, MIL-53-TDC, in dem ausschließlich eine trans-Kette vorliegt.<sup>117</sup> MIL-120 besteht aus  $\text{Al}^{3+}$  und dem Linker BTeC. Der tetrudentate Linker führt ebenfalls zur Bildung einer außergewöhnlichen Kette, in der die  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder nicht eckenverknüpft sind, sondern kantenverknüpft.<sup>116</sup> Die vier genannten Ketten sind in Abbildung 9 dargestellt.

Aluminium-basierte MOFs sind nicht nur wegen ihrer geringeren Kosten relevant. Zudem sind sie wegen der Oxidationsstufe +III und der Kombination mit Oxo-Linkern äußerst stabil, sowohl thermisch als auch chemisch, vor allem gegenüber Luft und Wasser.<sup>104,112,118</sup>



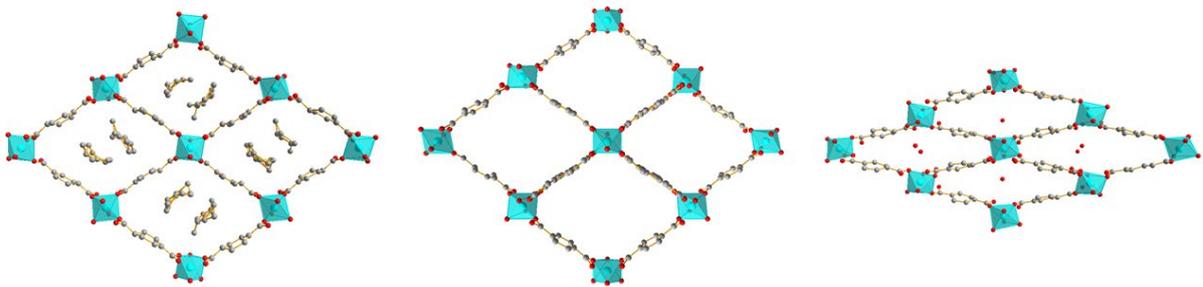
**Abbildung 9** Bekannte AlO<sub>6</sub>-Ketten, die in Al-MOFs auftreten können. Abbildungen erstellt aus den Kristallstrukturdaten beispielhafter MOFs. cis-Kette: CAU-10 (CSD-Refcode: CELZUQ, Ref. 49), trans-Kette: MIL-53(Al) (CSD-Refcode: SABVUN, Ref. 109), cis+trans-Kette: CAU-23 (ZOVHUQ, Ref. 115), kantenverknüpfte Kette: MIL-120 (CSD-Refcode: BUSQIQ, Ref. 116). Türkis: Al, Rot: O, Grau: C.

### 1.1.1.1 MIL-53(Al)

Das MOF MIL-53(Al) besteht aus Al<sup>3+</sup>-Zentren und dem BDC Linker und wurde erstmals 2004 von Loiseau *et al.* synthetisiert.<sup>109</sup> Es handelt sich dabei um das Aluminium-Analogon zu den bereits zuvor synthetisierten MOFs MIL-47(V) und MIL-53(Cr).<sup>119,120</sup> Wie bereits erwähnt, bilden sich in MIL-53(Al) unendliche Ketten von trans-eckenverknüpften AlO<sub>6</sub>-Oktaedern, welche durch den Linker BDC miteinander verknüpft werden und so eindimensionale Kanäle ausbilden. MIL-53(Al) gehört zu den bekanntesten und am häufigsten untersuchten flexiblen MOFs. Das Netzwerk ist bekannt für seinen „Atmungs-Effekt“ (engl. *breathing*), bei dem sich die Dimensionen der Kanäle abhängig von der An- oder Abwesenheit von Gastmolekülen ändern.<sup>109</sup> Darauf basierend werden drei Formen des MOFs unterschieden: MIL-53(Al)-as (as = *as synthesized*), MIL-53(Al)-ht (ht = *high temperature*) und MIL-53(Al)-lt (lt = *low temperature*). Die drei unterschiedlichen Strukturen sind in Abbildung 10 gezeigt. In der as-Form, die direkt nach der Synthese isoliert wird, sind die Kanäle mit überschüssigen BDC Molekülen belegt. Die Kanäle haben in diesem Fall Maße von 7.3 Å × 7.7 Å. Werden die überschüssigen BDC Moleküle entfernt, zum Beispiel durch Erhitzen auf Temperaturen über 300 °C, wird die ht-Form mit quadratischen Kanälen mit 8.5 Å × 8.5 Å erhalten. Durch die Adsorption von Wassermolekülen aus der Luft geht die ht-Form in die lt-Form über, welche durch sehr schmale Kanäle mit 2.6 Å × 13.6 Å ausgezeichnet ist.<sup>109</sup>

Nach der Aktivierung und der Umwandlung zur ht-Form ist MIL-53(Al) ein hochporöses MOF, die BET-Oberfläche kann bei bis zu  $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  liegen.<sup>121</sup> Zudem ist MIL-53(Al) thermisch äußerst stabil mit einer Zersetzungstemperatur oberhalb von  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>109</sup> Durch das Einbringen funktioneller Gruppen können darüber hinaus funktionalisierte Strukturen hergestellt werden, so zum Beispiel die Amino- und Hydroxy-funktionalisierten MOFs MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> und MIL-53(Al)-OH.<sup>122,123</sup> Weitere MOFs, die aus Aluminium und dem BDC Linker entstehen können, sind MIL-101(Al), MIL-68(Al) und MOF-235(Al).<sup>112</sup>

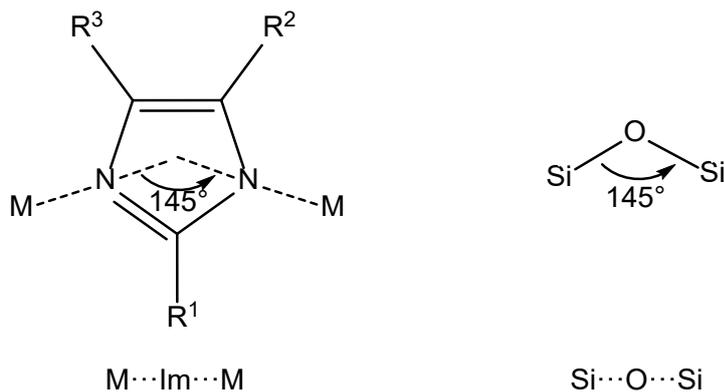
MIL-53(Al) und seine Derivate wurden wegen ihrer interessanten Eigenschaften bereits für viele potenzielle Anwendungen untersucht. Dazu zählen beispielsweise die Sorption und Trennung von Gasen wie CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>,<sup>124,125</sup> oder auch die Sorption giftiger Substanzen und von Schwermetallen aus wässriger Lösung.<sup>118,126,127,128</sup>



**Abbildung 10** Strukturelle Unterschiede von MIL-53(Al) in der as-Form (links), ht-Form (Mitte) und lt-Form (rechts). Abbildung erstellt aus den Kristallstrukturdaten der drei verschiedenen Formen (CSD-Refcodes: SABVOH, SABVUN, SABWAU, Ref. 109). In der as-Form sind fehlgeordnete Linker in der Pore vorhanden, in der lt-Form adsorbierte Wassermoleküle. Türkis: Al, Rot: O, Grau: C. Wasserstoffatome wurden in allen Fällen entfernt.

### 1.1.2 Zeolithische Imidazolat Netzwerke

Zeolithische Imidazolat Netzwerke (ZIFs, engl. *Zeolitic Imidazolate Framework*) sind eine Untergruppe der MOFs, bei denen das Metall durch verschiedene Imidazolate verbrückt wird. Der Name der ZIFs rührt aus der strukturellen Ähnlichkeit zu den Zeolithen (Aluminosilikate), welche durch den Winkel der verbrückenden Stickstoffe hervorgerufen wird, der dem der Si-O-Si Einheit in Zeolithen mit  $145^\circ$  ähnelt (Abbildung 11), weshalb ZIFs auch Zeolith-artige Topologien ausbilden.<sup>129, 130, 131</sup>



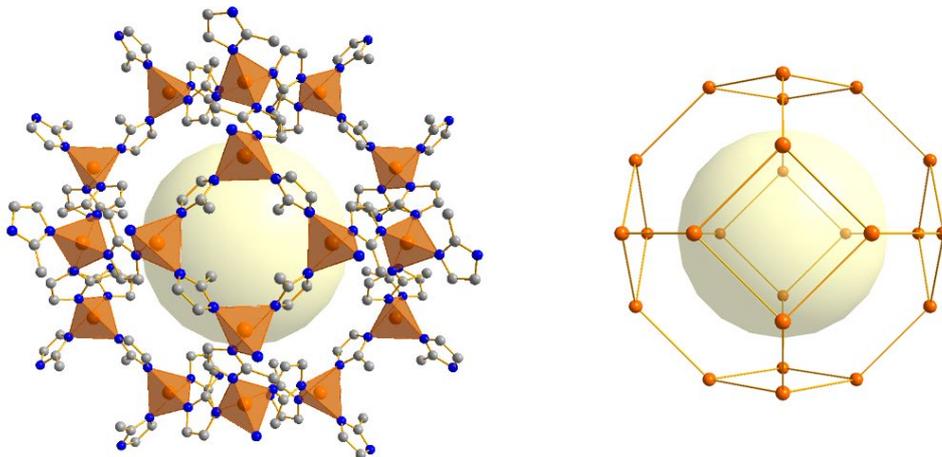
**Abbildung 11** Allgemeine Struktur von Imidazolaten (Im) und strukturelle Ähnlichkeit zu den Zeolithen.

In ZIFs ist das Metallzentrum tetraedrisch von vier Imidazolaten umgeben, welche wiederum zu je einem weiteren Metallzentrum verbrückend koordiniert sind, wodurch sich das Netzwerk aufspannt. In der Regel sind die Metallzentren dabei  $Zn^{2+}$  oder  $Co^{2+}$ , seltener sind ZIFs mit Metallen wie  $Fe^{2+}$  oder  $Cd^{2+}$ .<sup>132</sup> Die Vielfalt der Imidazol-Linker ist groß, grundsätzlich können alle drei Reste am Imidazol-Gerüst (Abbildung 11 links) variiert werden, die Reste  $R^2$  und  $R^3$  können dabei auch Teil eines zyklischen Restes sein. Einige beispielhafte Linker, mit denen bereits ZIFs synthetisiert wurden, sind dabei Imidazol selbst (ZIF-1-4, ZIF-6 und ZIF-10), 2-Methylimidazol (ZIF-8, siehe Kapitel 1.1.2.1) und Benzimidazol (ZIF-7 und ZIF-11).<sup>129</sup> Bei den genannten ZIFs handelt es sich jeweils um die Strukturen, die mit  $Zn^{2+}$ -Zentren gebildet werden. Wie zu erkennen ist, können auch bei den ZIFs mehrere Strukturen mit selber Zusammensetzung entstehen, die sich in ihrem inneren Aufbau und damit ihrer Topologie unterscheiden. So bestehen beispielsweise ZIF-2, ZIF-6 und ZIF-10 jeweils aus  $Zn^{2+}$  Ionen, die über Imidazolat verbrückt sind, dennoch bilden sie die drei unterschiedlichen Topologien CRB, GIS (Gismondin) respektive MER (Merlinoit) aus. Ebenso bilden die beiden Zink-Benzimidazolate ZIF-7 und ZIF-11 die unterschiedlichen Topologien SOD (Sodalith) und RHO aus.<sup>129</sup> ZIFs verbinden Eigenschaften von MOFs und Zeolithen, was zur vorteilhaften Kombination von hoher Kristallinität, einheitlicher Porenstruktur und hoher innerer Oberfläche mit einer hohen thermischen und chemischen Stabilität führt. Zudem sind ZIFs durch den organischen Liganden weiter funktionalisierbar, was bei den Zeolithen in der Regel nicht möglich ist.<sup>131</sup> Dies hat zur Untersuchung von ZIFs in unterschiedlichen Anwendungsgebieten

geführt, wie zum Beispiel in der Sorption und Trennung von Wasserstoff,<sup>133,134</sup> als heterogene Katalysatoren,<sup>135</sup> in der Sensorik<sup>136</sup> oder im Arzneimitteltransport.<sup>137</sup>

### 1.1.2.1 ZIF-8

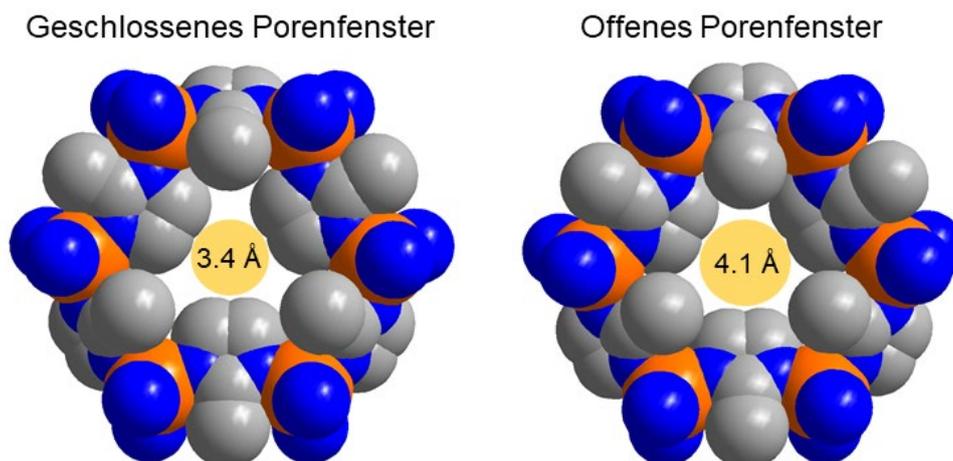
ZIF-8 ist wohl der bekannteste Vertreter der Zeolithischen Imidazolat Netzwerke. Es besteht aus  $\text{Zn}^{2+}$ -Kationen, welche über 2-Methylimidazolat (2-MIm) verbrückt werden und wurde erstmals 2006 unabhängig voneinander von Park *et al.* und Huang *et al.* beschrieben.<sup>129,130</sup> Wie es bei den ZIFs die Regel ist, wird ein Zink-Zentrum tetraedrisch von vier 2-MIm Molekülen koordiniert, welche wiederum zu vier weiteren Zink-Zentren koordiniert sind. Dabei wird eine SOD-Topologie ausgebildet, in Abbildung 12 ist eine Pore von ZIF-8 gezeigt. Durch die funktionelle Methyl-Gruppe am Linker und die vollständig gesättigte Koordination des Metalls ist ZIF-8 ein hydrophobes Netzwerk.<sup>138</sup> In der Netzstruktur bilden sich zwei Porenöffnungen, eine hexagonale und eine quadratische. Die Pore mit einem Durchmesser von 11.6 Å ist über die hexagonale Porenöffnung mit einem Durchmesser von 3.4 Å zugänglich.<sup>129</sup> Das Netzwerk ist durch seine hohe Porosität gekennzeichnet mit einer BET-Oberfläche von 1600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> oder höher.<sup>139</sup>



**Abbildung 12** Links: Struktur einer ZIF-8 Pore mit tetraedrisch koordiniertem Zink. Rechts: Ein SOD-Käfig mit topologischen Linien zwischen den Zn-Atomen, wodurch die hexagonale und quadratische Öffnungen sichtbar werden. In beiden Fällen ist die Pore in hellgelb gekennzeichnet. Orange: Zn, Blau: N, Grau: C. Wasserstoffatome wurden in allen Fällen entfernt. Abbildung erstellt aus den Kristallstrukturdaten von ZIF-8 (CSD-Refcode: FAWCEN, Ref. 140).

Obwohl die Porenöffnung laut Kristallstrukturdaten lediglich 3.4 Å groß ist, kann ZIF-8 deutlich größere Moleküle in der Pore adsorbieren, wie zum Beispiel Stickstoff mit einem kinetischen Durchmesser von 3.6 Å. Dies kann mit der Beweglichkeit des 2-MIm Linkers und dem sogenannten *Gate-Opening*-Effekt (Porenöffnungseffekt) erklärt werden.<sup>141</sup> Standardmäßig liegen die Methyl-Gruppen oder das Imidazolat-Rückgrat des Linkers vor den Poren, wodurch der Porenöffnung limitiert wird. Durch externe Stimuli wie Druck oder die Adsorption von Gasen an der äußeren Porenoberfläche kommt es zur Rotation des Linkers um 21° um die N-N-

Achse, wodurch der effektive Durchmesser der hexagonalen Porenöffnung auf 4.1 Å wächst (Abbildung 13).<sup>142</sup> Ein großer Vorteil von ZIF-8 ist die Möglichkeit der Raumtemperatursynthese in wässriger Lösung.<sup>143</sup> Neben ZIF-8 sind noch drei weitere polymorphe Strukturen mit Zn<sup>2+</sup> und 2-MIm bekannt, nämlich ZIF-L, kat(Zn) und dia(Zn). ZIF-L hat eine leicht unterschiedliche Zusammensetzung und ist daher nur ein Pseudopolymorph. Es besitzt eine Pore mit den Maßen 9.4×7.0×5.3 Å und hat eine höhere CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität als ZIF-8. Die Polymorphe dia(Zn) und kat(Zn) sind beide unporös und finden daher kaum Anwendung.<sup>144</sup> Daneben sind zwei isostrukturelle ZIFs mit der SOD-Topologie mit Co<sup>2+</sup> und den Linkern 2-Nitroimidazol und 2-MIm bekannt, ZIF-65 und ZIF-67.<sup>145</sup> Wegen der interessanten Eigenschaften und hohen Stabilität hat ZIF-8 viele potentielle Anwendungen gefunden. So können beispielsweise die Hydrophobie und die flexible Porenöffnung zur Trennung von Kohlenwasserstoffen genutzt werden.<sup>138</sup> Daneben sind Anwendungen im Wirkstofftransport,<sup>137</sup> in der Abwasserreinigung,<sup>146</sup> Gastrennung<sup>147</sup> oder der heterogenen Katalyse<sup>135</sup> untersucht.



**Abbildung 13** Strukturelle Änderung der hexagonalen Porenöffnung in ZIF-8 durch den Gate-opening-Effekt. Orange: Zn, Blau: N, Grau: C. Wasserstoffatome wurden in allen Fällen entfernt. Abbildungen erstellt aus den Kristallstrukturdaten von (links) ZIF-8 (CSD-Refcode: FAWCEN, Ref. 140) und (rechts) ZIF-8-N<sub>2</sub> (CSD-Refcode: KAMZUV, Ref. 141).

## 1.2 MOF-Kompositmaterialien

Trotz ihrer Vielzahl vorteilhafter Eigenschaften werden MOFs noch selten realwirtschaftlich angewandt. Dies liegt neben den weiterhin hohen Produktionskosten auch an der Tatsache, dass MOFs in der Regel als mikrokristalline Pulver anfallen. Dies führt zu Prozessproblemen wie dem Druckabfall in gepackten Pulvern, gehinderten Massentransport im Pulver, dem Auswaschen von Pulverpartikeln oder auch einfach nur der Staubbildung. Aus diesem Grund sollten MOFs in formgebenden Kompositen verarbeitet werden.<sup>148</sup> Diese können entweder die Form von Pellets,<sup>149</sup> Granulaten/Kügelchen,<sup>150</sup> Filmen auf Oberflächen,<sup>151</sup> Membranen,<sup>152</sup> Gelen<sup>153</sup> oder Monolithen<sup>154</sup> haben. Pellets und Granulate müssen dabei nicht zwingend Komposite sein, sondern können auch durch das Pressen von MOF-Pulvern hergestellt werden, was jedoch häufig eine starke Veränderung der Eigenschaften der MOFs bis zum Zerfall der Struktur zur Folge hat.<sup>155</sup> Komposite können in der Regel auf zwei unterschiedliche Arten hergestellt werden: durch einen post-synthetischen Prozess, bei dem bereits synthetisiertes MOF-Pulver mit dem Träger verbunden wird, oder durch eine *in situ* Synthese, bei der das MOF erst im Träger synthetisiert wird.<sup>148,156</sup> Der post-synthetische Prozess hat den Vorteil, dass das Verhältnis von MOF und Träger genau eingestellt werden kann und auch hohe MOF-Beladungen möglich sind.<sup>157</sup> Allerdings müssen MOF und Träger häufig durch Bindematerialien, wie zum Beispiel Polymere oder Polysiloxane, miteinander verbunden werden, wodurch es zur Blockierung der Poren im MOF und somit zum Verlust der Porosität kommen kann, vor allem im Fall von Membranen und Filmen auf Oberflächen.<sup>148,158,159</sup> Durch die *in situ* Synthese kann diesem Porositätsverlust entgegengewirkt werden. Dabei werden die MOFs direkt auf oder in einem Substrat synthetisiert. Durch das vorgegebene Substrat wird auch bereits die Form des entstehenden Komposits bestimmt.<sup>160</sup> Im Vergleich zur post-synthetischen Kompositbildung ist der Anteil des MOFs bei der *in situ* Kompositsynthese jedoch teils deutlich geringer, da das MOF nur auf der Oberfläche des Substrates wachsen kann. Durch eine chemische Modifizierung der Substratoberfläche kann jedoch die Wechselwirkung zwischen MOF und Träger und damit auch die Beladung erhöht werden.<sup>161</sup> Als mögliche Substrate können beispielsweise Aluminiumoxid-Platten,<sup>162</sup> Metallschäume,<sup>163</sup> Polyurethan-Schäume<sup>164</sup> oder auch Cellulose-basierte Materialien<sup>165</sup> verwendet werden.

### 1.2.1 Holz — Struktur und Eigenschaften

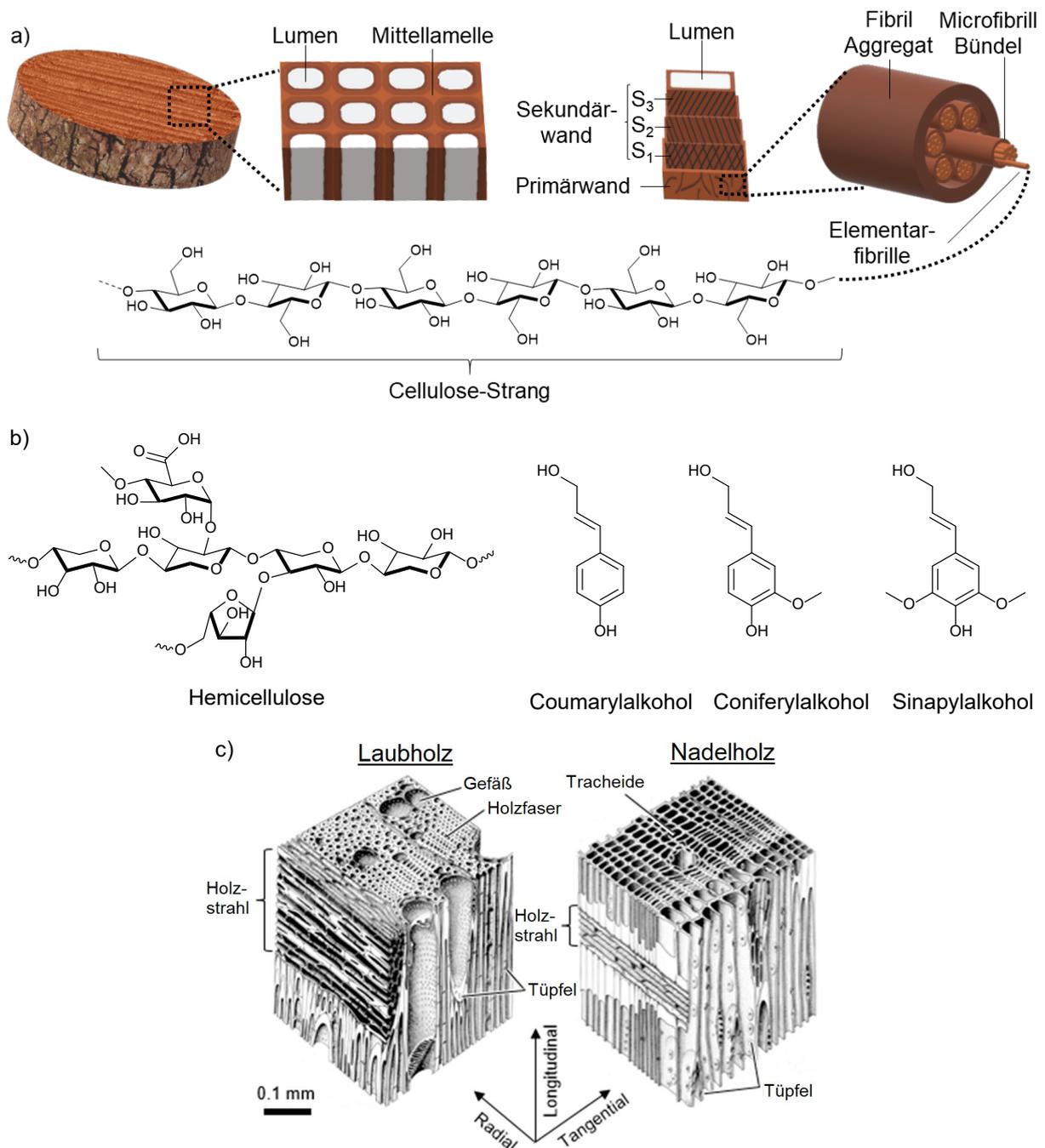
Holz ist ein natürliches Material, das aus lignifizierten (verholzten) Stämmen, Ästen und Wurzeln von Bäumen und Sträuchern besteht. Obwohl sowohl technisch als auch gesellschaftlich die Bedeutung des Wortes „Holz“ eindeutig ist, fehlt dennoch eine exakte botanisch-anatomische Definition von Holz, was mit der komplexen Struktur zusammenhängt.<sup>166</sup> Allgemein kann Holz jedoch als ein hierarchisch zelluläres und anisotropes Material bestehend aus Lignocellulose beschrieben werden. Die hierarchisch

poröse, zelluläre Struktur erzeugt die Massentransporteigenschaften des Holzes (Wasser und Nährstoffe) während die Direktionalität dieses Massentransports durch die Anisotropie bedingt ist. Als Anisotropie wird dabei die Richtungsabhängigkeit von Eigenschaften bezeichnet, was im Falle von Holz eine Folge der Wuchsrichtung ist und sich über mehrere Größenskalen erstreckt.<sup>167</sup> Der allgemeine Aufbau von Holz, von der Mikro- bis zur Makroskala, ist in Abbildung 14a dargestellt. Holz selbst ist ein Komposit, welches aus den drei Biopolymeren Cellulose, Hemicellulose und Lignin besteht (Abbildung 14a&b). Cellulose ist ein Polysaccharid bestehend aus  $\beta$ -1,4-D-Glucopyranose mit einer Kettenlänge von etwa 10.000 Glucose-Monomeren. Hemicellulose ist eine Mischung kurzketziger Polysaccharide, die aus den Hexosen Glucose und Mannose (Glucomannane) und den Pentosen Arabinose und Xylose (Xylane) bestehen. Lignin ist ein zufällig zusammengesetztes Polymer aus den Monomeren Coniferylalkohol, Sinapylalkohol und Coumarylalkohol.<sup>168,169,170</sup> Die Zusammensetzung dieser drei Biopolymere variiert zwischen Holzarten, liegt aber generell bei 40 – 50 % Cellulose, 25 – 35 % Hemicellulosen und 18 – 35 % Lignin.<sup>171</sup> Die Holzstruktur besteht dabei aus einzelnen, miteinander verbundenen Holzzellen. Eine Holzzelle wird aufgebaut aus der primären Zellwand und der sekundären Zellwand, welche wiederum unterteilt ist in drei Schichten ( $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$ ). Im Zentrum dieser Holzzelle liegt das poröse Element, das Lumen, welches in longitudinaler Richtung (also in der Wuchsrichtung) wächst. Der Verbund aus (einer mit Tüpfeln besetzten, siehe unten) Zellwand und Lumen wird auch als Tracheide bezeichnet.<sup>167</sup> Die Primärwand besteht größtenteils aus einer Matrix von Hemicellulosen. Etwa 10 % bestehen jedoch aus Cellulose-Mikrofibrillen, die zufällig verteilt in der Matrix liegen (Streuungstextur). Eine Mikrofibrille ist ein faserartiges Bündel mehrerer Cellulose-Stränge (Elementarfibrille) mit einem Durchmesser von 200 – 300 Å. In der anschließenden Sekundärwand steigt der Anteil der Mikrofibrillen auf etwa 90 % und es kommt zu einer parallelen Ausrichtung der einzelnen Mikrofibrillen (Paralleltextur). Die in Bündeln angeordneten Mikrofibrillen winden sich helikal in Wuchsrichtung innerhalb der Sekundärwand, der Windungswinkel kann dabei zwischen 0 – 60° liegen.<sup>167,172</sup> Durch die geordnete Orientierung der Cellulose-Mikrofibrillen entstehen sowohl kristalline als auch amorphe Regionen.<sup>167</sup> Die einzelnen Unterschichten der Sekundärwand unterscheiden sich in der Ausrichtung der Mikrofibrillen relativ zur Wuchsrichtung, wodurch die Zugfestigkeit des Holzes insgesamt erhöht wird. In einigen Fällen, abhängig von der Baumart, kann noch eine Tertiärwand zwischen der Sekundärwand und dem Lumen gefunden werden, welche jedoch sehr dünn ist und in ihrer Zusammensetzung der Primärwand ähnelt. Der größte Bestandteil der Zellwand ist die Sekundärwand. Während des Zellwachstums entstehen zwischen den Mikrofibrillen zahlreiche Hohlräume, welche durch das Biopolymer Lignin ausgefüllt werden. Das Lignin sorgt dabei für Steifigkeit und Druckfestigkeit des Holzes, ohne Lignin könnten Bäume nicht wachsen. Die einzelnen Tracheiden werden durch die sogenannte Mittellamelle

voneinander getrennt aber auch miteinander verbunden. Sie besteht hauptsächlich aus Hemicellulosen und Protopektin, welches wiederum aus Calcium- und Magnesiumsalzen der Pektinsäure (Polygalakturonsäure) besteht.<sup>172</sup> Wie die Zellwand wird auch die Mittellamelle durch Lignin verstärkt. Der Durchmesser der Tracheiden variiert mit den Jahreszeiten. Das sogenannte Frühholz bildet sich während der Hauptwachstumsphase (Frühjahr) und zeichnet sich durch große Lumina und schmale Zellwände aus, während das Spätholz (Spätsommer) aus Tracheiden mit engem Lumen und dicken Zellwänden besteht.<sup>167,172</sup> Der Unterschied zwischen Früh- und Spätholz ist visuell an der Jahresringgrenze im Holzquerschnitt erkennbar. Die Tracheiden sorgen für den Stofftransport in longitudinaler Richtung, für den Transport in radialer Richtung oder den Stoffaustausch zwischen den Lumen sorgen die sogenannten Holzstrahlen und Tüpfel. Die Holzstrahlen transportieren Stoffe, vor allem Zucker, von der Rinde (beziehungsweise dem Bast) in das Holzinnere, während die Tüpfel vor allem dem Austausch von Wasser und darin gelösten Salzen zwischen den einzelnen Holzzellen dienen. Die Tüpfel sind dabei Stellen in der Zellwand, die extrem dünn sind oder sogar vollständig beim Wachstum der Zelle ausgespart wurden.<sup>172</sup>

Hölzer lassen sich generell in zwei Klassen unterteilen: Nadelhölzer und Laubhölzer (Abbildung 14c). Nadelhölzer bestehen zum größten Teil aus nur einer Zellart, den bereits beschriebenen Tracheiden. Laubhölzer haben daneben noch weitere Zellarten, die als Gefäße bezeichnet werden. Die Tracheiden in Nadelhölzern erfüllen zwei Funktionen, den Transport von Wasser (und damit Nährstoffen) und die Erzeugung der Festigkeit des Holzes. Die Gefäßzellen, die sich in Laubhölzern entwickelt haben, dienen fast ausschließlich dem Transport von Wasser, während die Tracheiden in diesem Fall fast ausschließlich der Stabilität des Holzes dienen. In einigen Laubhölzern sind die Tracheiden sogar vollständig durch Holzfasern ersetzt worden, welche ausschließlich der Festigkeit dienen. Dies stellt evolutionsbedingt einen Vorteil dar, weswegen sich Laubhölzer gegenüber Nadelhölzern durchgesetzt haben, letztere treten dafür fast ausschließlich in kalten Klimaregionen auf.<sup>172,173</sup> Wegen seiner Hauptbestandteile Cellulose und Hemicellulose und den darin vorhandenen Hydroxyl-Gruppen ist Holz ein hydrophiles, sogar hygroskopisches Material. Durch die Aufnahme von Wasser schwellen die Zellwände und Holzfasern an, ebenso schrumpfen sie, wenn Feuchtigkeit aus dem Holz entfernt wird. Der Anteil der Feuchtigkeit beeinflusst die anderen physikalischen Eigenschaften des Holzes, wie die mechanische Stabilität oder auch die Dichte.<sup>174</sup> Da die Lumina nach der Trocknung des Holzes nicht mehr mit Wasser gefüllt sind, entsteht im Holz eine hohe Porosität. So hat beispielsweise Kiefernholz eine Gesamtporosität von 65 – 70 % und ein kumulatives Porenvolumen von etwa 1500 mm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Laut der in Kapitel 1.1 gegebenen Definition von Porengrößen besitzen Hölzer zu einem Großteil Makroporen, der häufigste Porendurchmesser in Kiefernholz liegt beispielsweise bei etwa 25 µm. Einige Holzarten haben jedoch einen starken mesoporösen Charakter, wie zum

Beispiel das Holz des Buchsbaums, dessen häufigster Porendurchmesser etwa 20 nm beträgt. Diese kleinen Porendurchmesser stellen allerdings nicht den Durchmesser der Lumina dar, sondern eher Mikroleerstellen zwischen den Holzfasern und Kapillaren in den Zellwänden (z. B. Tüpfel). Allgemein kann gesagt werden, dass Laubhölzer nur etwa 60 % der Gesamtporosität der Nadelhölzer besitzen, was vermutlich durch die unporösen Holzfasern in diesen Hölzern erklärt werden kann. Allerdings gibt es auch dabei starke Schwankungen zwischen einzelnen Holzarten.<sup>175</sup>



**Abbildung 14** a) Struktur von Holz von der Makro- bis zur Mikroskala. Kopiert und übersetzt aus Ref. 176, © 2022 The Royal Society of Chemistry and Institution of Chemical Engineers (IChemE). b) Links: mögliche Struktur einer Hemicellulose, Rechts: Lignin-Monomere. c) Strukturelle Unterschiede zwischen Laubhölzern (links) und Nadelhölzern (rechts). Kopiert und übersetzt aus Ref. 177, © 2019 MDPI.

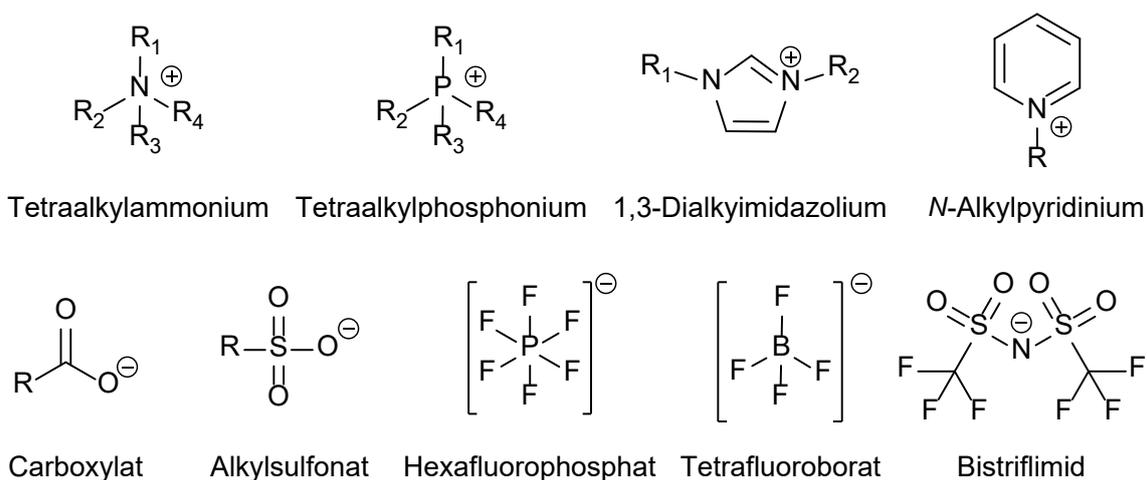
## 1.2.2 MOF@Holz-Kompositmaterialien

Wegen seiner besonderen Eigenschaften, also der hohen intrinsischen Porosität, der mechanischen Stabilität und der hohen Verfügbarkeit, ist Holz ein interessantes Substrat für die *in situ* Synthese von MOF@Holz-Kompositmaterialien. Aufgrund der geordneten, anisotropen und makroporösen Struktur könnte das Holz als Substrat unerwünschte Massentransporteffekte eliminieren. Zudem könnte die *in situ* Synthese der MOFs im Holz Porenblockierungseffekte, wie sie bei Polymeren auftreten können, verhindern. Darüber hinaus verfügen die vorhandenen Biopolymere über viele Koordinationsstellen, an denen MOF-Kristallite keimen können, vor allem Hydroxyl-Gruppen der Cellulose und Carboxy-Gruppen der Hemicellulosen.<sup>178</sup> Trotz dieser Vorteile ist die Anzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen zu diesem Thema noch gering. Im Jahr 2019 veröffentlichten Guo *et al.* die erste Publikation auf diesem Gebiet mit der Synthese von UiO-66@Linde.<sup>179</sup> Sie erzielten eine MOF-Beladung von 2.2 Gew.-% und benutzten das so erhaltene Komposit für die Filtration organischer Schadstoffe aus Wasser. Su *et al.* synthetisierten Komposite aus HKUST-1 mit Bambus und Balsaholz und konnten zeigen, dass durch die Einlagerung des kupferhaltigen MOFs in das Holz dessen antibakteriellen Eigenschaften verbessert werden konnten.<sup>180</sup> Tu *et al.* konnten zeigen, dass durch die Vorbehandlung des Holzes mit Natronlauge und der daraus resultierenden Deprotonierung der Carboxy-Gruppen die Koordination des Metalls an der Oberfläche der Lumina verbessert werden kann und synthetisierten mehrere Komposite mit den MOFs ZIF-8 und HKUST-1 mit Linden-, Fichten und Buchenholz. Die so erhaltenen Komposite zeichneten sich durch eine hohe mechanische Stabilität aus, vor allem im Vergleich zu typischen MOF@Polymer-Kompositen.<sup>181</sup> Ebenso synthetisierten Tu *et al.* Komposite aus Ag/Pd-Nanopartikeln@UiO-66@Buche, welche für die kontinuierliche katalytische Spaltung von Ammoniumboran zur Synthese von Wasserstoff eingesetzt wurden.<sup>182</sup> Wang *et al.* synthetisierten ebenfalls Komposite aus ZIF-8 und konnten zeigen, dass das hergestellte ZIF-8@Holz-Material für die Sorption von Iod, sowohl aus der Gasphase als auch aus Lösungen, verwendet werden kann.<sup>183</sup> Cui *et al.* synthetisierten komplexere Komposite aus Polyoxometallaten@UiO-66@Lindenholz. Wie auch in anderen Studien zuvor, wurden die erhaltenen Komposite erfolgreich in der Adsorption von Schadstoffen aus Wasser und der Sorption von Ioddämpfen untersucht.<sup>184</sup> Jedoch eint diese bekannten Ergebnisse eine Eigenschaft: der Anteil des MOFs im Holz ist, sofern er angegeben wird, sehr gering und liegt bei höchstens 4 Gew.-%. Huang *et al.* konnten den MOF-Anteil drastisch auf etwa 50 Gew.-% erhöhen, indem sie zunächst magnetische Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel auf der Oberfläche der Lumina synthetisierten, bevor eine Lösung der MOF-Präkursoren hinzugegeben wurde. Durch das Anlegen eines Magnetfeldes kam es zur Erhitzung der Präkursor-Lösung nur innerhalb der Holz-Struktur, wodurch sich das MOF nur im Holz gebildet hat, was in einer höheren Beladung resultierte.<sup>185</sup>

Neben diesen MOF@Holz-Kompositen sind auch Materialien mit Holz-basierten Substraten, wie zum Beispiel Holz-Aerogelen oder karbonisiertem Holz bekannt. Dafür wird das Holz delignifiziert, wodurch nur die Cellulose (und teilweise Hemicellulosen) mit der charakteristischen Porenstruktur zurückbleibt oder das Holz bei hohen Temperaturen pyrolysiert, wodurch ein poröses Kohlenstoff-Material entsteht.<sup>186,187,188,189</sup> Ebenso sind Studien bekannt, bei denen Kompositmaterialien nach der Einlagerung eines MOFs pyrolysiert werden. Dadurch entstehen in der Regel Metalloxide in einer Matrix aus einem porösen Kohlenstoffgerüst.<sup>190,191,192,193</sup> Auch wenn durch die Delignifizierung oder Pyrolyse mehr Porosität in den Materialien entsteht, so verlieren sie dennoch eine kritische Eigenschaft, die Holz als Substrat von anderen Materialien wie Polymeren unterscheidet: die mechanische Stabilität.

### 1.3 Ionische Flüssigkeiten

Der Begriff „ionische Flüssigkeit“ (IL, engl. *ionic liquid*) bezeichnet Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C. Besitzen die Salze einen Schmelzpunkt unterhalb der Raumtemperatur, werden sie auch als *room temperature ionic liquids* (RTIL) bezeichnet.<sup>194</sup> Ionische Flüssigkeiten bestehen in der Regel aus großen, asymmetrischen und schwach koordinierenden organischen Kationen und anorganischen oder organischen Anionen. Die geringe Koordinationsfähigkeit der Ionen ist einer der Hauptgründe für den geringen Schmelzpunkt der ILs.<sup>195</sup> Sie können aus einer Vielzahl verschiedener Kationen und Anionen hergestellt werden, weshalb ILs auch als Designer-Flüssigkeiten bezeichnet werden. Als Kationen können zum Beispiel verschiedene Alkylammonium-, Alkylphosphonium-, Alkylimidazolium- oder Alkylpyridinium-Ionen verwendet werden, während als mögliche Anionen Halogenide, Carboxylate, Alkylsulfonate, Hexafluorophosphat, Tetrafluoroborat oder Bistriflimid verwendet werden können (Abbildung 15).<sup>196</sup>



**Abbildung 15** Auswahl häufig verwendeter IL-Ionen. Oben: Kationen, Unten: Anionen.

Die moderne Arbeit zu ILs begann am Ende des 20. Jahrhunderts mit der Beschreibung von Dialkylimidazolium-Chloroaluminaten.<sup>197</sup> Diese stellten eine Weiterentwicklung der zuvor synthetisierten Alkylpyridinium-Chloroaluminaten dar.<sup>198</sup> Da diese Salze jedoch luft- und wasserempfindlich sind, entwickelten Wilkes und Zaworotko die ersten modernen luft- und wasserstabilen RTILs [EMIm][BF<sub>4</sub>] und [EMIm][OAc] ([EMIm] = 1-Ethyl-3-methylimidazolium; [OAc] = Acetat).<sup>199</sup> Seit der Beschreibung der stabilen ILs ist das Interesse an ihnen stark gestiegen, in den Jahren 1999 bis 2021 wurden über 55.000 Arbeiten auf dem Gebiet ionischer Flüssigkeiten veröffentlicht.<sup>200</sup>

Die Synthese ionischer Flüssigkeiten erfolgt meistens über eine Alkylierung eines Kation-Präkusoren (z.B. Trialkylamin oder 1-Alkylimidazol) mit einer halogenorganischen Verbindung, wobei ein (bei Raumtemperatur meist festes) IL-Halogenid entsteht. Durch eine Metathese

(Anionenaustausch) des Halogenids kann dann das gewünschte Anion in die IL eingebracht werden.<sup>201</sup> Wegen der Vielzahl möglicher Kombinationen von Anionen und Kationen und der daraus resultierenden unterschiedlichen Eigenschaften (siehe Kapitel 1.3.1) können ILs maßgeschneidert auf spezifische Anwendungen synthetisiert werden (daher der Name Designer-Flüssigkeiten). Mögliche Anwendungsgebiete sind der Ersatz organischer Lösemittel in der organischen Synthese,<sup>202</sup> in Trennprozessen,<sup>203</sup> in der Elektrochemie,<sup>204</sup> in der Cellulose-Aufbereitung<sup>205</sup> oder in der Nanotechnologie.<sup>206</sup>

### 1.3.1 Physikochemische Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten

Die definierende Eigenschaft ionischer Flüssigkeiten ist, wie zuvor erwähnt, ihr Schmelzpunkt von weniger als 100 °C. Dieser wird dabei sowohl vom Kation als auch vom Anion beeinflusst, genauer von deren Größe, Symmetrie und Ladungsdichte. Große, asymmetrische Ionen lassen sich schwerer in einer geordneten Kristallpackung unterbringen, wodurch der Schmelzpunkt abgesenkt wird. So haben beispielsweise ILs mit dem [BMIm]-Kation in der Regel geringere Schmelzpunkte als solche mit einem [MMIm]-Kation ([BMIm] = 1-Butyl-3-methylimidazolium; [MMIm] = 1,3-Dimethylimidazolium). Eine hohe punktuelle Ladungsdichte verstärkt Coulomb- und van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ionen, wodurch der Schmelzpunkt erhöht wird. Eine stark verteilte Ladungsdichte hingegen verringert die Stärke dieser Wechselwirkungen und damit auch den Schmelzpunkt. ILs mit dem Anion [TFA] haben daher geringere Schmelztemperaturen als solche mit [OAc] als Anion bei gleichem Kation ([TFA] = Trifluoracetat). Die Schmelztemperatur kann allerdings nicht durch immer längere Alkylketten verringert werden, denn ab einer gewissen Länge wachsen die lipophilen van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten stark an, was wiederum zu höheren Schmelzpunkten führt. Die ideale Kettenlänge eines Alkyl-Substituenten liegt bei C<sub>4</sub> bis C<sub>8</sub>.<sup>207,208</sup>

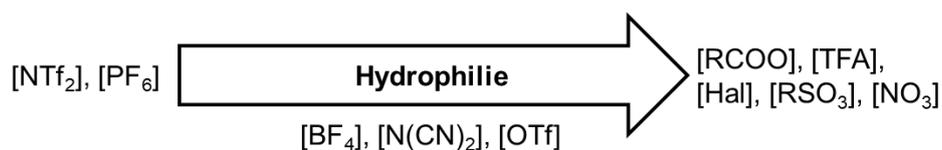
Ein großer Vorteil von ILs gegenüber organischen Lösemitteln ist der quasi nicht vorhandene Dampfdruck. Zwar lassen sich einige ILs bei sehr hohen Temperaturen und geringen Drücken sogar destillieren, dennoch ist deren Dampfdruck unter normalen Bedingungen kaum messbar.<sup>194,209</sup> Diese Eigenschaft brachte ILs auch den Ruf „grüner Lösemittel“ als Alternative für klassische organische Lösemittel ein. Die generelle Bezeichnung ionischer Flüssigkeiten als grüne Lösemittel ist heute jedoch nicht mehr gültig, da die Synthese der ILs selbst nicht immer „grün“ ist, die Annahme der nicht-entflammaren ILs nicht für jede Verbindung gegeben ist und da sich die ILs zu schädlichen Verbindungen zersetzen können.<sup>210,211</sup>

Während längere Alkylketten (bis C<sub>8</sub>) den Schmelzpunkt einer IL senken, steigt allerdings gleichzeitig auch mit der Kettenlänge die Viskosität einer IL. Dies ist für den Einsatz als Lösemittel nachteilhaft, da der Massentransfer dadurch verringert wird.<sup>195</sup> Auch hier sind die zunehmenden van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der Grund für die

hohe Viskosität, bei der Entwicklung einer IL muss daher bei der Wahl der Alkylkettenlänge ein Kompromiss zwischen Schmelztemperatur und Viskosität eingegangen werden. Daneben ist auch das Vorhandensein und die Stärke von Wasserstoffbrücken (H-Brücken) innerhalb einer IL ausschlaggebend für die Viskosität. In Imidazolium-ILs kann das Proton an der C2-Position (zwischen den beiden N-Atomen im Ring, siehe Abbildung 15) H-Brücken mit dem Anion eingehen. Die Stärke dieser Brücke hängt dabei von der Basizität des Anions ab. Beispielsweise ist die Basizität eines Ethylsulfat-Anions deutlich höher als die eines Bistriflimid-Anions, weshalb zweiteres auch ILs mit deutlich geringerer Viskosität bildet.<sup>212,213</sup> Ein weiterer wichtiger Faktor, der bei der Verwendung von ILs zu berücksichtigen ist, ist deren thermische Stabilität. Diese wird ebenfalls hauptsächlich von Anion beeinflusst, genauer von dessen Hydrophilie (siehe Kapitel 1.3.2), die thermische Stabilität sinkt mit steigender Hydrophilie.<sup>214</sup> In Bezug auf das Kation kann allgemein gesagt werden, dass Dialkylimidazolium-ILs stabiler sind als solche mit Alkylpyridinium- oder Tetraalkylammonium-Kationen, wobei die Länge der Alkylkette selbst einen geringen Einfluss auf die thermische Stabilität hat.<sup>215</sup> Die Bestimmung der thermischen Stabilität einer IL mittels TGA ist allerdings nur bedingt aussagekräftig, da die Zersetzungstemperatur sowohl von der Heizrate der Messung als auch vom Messtiegel abhängig ist, was mit dem langsamen Wärmetransfer innerhalb einer IL erklärt werden kann.<sup>216</sup>

### 1.3.2 Hydrophile ionische Flüssigkeiten

Die Hydrophilie einer ionischen Flüssigkeit wird maßgeblich von der Natur des Anions determiniert, ebenso auch die Mischbarkeit einer IL mit Wasser.<sup>214</sup> ILs mit Anionen starker, fluorierter Säuren, wie beispielsweise  $[PF_6]$  oder  $[NTf_2]$  ( $[NTf_2]$  = Bistriflimid), sind besonders hydrophob, ILs mit Carboxylaten als Anionen, sowie unter anderem Halogeniden oder Sulfonaten, sind hingegen hydrophil und vollständig mit Wasser mischbar (Abbildung 16).<sup>208,214,217</sup> Auch wenn nicht alle ILs hydrophil sind, so sind dennoch die meisten zumindest hygroskopisch, vor allem Imidazolium-basierte ILs, denn das saure Proton an der C2-Position des Imidazolium-Rings kann leicht H-Brücken bilden.<sup>218,219</sup>



**Abbildung 16** Einteilung häufiger IL-Anionen in hydrophob/nicht mit Wasser mischbar (links) und hydrophil/mit Wasser mischbar (rechts).  $[OTf]$  = Triflat,  $[Hal]$  = Halogenid.

Hydrophile ILs, vor allem solche mit Carboxylaten als Anion (dazu zählen auch Aminosäuren), sind im Vergleich zu den deutlich häufiger verwendeten hydrophoben ILs weniger toxisch und teilweise auch bioabbaubar.<sup>220,221</sup> Sie haben zudem die Fähigkeit, Cellulose aufzulösen, was mit herkömmlichen Lösemitteln nicht möglich ist und haben sehr hohe Sorptionskapazitäten für CO<sub>2</sub>, vor allem Imidazolium-Carboxylat-ILs.<sup>205,222</sup> Da hydrophile ILs schnell Wasser aus der Atmosphäre absorbieren können, verändern sich auch die Eigenschaften mit steigendem Wasseranteil, vor allem die Viskosität, die Dichte und die elektrische Leitfähigkeit, aber auch die Fähigkeit zur Auflösung von Cellulose oder die Absorption von CO<sub>2</sub>.<sup>223,224,225</sup> Ein Nachteil hydrophiler ILs ist allerdings, wie zuvor erwähnt, deren vergleichsweise geringe thermische Stabilität, was deren Verwendung in Hochtemperaturanwendungen erschwert.

Die Hydrophilie ionischer Flüssigkeiten ist allerdings nicht nur hinderlich, sondern kann auch für andere potentielle Anwendungen ausgenutzt werden. Beispielsweise könnten hydrophile ILs als Trocknungsmittel oder als Ersatz für herkömmliche, korrosive Lithiumhalogenid-Lösungen in sorptionsgetriebenen Kältemaschinen verwendet werden.<sup>226,227</sup>

### 1.3.3 Wassersorption in ionischen Flüssigkeiten

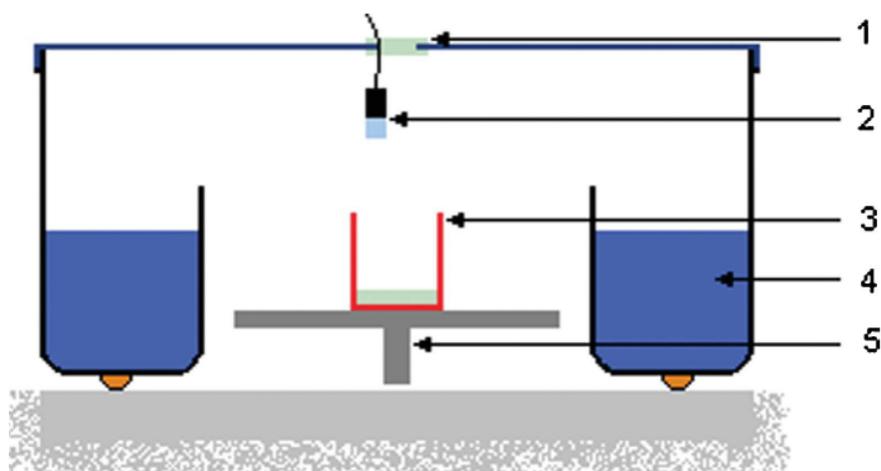
Die Sorption von Wasser durch ILs besteht aus drei verschiedenen Teilschritten. Zunächst erfolgt die Adsorption von Wassermolekülen aus der Luft an der Flüssig-Gas-Grenzfläche. Dies ist ein schneller Prozess, der hauptsächlich von der Länge der Alkylkette am Imidazolium-Kation bestimmt wird. Grund dafür ist, dass Imidazolium-Kationen in der Nähe der Flüssig-Gas-Grenzfläche die Alkylketten von der Oberfläche weg orientieren. Dadurch befinden sich an der Oberfläche stöchiometrisch mehr Alkyl-Ketten, wodurch diese insgesamt hydrophober wird.<sup>228,229</sup> Es kommt allerdings nicht zur Bildung einer wasserreichen Schicht auf der Oberfläche der IL.<sup>230</sup> Im zweiten Schritt kommt es zur Diffusion der an der Oberfläche adsorbierten Wassermoleküle in die IL. Die Wassermoleküle sind dabei sehr mobil innerhalb der IL, wie am Beispiel der Diffusionskoeffizienten von Wasser in [EMIm][OAc] gezeigt werden konnte. In diesem Fall ist der Diffusionskoeffizient von Wasser mindestens doppelt so hoch wie der der einzelnen IL-Ionen.<sup>230</sup> Im dritten Schritt des Sorptionsprozesses kommt es zur Bildung von Wasser-Ion-Komplexen innerhalb der IL. Bei geringen Wasserkonzentrationen in der IL bilden sich zunächst symmetrische Komplexe, bei denen ein Wassermolekül von zwei Anionen koordiniert wird, was bis zu einem Wasseranteil von  $x_w = 0.7$  erfolgt. Steigt der Wasseranteil darüber, werden auch Wasser-Wasser-Wechselwirkungen beobachtet, bei sehr hohen Anteilen bilden sich innerhalb der IL Wasser-Cluster.<sup>231,232</sup> Gleichzeitig kommt es zur Reorganisation der IL-Ionen, welche ebenfalls aggregieren und so hydrophile und hydrophobe Bereiche erzeugen, die mit Mizellen verglichen werden können.<sup>229</sup>

Die Aufnahmekapazität hydrophiler ILs für Wasser ist sehr hoch, hängt allerdings von der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit ab. So wurde zum Beispiel für [EMIm][OAc] eine

Sorptionskapazität von etwa  $740 \text{ mg g}^{-1}$  bei einer relativen Feuchtigkeit von 35 % und einer Temperatur von  $25 \text{ °C}$  bestimmt, für [BMIm][OAc] bei identischen Bedingungen etwa  $250 \text{ mg g}^{-1}$ .<sup>233</sup> Dieser Rückgang der Sorptionskapazität durch die Verlängerung der Alkylkette kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: erstens wird die IL durch die längere Alkylkette insgesamt etwas hydrophober und es kommt bei längeren Alkylketten ebenfalls stärker zur Ausbildung der mizellenartigen Strukturen innerhalb der IL mit hydrophoben Domänen.<sup>234,235</sup> Zweitens steigt mit der Alkylkette auch das molekulare Volumen einer IL, definiert als Summe der einzelnen Volumina der Ionen. Bei steigendem molekularem Volumen sinkt die molekulare Konzentration einer IL bei einem gegebenen Volumen und damit auch die zu erwartende Sorptionskapazität.<sup>236,237</sup> Für die IL [EMIm][MeSO<sub>3</sub>] wurde bei einer Temperatur von  $25 \text{ °C}$  und einem relativen Druck (relative Feuchtigkeit =  $10 \cdot$  relativer Druck)  $p/p_0 = 0.9$  eine Wassersorptionskapazität von bis zu  $1500 \text{ mg g}^{-1}$  bestimmt.<sup>238,239</sup>

### 1.3.3.1 Wasserdampfsorptionsmessung

Die Bestimmung der Wassersorptionskapazität mittels Wasserdampfsorptionsmessung kann auf zwei unterschiedliche Weisen durchgeführt werden: gravimetrisch oder volumetrisch. Bei der gravimetrischen Sorptionsmessung (Abbildung 17) wird die Probe in einer nach außen abgeschlossenen Kammer gemeinsam mit einer gesättigten Salzlösung platziert. Die Sorption von Wasser aus der Luft wird mit einer Waage über den Massenzuwachs der Probe bestimmt.<sup>228</sup> Als Wasserreservoir werden gesättigte Salzlösungen verwendet, da sich in der Gasphase über einer solchen Lösung eine konstante relative Luftfeuchtigkeit einstellt. Bei einer gesättigten NaCl-Lösung stellt sich beispielsweise, nahezu unabhängig von der Temperatur, eine relative Feuchtigkeit von etwa 75 % ein, während eine gesättigte Magnesiumchlorid-Lösung, bei  $20 \text{ °C}$ , eine relative Luftfeuchtigkeit von etwa 33 % erzeugt.<sup>240</sup>



**Abbildung 17** Beispielhafter Aufbau einer Kammer zur gravimetrischen Wassersorptionsmessung. 1) Septum, 2) Feuchtigkeitssensor, 3) Gefäß mit zu untersuchender Probe, 4) gesättigte Salzlösung, 5) analytische Waage. Nachgedruckt mit Genehmigung von Ref. 228, Copyright 2011 Royal Society of Chemistry.

Diese Methode ist die am häufigste verwendete Art der Wassersorptionsmessung in ionischen Flüssigkeiten.<sup>233,234,241,242,243</sup> Allerdings ist sie auch zeitintensiv und ergibt nur die Wasseraufnahme für eine relative Luftfeuchtigkeit, Wassersorptionsisothermen können auf diese Art nicht bestimmt werden. Zur Bestimmung einer Wassersorptionsisotherme muss die Probe nacheinander einer Atmosphäre mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit ausgesetzt werden.<sup>244</sup> Es sind auch instrumentelle Aufbauten zur Messung dynamisch gravimetrischer Wassersorption vorhanden, diese wurden jedoch im Bereich ionischer Flüssigkeiten noch nicht angewendet.

Bei der volumetrischen Methode, oder genauer der statisch volumetrischen Methode, kann die Wasserdampfsorption über den gesamten Bereich des relativen Druckes bestimmt werden. Der instrumentelle Aufbau dafür besteht, in verkürzter Beschreibung, aus einem Wasserreservoir, einem definierten Volumenelement (Manifold) und dem Gefäß mit der Probe. Grundvoraussetzung dieser Methode ist die ständige Messung des Druckes und das genaue Wissen über die Volumina der einzelnen Teil (Manifold und Probenkammer). Im ersten Schritt wird das Manifold evakuiert und danach ein Ventil zum Wasserreservoir geöffnet. Durch den Unterdruck und den Dampfdruck des Wassers verdampft das Wasser und es bildet sich eine Wasserdampf-atmosphäre im Manifold. Durch die genaue Kontrolle des Druckes kann die Menge des Wassers in der Gasphase bestimmt werden und so auch der relative Druck. Je höher die Menge an Wasser in der Gasphase ist, desto höher ist der relative Druck. Sobald der gewünschte Druck im Manifold erreicht ist, wird das Ventil zum Reservoir geschlossen und das Ventil zur Probe (die zuvor ebenfalls evakuiert wird) geöffnet, es kommt zum Druckabfall im Manifold. Da das Volumen der Probenkammer vor Beginn der Messung bestimmt wird, kann der zu erwartende Druckabfall durch das zusätzliche Volumen berechnet werden. Erfolgt dann allerdings ein größerer Druckabfall, so wird dieser auf die Ad-/Absorption des Wassers aus der Gasphase zurückgeführt. Auf diese Weise kann durch den zusätzlichen Druckabfall die Menge an ad-/absorbierten Wasser ermittelt werden.<sup>245</sup> Der Vorteil der statisch volumetrischen Methode ist die Möglichkeit zur Aufnahme vollständiger Sorptionsisothermen (bis zu einem relativen Druck  $p/p_0^{-1} = 0.9$ , darüber hinaus würde es zur Kondensation und somit zur Verfälschung der Ergebnisse kommen), die einfache Veränderung der Sorptionstemperatur und die verkürzte Messdauer verglichen zur gravimetrischen Methode. Zur Untersuchung der Wassersorption in ionischen Flüssigkeiten wurde diese Methode bisher nur für die IL [EMIm][MeSO<sub>3</sub>] verwendet.<sup>238,239</sup>

## 2 Zielsetzung und Motivation

Die Tatsache, dass mikrokristalline MOF-Pulver real nur schwer Verwendung finden können, erfordert die Synthese von formgebenden MOF-Kompositmaterialien. Als Substrat für die Synthese solcher Komposite soll im ersten Teil dieser Arbeit Holz dienen, welches sich durch seine intrinsische Porosität und mechanische Stabilität auszeichnet. Da in bisherigen Studien jedoch nur geringe Anteile von MOFs *in situ* in Holz synthetisiert werden konnten, sollen Möglichkeiten zur Erhöhung des MOF-Anteils erschlossen werden. Dazu soll die innere Oberfläche der Holzkanäle (Lumina) chemisch modifiziert werden, um mehr Ankerstellen für MOF-Keime zu erzeugen. In diesem Sinne sollen die beiden Funktionalisierungsmittel Maleinsäureanhydrid (MA) und (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) zur Holzfunktionalisierung verwendet werden. Durch das MA soll in einer ringöffnenden Veresterung die Anzahl an Carboxy-Gruppen im Holz erhöht werden, um mehr Koordinationsstellen für Carboxy-verbrückte MOFs wie MIL-53(Al) zu erzeugen. Das Reagenz APTES soll verwendet werden, um mehr Amino-Gruppen auf der Holzoberfläche zu erzeugen, um so die Bindung von N-verbrückten MOFs wie ZIF-8 zu verstärken. Es soll untersucht werden, ob durch diese gezielte Funktionalisierung der MOF-Anteil im Holz erhöht werden kann, ohne die Porosität des erzeugten MOFs zu beeinflussen. Dazu sollen die hergestellten Materialien umfänglich charakterisiert werden mittels Pulverröntgendiffraktometrie, Stickstoffsorptionsmessungen, Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie, Atomabsorptionsspektroskopie und Quecksilberporosimetrie. Bei erfolgreicher Synthese der Kompositmaterialien sollen diese für potenzielle Anwendungen untersucht werden, welche für die jeweiligen MOFs typisch sind. Diese Untersuchungen sollen sowohl unter statischen, als auch kontinuierlichen Bedingungen durchgeführt werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollen die Wassersorptionseigenschaften von hydrophilen ionischen Flüssigkeiten untersucht werden. Zunächst sollen dazu ionische Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Kationen und Anionen synthetisiert und charakterisiert werden mittels Kernspinresonanzspektroskopie, Ionenaustauschchromatografie und thermogravimetrischer Analyse. Da vollständige Wassersorptionsisothermen ionischer Flüssigkeiten in der bisherigen Literatur kaum gegeben sind, soll die statisch volumetrische Dampfsorption dazu genutzt werden, um sowohl die maximale Sorptionskapazität als auch den Verlauf der Sorptionsisothermen zu bestimmen. Zudem soll der Einfluss der einzelnen Ionen auf die Sorptionseigenschaften untersucht werden, um diesen mit den Erwartungen aus bisherigen Forschungsergebnissen zu vergleichen. Gleichzeitig sollen die Ergebnisse der statisch volumetrischen Methode mit einfachen gravimetrischen Experimenten kontrolliert werden. Die erzielten Ergebnisse sollen Aufschlüsse darüber geben, inwieweit hydrophile ionische Flüssigkeiten geeignet sind als Ersatz für herkömmliche Materialien in der Anwendung als Trocknungsmittel oder in der Absorptions-getriebenen Kälteerzeugung.

### 3 Kumulativer Teil

In den folgenden beiden Kapiteln werden die Forschungsergebnisse dargestellt, die bereits in wissenschaftlichen Publikationen als Erstautorenschaften veröffentlicht wurden. Die Veröffentlichungen werden zunächst durch eine grafische Zusammenfassung und eine Kurzzusammenfassung eingeleitet, sowie durch eine Beschreibung der Anteile aller Autoren an der Publikation. Jede Veröffentlichung steht mit einer eigenen Aufzählung für sich. Abbildungen, Tabellen und Schemata folgen nicht dem Haupttext. Ebenso ist die verwendete Literatur in einem separatem Quellenverzeichnis aufgeführt, das nicht mit Literaturverzeichnis am Ende dieser Arbeit in Verbindung steht. Folglich kann es zur doppelten Zitation einiger Literaturquellen kommen.

Veröffentlichte Ergebnisse mit Eigenanteilen als Koautor sowie weitere, nicht veröffentlichte Ergebnisse sind in den Kapiteln 4 & 5 gegeben.

#### 3.1 Wood modification for the synthesis of MOF@wood composite materials with increased metal–organic framework (MOF) loading

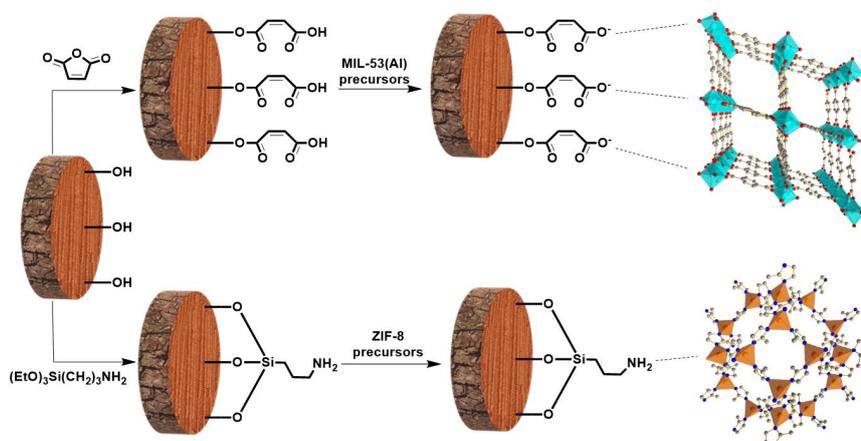
Diese Arbeit wurde veröffentlicht in:

Alex Spieß, Janis Wiebe, Egor Iwaschko, Dennis Woschko, Christoph Janiak *Mol. Syst. Des. Eng.* **2022**, *Advance Article*.

DOI: 10.1039/D2ME00163B

Copyright 2022 The Royal Society of Chemistry and Institution of Chemical Engineers (IChemE).

#### Grafische Zusammenfassung



## Kurzfassung

Für potenzielle Anwendungen ist es notwendig, metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) zu Kompositmaterialien zu formen. Aufgrund seiner natürlich porösen und hoch geordneten Struktur ist Holz ein Kandidat für die Synthese von MOF-Kompositmaterialien. In diesem Artikel berichten wir über zwei einfache Methoden zur Funktionalisierung von Holz mit Maleinsäureanhydrid (MA) und (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES), um MOF@Holz-Komposite mit erhöhter, *in situ* gebildeter MOF-Beladung im Vergleich zu nicht funktionalisiertem Holz herzustellen. Mit dem Carboxylat-liefernden Maleat-Anker aus MA und dem Carboxylat-MOF MIL-53(Al) oder mit dem Amino-liefernden Anker APTES und dem Imidazol-MOF ZIF-8 konnten jeweils MOF-Beladungen bis zu 13 Gew.-% erreicht werden, wodurch Komposite mit mikro-meso-makrohierarchischer Porosität entstanden. Die resultierenden Kompositmaterialien wurden für die Wasserreinigung, repräsentiert durch die Adsorption von Methylenblau, und die heterogene Katalyse, repräsentiert durch die Knoevenagel-Kondensation zwischen Benzaldehyd und Malononitril, getestet. Beide potenziellen Anwendungen wurden unter statischen und kontinuierlichen Bedingungen getestet und zeigten vielversprechende Ergebnisse für die Anwendung von MOF@Holz-Kompositmaterialien in der Durchflussfiltration und -katalyse.

Anteile an der Publikation:

- Alex Spieß: Konzipierung, Synthese und Charakterisierung der Kompositmaterialien, Durchführung und Auswertung der Sorptions- und Katalyseexperimente, Auswertung und Interpretation der analytischen Ergebnisse, Verschriftlichung und Revision des Manuskripts.
- Janis Wiebe: Konzipierung der Holz-Funktionalisierung mit APTES.
- Egor Iwaschko: Konzipierung der Knoevenagel-Kondensation und der Methode zur Analyse mittels Gaschromatografie.
- Dennis Woschko: Durchführung der thermogravimetrischen Analysen, Revision des Manuskripts.
- Christoph Janiak: Idee, Verschriftlichung und Revision des Manuskripts gemeinsam mit Alex Spieß.



Cite this: DOI: 10.1039/d2me00163b

## Wood modification for the synthesis of MOF@wood composite materials with increased metal–organic framework (MOF) loading†

Alex Spieß, Janis Wiebe, Egor Iwaschko, Dennis Woschko  and Christoph Janiak \*

For potential applications it is necessary to shape metal–organic frameworks (MOFs) into composite materials. Due to its naturally porous and highly ordered structure, wood is a candidate for the synthesis of MOF-composite materials. Herein, we report two easy wood functionalization methods using maleic anhydride (MA) and (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) to achieve MOF@wood composites with increased, *in situ* formed MOF loading compared to unfunctionalized wood. With the carboxylate-donating maleate anchor from MA and the carboxylate MOF MIL-53(Al) or with the amino-donating anchor APTES and the imidazolate MOF ZIF-8 MOF loadings up to 13 wt% could be reached in each case, forming composites with micro–meso–macrohierarchical porosity. The resulting composite materials were tested for water purification, represented by the adsorption of methylene blue, and heterogeneous catalysis, represented by the Knoevenagel condensation between benzaldehyde and malononitrile. Both potential applications were tested under static and continuous conditions, showing promising results for the application of MOF@wood composite materials in flow-through filtration and catalysis.

Received 2nd August 2022,  
Accepted 8th September 2022

DOI: 10.1039/d2me00163b

rsc.li/molecular-engineering

### Design, System, Application

Through the two molecular functionalization agents we could optimize the formation of a carboxylate MOF by using the carboxylate-forming MA and of a nitrogen-linker MOF by using the amino-containing APTES. To the best of our knowledge this strategy is new for MOFs and should be generally applicable to any carboxylate or imidazolate MOF. MOFs are generally investigated for their porosity for gas, vapor or molecule uptake, as heterogeneous catalysts *etc.* The MOF@wood composites also fulfill these desired functionalities as a formulated or shaped MOF material. The MOF@wood design should be applicable to many more roles for which MOFs are already investigated. The porosity, as the desired systems functionality, was fully preserved in the wood, unlike in MOF@polymer composites. Design constraints can be due to the difference between wood types. The MOF@wood composites may open the way to incorporate MOFs in wood consumer goods for air or water purification, humidity control through the water-uptake and release of the MOF or to deliver fragrances through the slow release from the MOF. The mechanical stability of wood may also increase through the inside MOF skeleton.

## Introduction

Metal–organic frameworks (MOFs) are a class of potentially porous and crystalline coordination networks comprised of inorganic metal nodes which are connected by multitopic organic ligands (linkers).<sup>1</sup> Due to the huge variety of possible structures, by modifying metals and linkers, and the

resulting design possibilities,<sup>2,3</sup> MOFs have found multiple potential applications, such as gas storage and separation,<sup>4–6</sup> water and air purification,<sup>7,8</sup> catalysis,<sup>9–11</sup> heat transformation<sup>12,13</sup> and drug delivery.<sup>14,15</sup> However, MOFs are usually obtained as microcrystalline powders, which limits their manageability.<sup>16,17</sup> For realistic applications, MOFs would have to be shaped into monoliths, films, membranes *etc.* by being processed as composite materials in a matrix through the addition of polymers, binders *etc.*<sup>18–21</sup> The additive matrix has to be chosen according to the envisioned application. A general prerequisite for any matrix has to be to retain the MOF porosity and access to the MOF pores which is not necessarily guaranteed with organic polymers.<sup>22</sup>

Wood can be a natural material overcoming these problems. It is a hierarchical composite containing intrinsic

Abteilung für nanoporöse und nanoskalierte Materialien, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany. E-mail: janiak@uni-duesseldorf.de; Tel: +49 211 81 12286

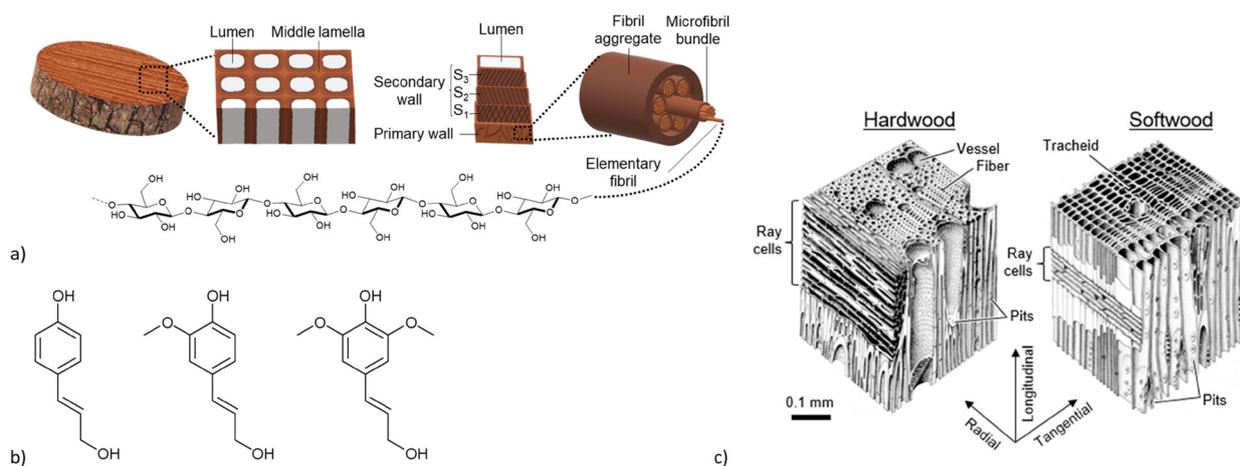
† Electronic supplementary information (ESI) available: List of used chemicals, known MOF@wood materials, side reactions upon wood functionalization, structure of MIL-53 and ZIF-8, SEM images, N<sub>2</sub> isotherms and pore size distributions, methylene blue adsorption isotherm modelling, TGA. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d2me00163b>

porosity and great mechanical stability.<sup>23–25</sup> Its hierarchical structure is composed of cellulose and hemicelluloses, which form the porous structure, and of lignin, which provides the mechanical stability. A schematic construction of wood is shown in Fig. 1a. An individual wood cell is constructed of a primary and a secondary wall with the lumen, the porous element, in the center. The primary and secondary walls mainly consist of semi-crystalline cellulose-microfibrils which are supported by a variety of hemicelluloses. These cells are connected by the lignin-rich middle lamella, which accounts for the rigidity and mechanical stability of wood.<sup>26,27</sup> Lignin itself is a random polymer consisting of the three monomers: coumaryl alcohol, coniferyl alcohol and sinapyl alcohol (Fig. 1b).<sup>28</sup> Wood can generally be differentiated into softwood and hardwood (Fig. 1c). Softwoods are usually only comprised of one cell type, which varies in thickness and diameter depending on the life cycle around the seasons, which results in the characteristic growth rings of wood (the so called “latewood” consist of cells with smaller diameter and thicker cell walls resulting in a darker color). Hardwoods contain different cell types resulting in a more complex structure compared to softwood. In both types, the lumina are interconnected by pits and wood rays, which grow radially to the growth direction of the tree. Together this gives the hierarchically porous and oriented anisotropic properties of wood.<sup>26,29,30</sup>

As a result of these intrinsic properties wood can be a potential host matrix for the synthesis of MOF@wood composite materials with hierarchical micro, meso and macro porosity and directional mass transport.<sup>31</sup> Only a few MOF@wood composite materials have been reported so far (Table S2, ESI†). MOFs in wood materials include UiO-66, HKUST-1 and ZIF-8. The resulting composites were characterized by increased mechanical stability compared to natural wood and other MOF@polymer composite materials. When the Cu-MOF HKUST-1 (Cu-BTC) was incorporated increased antibacterial properties compared to natural wood

were found. MOF@wood composites were tested for potential applications such as the removal of organic pollutants from water,<sup>32–34</sup> solar steam generation for freshwater production by increasing the water evaporation efficiency using solar light<sup>35</sup> and iodine capture.<sup>36</sup> Furthermore, wood composite materials have been synthesized with metal nanoparticles incorporated into MOF@wood materials which can be used for continuous flow through hydrogen generation.<sup>37</sup> However, the reported materials contain only small amounts of MOF. There are also reports of MOF-composite materials using wood-based materials such as wood aerogel and carbonized wood or carbonized MOF@wood materials,<sup>38–44</sup> but most of these materials lose mechanical stability after delignification or carbonization. Huang *et al.* were able to increase the MOF loading without delignification of the wood by deploying the method of localized magnetic induction heating (LMIH), where the wood was first functionalized by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and the MOF synthesis was conducted in a magnetic field. Using this LMIH method, the MOF precursor solution was heated only inside the wood lumina resulting in MOF-loadings up to 50 wt% without destroying the structural integrity of the wood.<sup>45</sup>

Herein, we present two wood functionalization methods using maleic anhydride (MA) and (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) to achieve MOF@wood composite materials with increased MOF loadings. Functionalization of cellulosic substrates has been reported before.<sup>46,47</sup> Cyclic acid anhydrides like maleic anhydride can be used to functionalize substrates, including wood, with carboxylic acid groups.<sup>48–50</sup> APTES is a well-known agent to introduce amino-groups on surfaces like alumina and titania to induce the targeted growth of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) on the surface of the so functionalized substrates.<sup>51,52</sup> Two exemplary MOFs have been used here to examine the effects of the different functionalization methods: MIL-53(Al) with Al-carboxylate bonds and ZIF-8 with Zn–N coordination (see section 5, ESI† for MOF structures). These newly synthesized



**Fig. 1** a) Schematic construction of wood, from the bulk *via* the individual cell to the elemental fibril. b) Lignin monomers, from left to right: coumaryl alcohol, coniferyl alcohol, sinapyl alcohol. c) Structural differences between hard- and softwoods. Reprinted from ref. 30 © 2019 by MDPI.

MOF@wood composite materials are then tested for the adsorption of methylene blue from aqueous solution and as a catalyst for the Knoevenagel reaction between benzaldehyde and malononitrile, which are known potential applications for MIL-53(Al) and ZIF-8, respectively.<sup>53,54</sup> These experiments are performed both in static and continuous conditions.

## Materials and methods

Pine wood rods with a diameter of 14 mm were cut into disks with a thickness of 3 mm using a band saw. Afterwards, the wood surface was polished using a smoothing plane (Fig. S1, ESI†). All chemicals were obtained from commercial suppliers and used without further purification. A list of all chemicals and suppliers can be found in the ESI† (Table S1).

### Wood NaOH-pretreatment

Wood was pretreated with NaOH according to the procedure described by Tu *et al.*<sup>32</sup> with minor modifications. Approximately 0.5 g of pine wood disks were added to 50 mL of aqueous NaOH (15% w/v), vacuum impregnated three times by evacuating the flask and venting it to atmospheric pressure with nitrogen and stirred for one hour. Afterwards, the wood was removed and washed with water until the pH = 9 was reached. Then the wood was first dried in air at room temperature for at least 24 h followed by drying at 60 °C under vacuum overnight to minimize shrinking of the wood. The wood pretreated with this method is denoted as Pine-NaOH.

### Wood functionalization with maleic anhydride (MA)

Wood was functionalized with maleic anhydride according to the method by Montanari *et al.*<sup>50</sup> Freshly dried untreated pine wood (~1.4 g) was first soaked with acetone (20 mL). Maleic anhydride (~50 g) was loaded into a flask and melted in an oven at 100 °C. Then, the acetone-soaked wood was added into the molten maleic anhydride and left to react at 100 °C for 24 h with no stirring. Afterwards, the hot wood was directly transferred into acetone and washed extensively with altogether about 250 mL of acetone, dried at room temperature in air for 4 hours and then at 60 °C under vacuum overnight. The wood pretreated with this method is denoted as Pine-MA.

### Wood functionalization with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES)

The pine wood disks (~1.4 g) were first evacuated for one hour in a flask equipped with a septum. The amount of 6 mL (25 mmol) of APTES (threefold molar excess relative to the wood, assuming the wood is only composed of cellulose with a molecular weight of 162 g mol<sup>-1</sup> per anhydroglucose unit) was first dissolved in 12 mL of DMSO (about twice the volume relative to APTES) and then added to the flask (still under vacuum) through the septum. The mixture was vented with nitrogen to atmospheric pressure and left to react at 70 °C

for 6 hours. Then the wood was removed, quickly rinsed with 10 mL of ethanol and kept at 70 °C overnight. Afterwards, the wood was washed three times with 20 mL of ethanol, dried in air at room temperature for 4 hours and then dried at 60 °C under vacuum overnight. The wood pretreated with this method is denoted as Pine-APTES.

### MIL-53(Al) and MIL-53(Al)@wood synthesis

MIL-53(Al) was synthesized according to the method described by Mounfield III *et al.*<sup>55</sup> Briefly, 1.3 g (3.5 mmol) of aluminum nitrate nonahydrate and 1.3 g (7.8 mmol) of terephthalic acid were dissolved in 30 mL of dimethylformamide (DMF). The clear solution was transferred into a screwcap bottle and heated at 120 °C for 72 h. The resulting precipitate was centrifuged, washed three times each with 20 mL of DMF and 20 mL of ethanol and dried at 60 °C under vacuum overnight. The procedure to synthesize the MOF@wood composite materials was the same but included a vacuum impregnation of the wood before heating: two wood disks (~0.5 g) from the same pretreatment (Pine, Pine-NaOH, Pine-MA or Pine-APTES) were first evacuated in a flask equipped with a septum for one hour. Then, the prepared MOF-precursor solution was injected to the flask through the septum while still under vacuum, followed by venting with nitrogen to atmospheric pressure and soaking for one hour. Directly afterwards, the synthesis and workup were conducted as for neat MIL-53(Al).

### ZIF-8 and ZIF-8@wood synthesis

ZIF-8 was synthesized according to the method described by Tu *et al.*<sup>32</sup> Briefly, 1.6 g (5.4 mmol) of zinc nitrate hexahydrate was dissolved in 2 mL of water and 16.6 mL of methanol, while 8.8 g (107.2 mmol) of 2-methylimidazole were separately dissolved in the same amount of the same solvent mixture. Then, both solutions were combined and stirred at room temperature for 24 h. The resulting precipitate was centrifuged at 10 000 rpm (max. 10 400 g), washed three times each with 20 mL of water and 20 mL of ethanol, and dried at 60 °C overnight. The procedure to synthesize the MOF@wood composite materials was the same but included a vacuum impregnation of the wood with the zinc nitrate solution: Two pieces of wood (Pine, Pine-NaOH, Pine-MA or Pine-APTES) were first evacuated in a flask equipped with a septum for one hour. Then, the prepared zinc nitrate solution was injected into the flask through the septum while still under vacuum and vented with nitrogen to atmospheric pressure. The wood was first soaked for two hours with the zinc metal salt, before adding the solution of 2-methylimidazole. Directly afterwards, the synthesis and workup were conducted as for neat ZIF-8.

### Methylene blue (MB) adsorption experiments

The amount of 50–60 mg (a composite disk was broken apart to achieve the targeted amount) of dried wood or MOF@wood composite material or 5–6 mg of dried MOF was

shaken in 20 mL of an aqueous MB solution with a concentration of 5 mg L<sup>-1</sup>. After 48 h the change in concentration of the solution was checked *via* UV/VIS-spectroscopy (at 664 nm). For kinetic sorption studies 50–60 mg of wood or MOF@wood composite were shaken in 50 mL aqueous MB solution (5 mg L<sup>-1</sup>) and aliquots of 1 mL were taken after 1, 2, 8, 24, 32 and 48 h. The concentration of MB was followed by UV/VIS-spectroscopy (at 664 nm). For sorption isotherm studies, 50–60 mg of MOF@wood composite material was shaken for 48 h in 20 mL of MB solutions with different concentrations (1, 5, 10, 100, 250 and 500 mg L<sup>-1</sup>). Afterwards, the change in concentration was determined by UV/VIS-spectroscopy (at 664 nm). For the measurement the solutions were diluted to an approximate concentration of 5 mg L<sup>-1</sup> from their initial concentration if necessary. All experiments were performed in duplicate and the similar values were averaged. For continuous filtration experiments, a disk of the MOF@wood composite (diameter = 14 mm, thickness = 3 mm, mass = 234 mg) was first soaked in water overnight and then fixed into a custom-made filtration setup (see below). To this, a syringe filled with 20 mL of methylene blue solution in water (5 mg L<sup>-1</sup>) was connected and pressed through the composite using a syringe pump at a pumping rate of 0.05 or 0.03 mL min<sup>-1</sup>. Four fractions were collected, each after 5 mL of solution pressed out of the syringe, and the remaining concentration of methylene blue was determined by UV/VIS-spectroscopy (at 664 nm).

#### Catalytic studies for the Knoevenagel condensation

For catalytic studies, 50–60 mg of dried wood or MOF@wood composite material or 5–6 mg of MOF were added to a solution of benzaldehyde (1 mmol) and malononitrile (1 mmol) in 2 mL of anhydrous toluene. The reaction vessel was then shaken on a VWR Mini Shaker for 48 h at room temperature. After 1, 2, 6, 23, 31, 48 and 72 h aliquots of 10 µL were taken, diluted to 1 mL with toluene and the concentrations were determined using gas chromatography. For catalyst reusability tests, the MOF@wood composite material was washed with toluene and ethanol for at least 24 h and reused again applying the same procedure as before. For the non-catalytic wood, no reusability tests were performed. For continuous catalysis experiments, the same setup was used as for continuous filtration experiments. In this case the MOF@wood composite (diameter = 14 mm, thickness = 3 mm, mass = 338 mg) was first soaked in toluene, before 5 mL of a solution of benzaldehyde and malononitrile in toluene (1 mol L<sup>-1</sup> each) were pressed through the composite at a pumping rate of 0.02 or 0.01 mL min<sup>-1</sup>. Five fractions were collected, each after 1 mL of solution were pressed out of the syringe. From each fraction 10 µL solution were taken and diluted to 1 mL with toluene before being analyzed with gas chromatography.

Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were recorded on a Bruker D2 Phaser equipped with a copper X-ray

generator (Cu-K<sub>α1</sub> λ = 1.5406 Å) at 30 kV and 10 mA. Samples were dusted onto a Si-low background sample holder and measured in the 2θ range of 5–50° at a scan rate of 0.024° s<sup>-1</sup>. To collect the PXRD patterns of the composite materials, a disk of MOF@wood was fractured and a sample was scratched off of the cross-section.

Nitrogen physisorption isotherms were obtained on a Quantachrome Autosorb-6 at 77 K with nitrogen gas of 99.9990% purity. Prior to the measurement, samples were degassed at 120 °C for at least 3 hours to a pressure of less than 30 mTorr. Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas were determined at relative pressures  $p/p_0$  between 0.03 and 0.06 for MIL-53(Al) and its composites or between 0.01 and 0.04 for ZIF-8 and its composites. The isotherms were collected on a standard Autosorb-6 device with a pressure transducer accuracy of 0.11% and a maximum vacuum of 5 × 10<sup>-3</sup> mbar. As a result, the ultra-low-pressure region cannot reliably be measured, causing the isotherms to start above an uptake of 0 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.

Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra were recorded on a Bruker FT-IR Tensor 37 spectrometer in the attenuated total reflection (ATR) mode in the range of 4000–550 cm<sup>-1</sup>.

Scanning electron microscopy (SEM) images and energy dispersive X-ray (EDX) analysis were recorded on a Jeol JSM-6510LV QSEM electron microscope equipped with a LaB<sub>6</sub> filament and a Bruker XFlash 410-M EDX detector at an acceleration voltage of 20 kV. Prior to the measurement, samples were coated with gold using a Jeol JFC 1200 sputter coater.

Atomic absorption spectroscopy (AAS) was conducted on a PerkinElmer PinAAcle 900 T with Zn and Al hollow cathode lamps. For zinc, an acetylene–air flame was used for atomization, while for aluminum, a graphite furnace was used. Samples were prepared by digestion of 15–20 mg of MOF@wood composite in aqua regia (4 mL of a 3:1 v:v mixture of 37% HCl and 65% HNO<sub>3</sub>) at 120 °C until the solvent evaporated completely, dissolving the residue in 5 mL HNO<sub>3</sub> (0.5 mol L<sup>-1</sup>) and dilution in purified water to appropriate concentrations. The calibrating samples were prepared from commercial aluminum and zinc standard solutions (1000 mg L<sup>-1</sup>) by dilution to required concentrations.

Mercury intrusion porosimetry (MIP) was performed on a combined Porotec Pascal P140 + P440 device, where the P140 device reaches pressures up to 400 kPa and the P440 device reaches pressures up to 400 MPa, ultimately reaching a determinable pore size from 100 µm down to 4 nm. Both measurements have been combined into one using the SOLID Software Ver 1.6.6 by ThermoFisher Scientific. Pore size and surface characterization was performed using the “cylindrical and plate” model.

UV/Vis spectra were recorded on an Analytik Jena Specord S 600 spectrometer from 190 to 1000 nm in a quartz glass cuvette with a light path length of 10 mm.

Gas chromatography was conducted on a Shimadzu GC-2010 system with a flame ionization detector operated at 350 °C. The used column (type SB-1 by HP) was 30 m long and 0.25 mm in diameter. The column was first heated at

40 °C for 4 min, then heated to 220 °C within 3.5 min and kept at this temperature for a further 5 min. Product yield was determined by calibration using a commercially purchased sample of the benzylidene malononitrile product of the Knoevenagel condensation.

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on a Netzsch Tarsus TG 209 under synthetic air ( $20.5 \pm 0.5\%$  O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) from room temperature to 1000 °C with a heating rate of  $10\text{ °C min}^{-1}$  in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-crucibles.

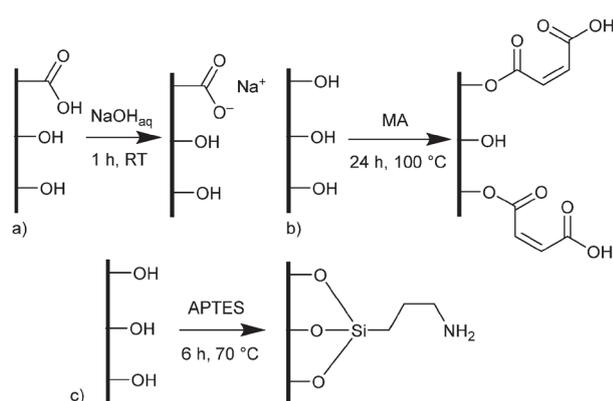
Purified water with a residual conductivity of  $0.05\ \mu\text{S cm}^{-1}$  (at 25 °C) has been obtained from a Millipore Synergy® water purification system.

## Results and discussion

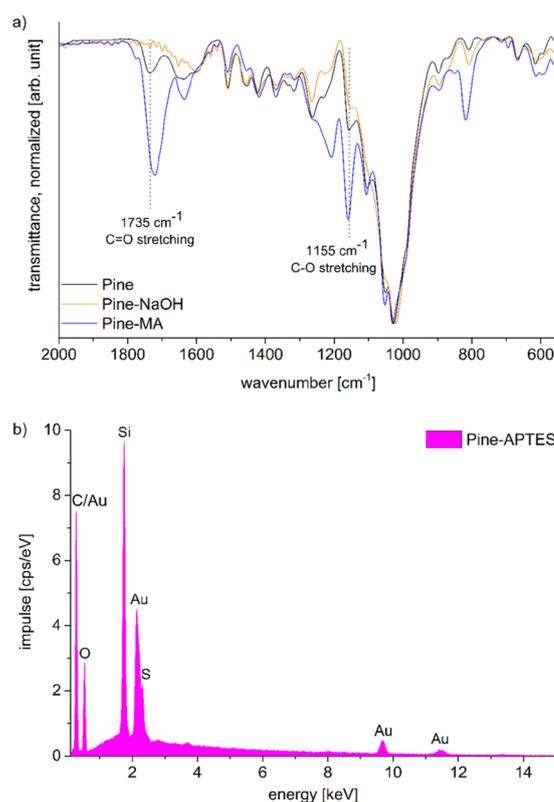
### Wood functionalization

Pine wood disks with a diameter of 14 mm and a thickness of 3 mm were either pretreated with aqueous sodium hydroxide (NaOH), maleic anhydride (MA) or (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES). Pine, a softwood, was chosen for its more uniform structure, which is only composed of one cell type.<sup>26</sup> Pretreatment with NaOH causes the deprotonation of carboxylic acid groups which are more common in hemicelluloses, creating carboxylate coordination sites for metal cations in the wood surface (Scheme 1a).<sup>32</sup>

Functionalization with MA and APTES results in the formation of covalent bonds between the abundant hydroxyl groups and the functionalizing agent and leads to additional carboxylic acid or amine coordination sites for metal ions (Scheme 1b and c).<sup>47,50</sup> Successful deprotonation by NaOH pretreatment is evidenced by the decreasing intensity of the carboxylic acid C=O-stretching vibration at  $1735\text{ cm}^{-1}$  in the ATR-IR spectrum (Fig. 2a).<sup>32</sup> Likewise, after esterification with MA, the same vibration increases in intensity due to the presence of more COOH-groups after functionalization (a slight shift to  $1722\text{ cm}^{-1}$  is observed), which is furthermore visible with the increasing intensity of the band at  $1155\text{ cm}^{-1}$



**Scheme 1** Functionalization methods of wood. a) Pretreatment with sodium hydroxide, b) functionalization with maleic anhydride, c) functionalization with (3-aminopropyl)triethoxysilane. In the cases of functionalization with MA and APTES only representative configurations are shown (see ESI† for more details).



**Fig. 2** a) IR spectra of Pine, Pine-NaOH and Pine-MA. b) EDX-spectrum of Pine-APTES.

which is assigned to the C–O stretching in aliphatic esters.<sup>50</sup> For functionalization with APTES, ATR-IR does not yield any significant identification of a successful reaction, since all expected Si–O-stretching and Si–O–CH<sub>3</sub>-rocking bands between  $950$  and  $1200\text{ cm}^{-1}$  are masked by the vibrational peaks of the wood.<sup>56</sup> Only the decrease of the OH-vibrational band at  $3338\text{ cm}^{-1}$ , as a result of the covalent bond between the hydroxyl-O and silicon, indicates the reaction (Fig. S3, ESI†). However, SEM-EDX can be used in this case to verify that silicon is present after the functionalization, which is evidenced by the prominent EDX peak at  $1.74\text{ keV}$  (Fig. 2b). Additionally, the success of functionalization can be determined by the weight percent gain (WPG) (eqn (1)), which determines the increase in mass after functionalization compared to the weight before functionalization.<sup>49</sup>

$$\text{WPG} = \frac{W_f - W_0}{W_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

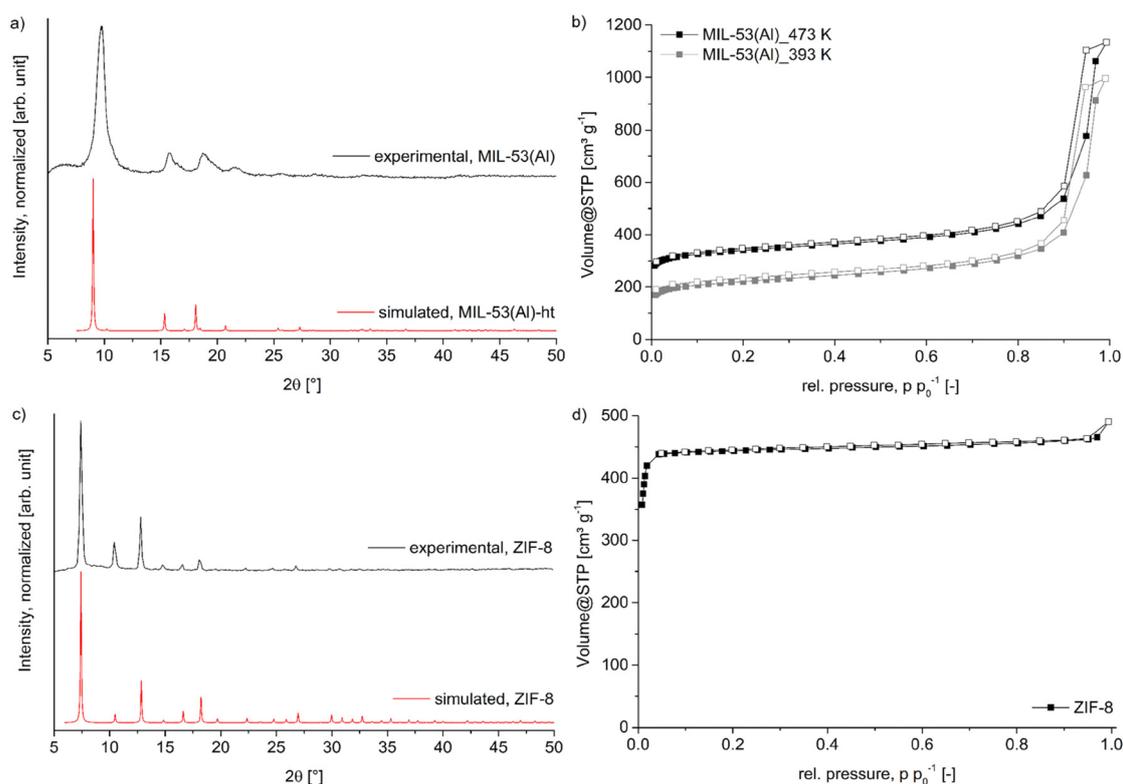
$W_0$  and  $W_f$  represent the wood mass before and after functionalization, respectively. In the case of pretreatment with NaOH, a weight loss of around 5 wt% was observed, which is caused by the partial delignification of the wood matrix and can also be observed by the brown discoloration of the solution.<sup>32</sup> On the other hand, for MA and APTES functionalization, a WPG of around 35 wt% and 25 wt% was observed, respectively, which indicates successful covalent

bonding between the hydroxyl groups and the functionalizing agent. It should be noted, however, that these values do not precisely describe the degree of functionalization because of two reasons: firstly, functionalization in both cases takes place at elevated temperatures which already causes dissolution of wood components to some degree and thereby reducing the mass of the wood. Secondly, it cannot be guaranteed that the solvent is completely removed after washing and drying. This is mainly the case for APTES functionalization and is evidenced by the EDX peak at 2.30 keV corresponding to sulfur, which stems from the solvent DMSO used during the reaction. A determination of the retained solvent as mass loss from TGA above 189 °C (boiling point of DMSO) cannot be differentiated from the mass loss caused by the starting decomposition of the wood matrix. Thus, the possible error from dissolution and remaining solvent was determined as a blind value for the APTES functionalization by applying the procedure without the APTES, *i.e.* heating the wood in the solvent DMSO alone. The overall weight loss in this case was only 0.5 wt% and can therefore be neglected. For the functionalization with MA, this error estimation was not possible since there is no solvent involved and the functionalization takes place in molten MA.

### Synthesis of neat MOFs

MIL-53(Al) was synthesized by the solvothermal reaction between aluminum nitrate and terephthalic acid in dimethylformamide. The experimental PXRD data match the simulation from the deposited structure files (Fig. 3a),<sup>57</sup> except that the experimental diffraction peaks are broadened and slightly shifted to higher  $2\theta$  values compared to the simulated diffraction pattern which is caused by the lower synthesis temperature of 120 °C instead of the commonly used temperature of 220 °C.<sup>58</sup> This low-temperature synthesis was chosen with regard to the synthesis of the MOF@wood composites, where a high temperature synthesis would cause thermal degradation of the wood matrix. As a result, the synthesized MIL-53(Al) crystallites are nanosized (as evidenced by SEM, Fig. S5, ESI<sup>†</sup>), which causes the diffraction peak broadening. Also, the low-temperature MIL-53(Al) contains a significant amount of mesopore defects (as evidenced by the pore size distribution from N<sub>2</sub> sorption, Fig. S9, ESI<sup>†</sup>) which causes the diffraction peak shift.<sup>55,59</sup> We assume that the lower synthesis temperature results in the formation of a defect-rich MIL-53(Al) with mesopores.

Nitrogen sorption measurements (Fig. 3b) of the synthesized material revealed a Brunauer–Emmett–Teller



**Fig. 3** a) PXRD pattern of synthesized MIL-53(Al) compared to the simulated pattern of the ht-form (CSD-Refcode: SABVUN01, ref. 57). b) Nitrogen-sorption isotherms of MIL-53(Al) after degassing at 393 K and 473 K. c) PXRD pattern of synthesized ZIF-8 compared to the simulated pattern (CSD-Refcode: FAWCEN, ref. 61). d) Nitrogen-sorption isotherm of ZIF-8. For the nitrogen-sorption isotherms the filled symbols represent the adsorption branch, while the empty symbols represent the desorption branch.

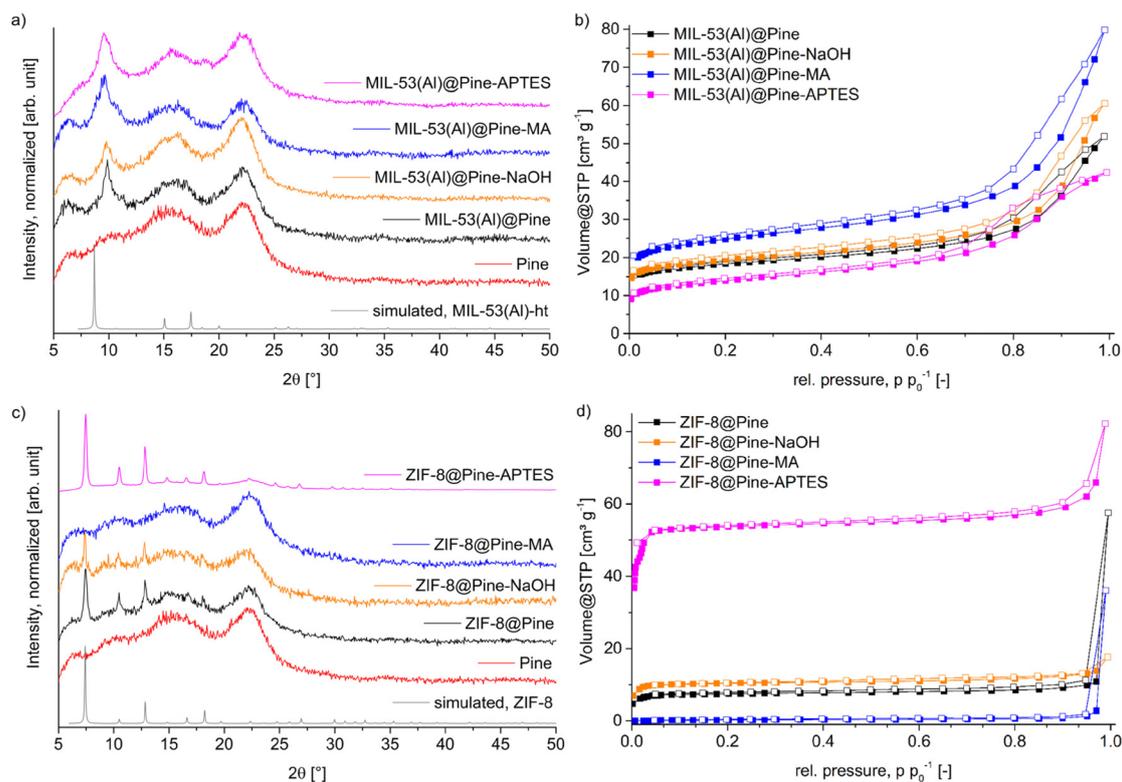
(BET) surface area of  $1315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  when degassed at  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  (literature  $1140\text{--}1520 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).<sup>58,60</sup> However, this degassing temperature will again not be applicable for the wood composites, therefore an additional  $\text{N}_2$  sorption with degassing at  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  was measured and resulted in a decreased BET surface area of  $835 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . This surface area will later be used as reference to compare to the composite materials. Pore size distribution shows a maximum at  $12 \text{ \AA}$ , which corresponds well to the diagonal of the  $8.5 \times 8.5 \text{ \AA}$  channel opening in the ht-form of MIL-53(Al).<sup>58</sup> The mesopores are most prominently distributed at around  $160 \text{ \AA}$ . The MOF ZIF-8, was readily synthesized in a room temperature reaction between zinc nitrate and 2-methylimidazole in a mixture of methanol and water. The resulting PXRD (Fig. 3c) shows very good agreement with the simulated pattern, confirming the identity of the framework.<sup>61</sup> The BET surface area determined by  $\text{N}_2$  sorption (Fig. 3d) revealed a specific surface area of  $2100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and a maximum in the pore size distribution (Fig. S10, ESI†) at  $12 \text{ \AA}$ , in good agreement with the expected values of  $1950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and of  $11.6 \text{ \AA}$ , respectively.<sup>62</sup> SEM images (Fig. S6†) show the typical dodecahedral crystallites with a uniform size of approximately  $1 \text{ }\mu\text{m}$ .

### Synthesis of MOF@wood composite materials

MOF@wood composite materials were synthesized the same way as the pristine MOFs, but with a preceding soaking of

the wood with precursor solution. For MIL-53(Al), both precursors were dissolved in DMF and simultaneously soaked into the wood, since the MOF formed only at elevated temperatures. In the case of ZIF-8, the matrix was only soaked with the zinc-salt solution, since ZIF-8 precipitates immediately after adding the linker solution. However, this is not a problem, as the linker is used in a 20-fold molar excess and plenty of linker will be able to diffuse into the wood. For each MOF, four composite materials have been synthesized with Pine, Pine-NaOH, Pine-MA and Pine-APTES to compare the effect of different wood modification methods on the growth of MOFs with different metal coordination chemistry inside the lumen.

The PXRD patterns for all MIL-53(Al)@wood composite materials (Fig. 4a) show the presence of a new diffraction peak in comparison to the pristine wood, which corresponds to the most intense reflection of MIL-53(Al) at  $9.8 \text{ }^\circ 2\theta$ , indicating the successful *in situ* synthesis of the MOF inside the wood matrix. The wood itself includes two broad diffraction peaks centered around  $16$  and  $22 \text{ }^\circ 2\theta$  which correspond to the reflections of semi-crystalline cellulose strands.<sup>50</sup> When comparing the results of nitrogen sorption experiments (Fig. 4b), a more differentiated result unfolds. While the wood itself does not have a significant BET surface area, it is appreciably increased to  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and  $92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for MIL-53(Al)@Pine-APTES, MIL-53(Al)@Pine, MIL-53(Al)@Pine-NaOH and MIL-53(Al)@Pine-



**Fig. 4** a) and c) PXRD patterns of MIL-53(Al) and ZIF-8@wood composite materials. Simulated patterns were obtained from the crystal structures of MIL-53(Al) (CSD-Refcode: SABVUN01)<sup>57</sup> and ZIF-8 (CSD-Refcode: FAWCEN).<sup>61</sup> b) and d) Nitrogen-sorption isotherms (at  $77 \text{ K}$ ) of MIL-53(Al) and ZIF-8@wood composite materials. For nitrogen-sorption isotherms, the filled symbols represent the adsorption branch, while the empty symbols represent the desorption branch.

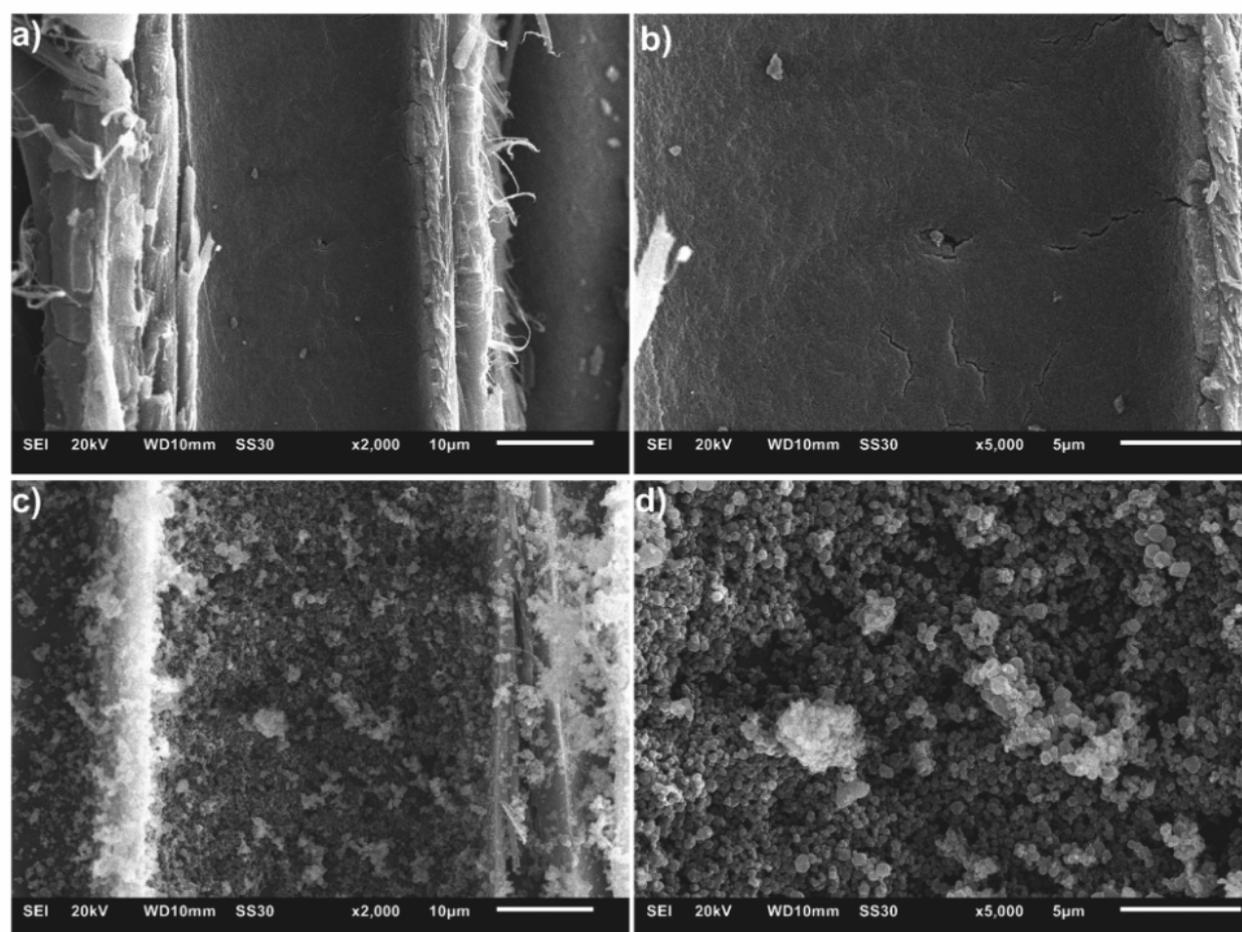
**Table 1** Results of BET surface area determination and AAS measurements for the investigated MOF@wood composite materials

| MOF         | Matrix     | BET surface area [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] | Micro-/mesopore volume for pores ≤4 nm [10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ] | Amount MOF expected from BET <sup>a</sup> [wt%] | Amount MOF by AAS [wt%] |
|-------------|------------|--|--|---|-------------------------|
| MIL-53(Al)@ | Pine       | 68   | 2.3  | 8.2   | 7.1                     |
|             | Pine-NaOH  | 72   | 2.5  | 8.6   | 7.5                     |
|             | Pine-MA    | 92   | 3.1  | 11.0  | 13.4                    |
|             | Pine-APTES | 50   | 1.6  | 6.0   | 4.3                     |
| ZIF-8@      | Pine       | 31   | 1.1  | 1.5   | 2.1                     |
|             | Pine-NaOH  | 42   | 1.5  | 2.0   | 4.0                     |
|             | Pine-MA    | 1  | 0.06   | 0   | 7.9                     |
|             | Pine-APTES | 236  | 7.6  | 11.2  | 13.4                    |

<sup>a</sup> Calculated by  $BET_{composite}/BET_{MOF}$  assuming that the wood matrix does not have a BET surface area (see section 9, ESI† for more details). For MIL-53(Al), the BET surface area of 835 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (after activation at 120 °C) was chosen. The BET surface area of ZIF-8 was 2100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

MA, respectively (Table 1). These results indicate, that the wood pretreatment has a significant influence on the amount of MOF that grows inside the matrix. As expected for the Al-carboxylate MOF, functionalization with carboxyl-forming MA results in the highest BET surface area, while functionalization with the amino-groups of APTES results in the lowest BET surface area. This indicates, that the functionalization method which provides the most metal

coordination sites, has the highest positive influence on MOF growth. AAS measurements (Table 1) confirmed the BET results, with the sample MIL-53(Al)@Pine-MA containing the highest amount of aluminum or MOF. In the case of ZIF-8 composite materials, the opposite trend is seen for the Zn-nitrogen MOF with respect to APTES and MA. The PXRD data (Fig. 4c) clearly exhibits the characteristic reflections at 7.5, 10.5 and 12.8 °2θ except for the material ZIF-8@Pine-MA



**Fig. 5** SEM images of cross sections of the composite materials with the highest MOF-loading. a) and b) MIL-53(Al)@Pine-MA. c) and d) ZIF-8@Pine-APTES. In both cases, the direction of the lumina channels is from top to bottom.

where no MOF diffraction peaks can be seen. For the composite ZIF-8@Pine-APTES, even the lower intensity diffraction peaks are clearly distinguishable, indicating a high amount of incorporated MOF inside the wood matrix due to the amino-anchor groups provided with APTES. These results are also in agreement with the determination of BET surface areas (Fig. 4d, Table 1) which increases from  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  over 31 and 42 to  $236 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for ZIF-8@Pine-MA, ~@Pine, ~@Pine-NaOH to ZIF-8@Pine-APTES, respectively. These results are again confirmed by AAS measurements (Table 1; for a MOF determination by TGA and SEM-EDX see section S11, ESI†). However, in the case of ZIF-8@Pine-MA, an increased amount of 7.9 wt% MOF was measured, while the BET surface area can be considered to be non-existent. We assume that the carboxylate groups still coordinate to the zinc ions, thereby making them unavailable for coordination of the 2-methylimidazole linker, thus preventing the formation of the ZIF structure. As a result, the determined amount of  $\text{Zn}^{2+}$  corresponds to carboxylate-bound metal ions which are not part of a ZIF structure. Again, as observed for MIL-53(Al), the wood functionalization which best mimics the metal coordination of the MOF results in the composite materials with the highest MOF loading. These results are in good agreement with the expectations from the HSAB concept (hard and soft acids and bases), where the comparably harder metal ion  $\text{Al}^{3+}$  coordinates better with the harder carboxylate groups provided by maleic anhydride, while the softer metal ion  $\text{Zn}^{2+}$  coordinates better with the softer amino groups introduced by the APTES functionalization. These results show, that a simple chemical modification of wood can strongly improve the targeted formation of MOF@wood composite materials with increased MOF loading compared to using pristine wood or only NaOH pretreated wood. A picture of the composite materials MIL-53(Al)@Pine-MA and ZIF-8@Pine-APTES is shown in Fig. S1 (ESI†).

Scanning electron images (SEM) images were taken from freshly fractured cross-sections of the composite disks MIL-53(Al)@Pine-MA (Fig. 5a and b) and ZIF-8@Pine-APTES (Fig. 5c and d). For MIL-53(Al)@Pine-MA an even coating on the surface of the lumen can be seen which consist of particles smaller than 100 nm (a SEM image of pristine wood is shown in Fig. S7, ESI†). The thickness of this MOF layer can be estimated from Fig. 5 where at the right side of the image, a cross section of the MOF layer on the surface of the lumen is visible. Using the scale bar, a thickness of about 700 nm can be measured (see Fig. S8, ESI†). In the case of ZIF-8@Pine-APTES, the lumina are filled with larger particles of a size around  $1 \mu\text{m}$ . Again, there is an even layer of particles across the surface of the lumen. In both cases, the successful *in situ* growth of MOF inside the wood matrix can be confirmed with SEM. It should be noted however, that this uniform coating could not be observed in all lumina channels across the sample. Since wood itself is a highly heterogeneous material, a homogeneous growth of MOF crystallites in the whole matrix cannot be ensured.

In their recently published review article, Ma *et al.* concluded that MOFs can fill wood lumina by three modes: (i) inner filler, (ii) inner cladding and (iii) inner anchor, with the inner anchor mode ensuring the highest uniformity and interaction.<sup>31</sup> Our results show that this inner anchor mode can efficiently be achieved by chemical modification of the wood, resulting in a strong MOF-wood interaction and hence increased MOF-loading.

Mercury intrusion porosimetry (MIP) can be used to determine the amount of macropores and mesopores down to 4 nm (depending on the pressure) in a sample. The non-wetting liquid mercury is forced into the pores by increasing the pressure and thereby fills increasingly smaller pores. The pore size can then be calculated from the pressure using the Washburn equation (eqn (2)):

$$r = -\frac{2\gamma \cos \theta}{p} \quad (2)$$

with  $r$  = pore radius,  $\gamma$  = mercury surface tension =  $0.48 \text{ N m}^{-1}$ ,  $\theta$  = mercury wetting angle =  $140^\circ$  and  $p$  = pressure. Measurements have been performed for the composites with the highest MOF loading, *i.e.* MIL-53(Al)@Pine-MA and

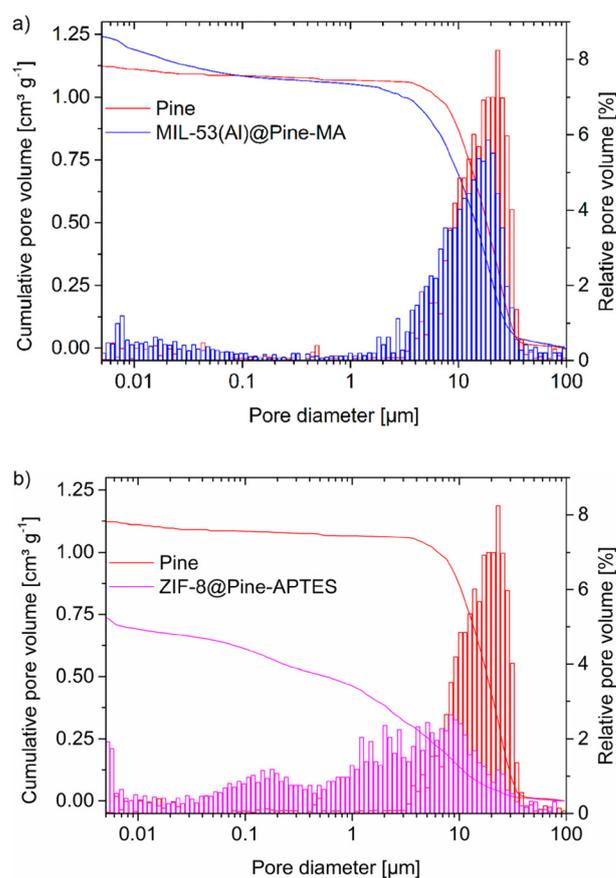


Fig. 6 Pore-size histograms of a) MIL-53(Al)@Pine-MA and b) ZIF-8@Pine-APTES from mercury intrusion porosimetry (MIP). For comparison, pristine Pine wood is shown in both histograms. The cumulative pore volume (scale at left) is given by the curves.

ZIF-8@Pine-APTES compared to the pristine wood. The resulting pore size distribution histograms are shown in Fig. 6. The pristine pine wood has pores mainly within 3 and 50  $\mu\text{m}$  with the most frequent pore diameter being centered between 22–24  $\mu\text{m}$ . The cumulative pore volume at maximum pressure (400 MPa) reaches 1.13  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ . After the incorporation of MIL-53(Al) into the wood (Fig. 6a) the relative pore contributions in the range of 8–40  $\mu\text{m}$  decrease slightly and consequently also the cumulative pore volume in this region. This decrease is a direct result of the MOF layer grown on the surface of the lumina and thereby reducing their diameter. As the layer of MOF is not very thick, the decrease in pore volume is only small. Noticeably, the cumulative pore volume of MIL-53(Al)@Pine-MA down to 0.004  $\mu\text{m}$  (4 nm, 40  $\text{\AA}$ ) exceeds that of the pristine wood and reaches 1.25  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ , which is mainly caused by the increased contribution from pores with small diameter ( $<0.1 \mu\text{m}$ ), that is from the mesoporous MIL-53(Al). This defective MIL-53(Al) has a large contribution of mesopores above 10 nm (100  $\text{\AA}$ ) diameter which contribute to its pore volume (Fig. S9, ESI<sup>†</sup>). For ZIF-8@Pine-APTES (Fig. 6b) the decrease in pore contributions and pore volume in the range of 8–40  $\mu\text{m}$  is more pronounced, due to the more voluminous MOF loading with the spacious crystal aggregates compared to continuous layer in MIL-53(Al)@Pine-MA (compare Fig. 5a–d). For ZIF-8@Pine-APTES the increase in pores from 8  $\mu\text{m}$  down to 0.005  $\mu\text{m}$  (5 nm) is due to inter-MOF particle volume but, of course, cannot offset the incurred loss in meso- and macropore volume. Instead, there is an increase in micro-/mesopore volume for pores smaller than 5 nm (50  $\text{\AA}$ ) (Fig. S10, ESI<sup>†</sup>) in ZIF-8, determined by  $\text{N}_2$  sorption (Table 1). The cumulative pore volume for ZIF-8@Pine-APTES reaches 0.75  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ . The distribution of meso- and macropore sizes in ZIF-8@Pine-APTES does not have a pronounced maximum and extends more evenly from 0.1 to 30  $\mu\text{m}$ .

In combination with the results from the pore size distribution from nitrogen sorption (Fig. S11–S12, ESI<sup>†</sup>) the MOF@wood composite materials show a hierarchically porous structure with micro-, meso- and macropores.

### Sorption of methylene blue

The composite material MIL-53(Al)@Pine-MA was tested for the sorption of the dye methylene blue (MB) from aqueous solution. Due to its large pore size, MIL-53(Al) is known to adsorb high amounts of methylene blue.<sup>53</sup> In the first experiments, we compared the sorption capability of the materials when exposed to 20 mL of a MB solution with a concentration of 5  $\text{mg L}^{-1}$  for 48 h. While the pristine wood is able to remove 90.4% of the MB (resulting in a sorption capacity of 1.5  $\text{mg g}^{-1}$ ) the neat MOF itself is able to remove 95.0% of the MB at the given conditions (corresponding to a sorption capacity of 14.8  $\text{mg g}^{-1}$ ). The functionalized wood Pine-MA showed no difference in MB removal and sorption capacity compared to the unfunctionalized wood, hence the following experiments were conducted only for the neat pine

wood. Compared to this, the composite material MIL-53(Al)@Pine-MA was able to remove 98.4% of the MB under the same conditions, representing a sorption capacity of 1.7  $\text{mg g}^{-1}$ . Due to its porous structure, the wood itself is able to remove a large amount of MB. After the incorporation of MOF, the efficiency can be increased to near quantitative removal. When the amount of MB solution is increased to 50 mL, the difference becomes even more evident. In this case, the wood itself is able to remove 77.1% after 48 h (sorption capacity of 3.2  $\text{mg g}^{-1}$ ) whereas the composite can remove 94.7% of the presents MB, equivalent to a sorption capacity of 3.9  $\text{mg g}^{-1}$ . Therefore, the effect of the incorporated MOF on the adsorption properties is clearly visible. Pictures of the discoloration of the MB solution for visualization can be found in the ESI<sup>†</sup>.

Additionally, we studied the sorption kinetics of MB for the pine wood and the composite MIL-53(Al)@Pine-MA by taking aliquots after specific times (see Experimental section for details) and measuring the decrease in MB concentration (Fig. 7a). As can be seen, the MB concentration decreases by more than half after only 2 h in the case of MIL-53(Al)@Pine-

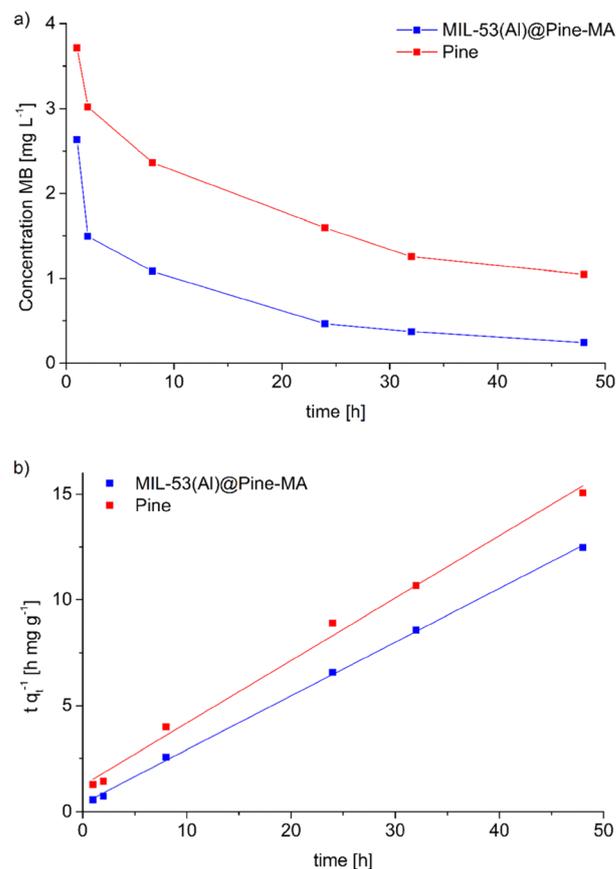


Fig. 7 a) Concentration of methylene blue as a function of time during the adsorption with MIL-53(Al)@Pine-MA and Pine. b) Linearized pseudo second order kinetics for the sorption of MB including the corresponding fitting curves (solid lines). As a result of the linearization, the material with faster sorption kinetics has a lower slope.

MA, whereas the neat Pine wood takes nearly 8 h to reach this value. This indicates that the composite material not only shows an increased sorption capacity, but also increased sorption kinetics. To validate, the experimental data was fitted using pseudo second order kinetics in the linearized form (eqn (3)), the resulting fitting curves are shown in Fig. 7b.

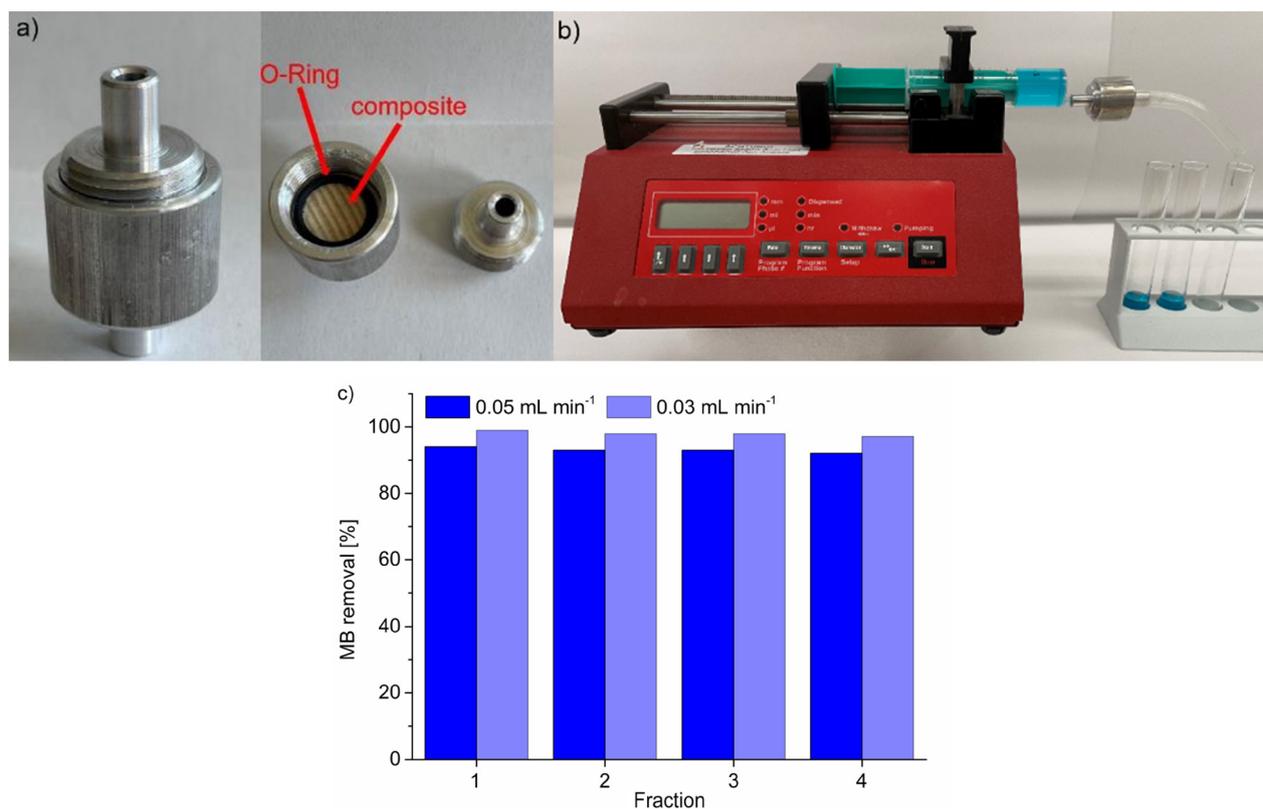
$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3)$$

Here,  $q_e$  is the uptake at equilibrium in [ $\text{mg g}^{-1}$ ],  $q_t$  is the uptake after  $t$  hours in [ $\text{mg g}^{-1}$ ] and  $k_2$  is the pseudo second order rate constant in [ $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ],  $q_t$  is calculated as the difference in concentration after time  $t$  ( $c_t$ ) compared to the initial concentration ( $c_0$ ) divided by the mass of adsorbent ( $m$ ) (eqn 4).

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{m} \quad (4)$$

The resulting fitting parameters for MIL-53(Al)@Pine-MA are  $q_e = 3.94 \pm 0.05 \text{ mg g}^{-1}$  and  $k = 0.17 \pm 0.04 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . The uptake at equilibrium from the fitting curve corresponds well with the experimental sorption capacity after 48 h of  $3.9 \text{ mg g}^{-1}$ . For Pine wood, the fitting parameters are  $q_e = 3.4 \pm 0.1 \text{ mg g}^{-1}$  and  $k = 0.07 \pm 0.01 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Here, the calculated uptake at equilibrium slightly exceeds the above

batch value of  $3.2 \text{ mg g}^{-1}$ , suggesting that equilibrium for the single-point batch experiment had not been reached after 48 h. When the time in this single-point experiment for the neat wood was increased to 72 h, the sorption capacity reached  $3.5 \text{ mg g}^{-1}$ , corresponding well with the calculated  $q_e$  value from the multi-point uptake experiment. These results indicate, that the composite material roughly has a two-and-half times higher MB sorption kinetics compared to the pristine wood. For the composite MIL-53(Al)@Pine-MA we also determined a MB sorption isotherm by immersing the material in 20 mL of MB solutions with different concentrations (see Experimental section for details). The resulting isotherms including fitting to the Langmuir and Freundlich models can be found in the ESI.† For low concentrations up to  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , the composite was able to remove nearly all the MB at the given conditions. At higher concentrations, the removal efficiency decreases. For the highest selected MB concentration of  $500 \text{ mg L}^{-1}$  (20 mL was used, resulting in a total amount of 10 mg MB in the solution) the composite reaches a maximum uptake capacity of  $54 \text{ mg g}^{-1}$ . Langmuir and Freundlich isotherm models yield a similar fit. While the Freundlich model better fits the lower concentration range, the Langmuir model describes the higher concentration region better. For the composite material UiO-66-NH<sub>2</sub>@MW with a MOF loading >50 wt%, Huang *et al.* reached a sorption capacity of  $40 \text{ mg g}^{-1}$  when



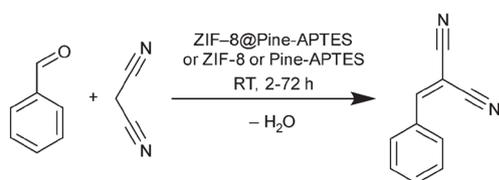
**Fig. 8** a) Custom-made filtration capsule used to mount the MOF@wood composite for continuous filtration/catalysis. b) Setup for the continuous filtration/catalysis using a syringe pump and the custom-made filtration capsule. c) Results of the continuous filtration of MB from aqueous solution using MIL-53(Al)@Pine-MA. One fraction is equal to 5 mL of MB solution pushed out of the syringe.

the composite was immersed in 500 mL of a MB solution with a concentration of 20 mg L<sup>-1</sup> (resulting in a total amount of 10 mg MB in the solution).<sup>45</sup> Hence the MIL-53(Al)@Pine-MA composite material exceeds the sorption capacity of previously reported MOF@wood composite materials even though it incorporates a lesser amount of MOF. Cui *et al.* reported a polyoxometalate-based MOF@wood composite material which was able to remove nearly 97% of MB when exposed to a solution with 8 mg L<sup>-1</sup> MB.<sup>63</sup>

Following the static adsorption, we also tested the composite MIL-53(Al)@Pine-MA for the continuous filtration of MB from aqueous solution. To do so, we used a custom-made filtration capsule (Fig. 8a) into which the composite was mounted. Prior to the experiment, the composite was soaked in water to account for the tangential swelling of the wood in solution.<sup>64</sup> This capsule was then connected to a syringe containing 20 mL of a 5 mg L<sup>-1</sup> solution of MB, which was continuously pushed through the composite using a syringe pump at a pump rate of 0.05 mL min<sup>-1</sup> (Fig. 8b). Four fractions of eluate were collected, one after every 5 mL of solution, and the remaining concentration of MB after filtration was analyzed using UV/VIS-spectroscopy (Fig. 8c). The removal is quite remarkable when compared to the static experiments, since the contact time of the solution with the adsorbent is drastically reduced. Considering the pump rate and the accessible volume of the composite (which is limited by the used O-ring with a diameter of 9 mm), a contact time of roughly only 4 minutes is calculated. Hence, the removal efficiency will even be increased when using slower pump rates and hence longer contact times. This was confirmed by repeating the experiment with a reduced pumping rate of 0.03 mL min<sup>-1</sup> (and a resulting contact time of roughly 6.5 min), where the MB removal could be increased from 93 ± 1% to 98 ± 1% (Fig. 8c). This shows that the synthesized composite material could find potential applications in continuous water filtration and purification, which is exemplarily shown here with the adsorption of MB, especially when multiple composite disks are connected in series. Cui *et al.* tested their material for continuous MB filtration as well, reaching a removal of 94% when using a solution of 8 mg L<sup>-1</sup> MB.<sup>63</sup>

### Catalytic properties for the Knoevenagel condensation

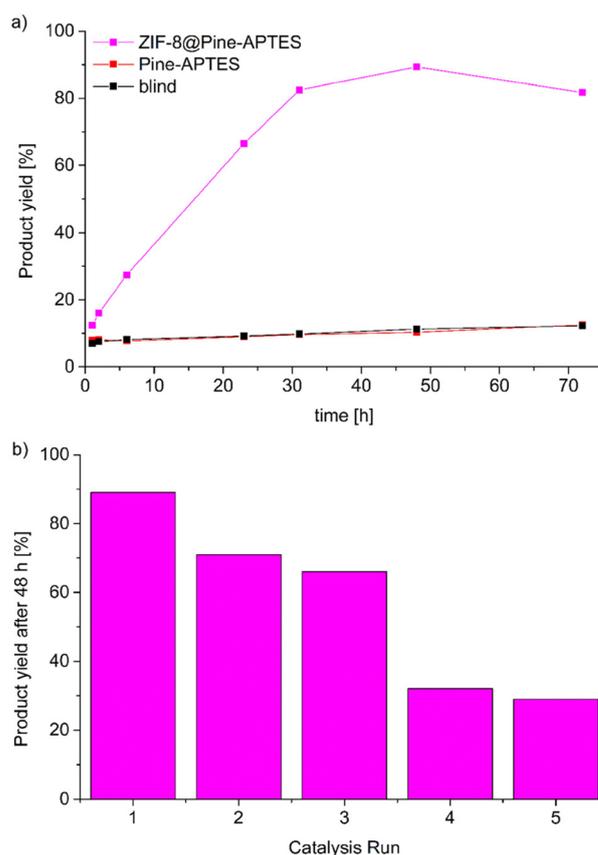
In the case of ZIF-8@Pine-APTES, we studied the ability of the material to heterogeneously catalyze the Knoevenagel



**Scheme 2** Reaction equation of the catalyzed Knoevenagel condensation between benzaldehyde and malononitrile to form benzylidene malononitrile.

condensation between benzaldehyde and malononitrile to form benzylidene malononitrile (Scheme 2), which is a known catalytic reaction for ZIF-8.<sup>54</sup> To check the catalytic activity, the composite material, ZIF-8 or Pine-APTES were added to a vessel containing 1 mmol of each precursor in 2 mL of toluene and were allowed to react for 48 h at room temperature. Afterwards, the solution was analyzed by gas chromatography (GC). For ZIF-8@Pine-APTES, a conversion of 89% was observed for the given conditions, which corresponds well to the 85% conversion of neat ZIF-8. For Pine-APTES a low conversion of only 11% was determined. This product yield does not exceed that of the blind control test (precursors mixed without catalyst), hence the wood itself does not catalyze the Knoevenagel condensation between benzaldehyde and malononitrile. The MOF-modified wood composite shows a nine-fold higher activity compared to the Pine-APTES sample and the blind control, indicating the catalytic effect from the MOF.

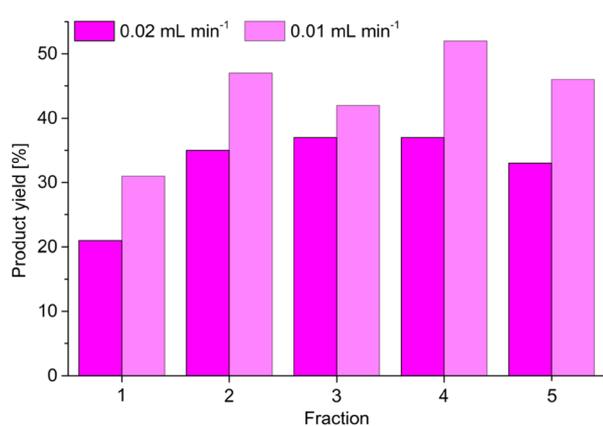
To determine the catalysis kinetics for ZIF-8@Pine-APTES, aliquots were taken from the reaction vessel after different times (see Experimental section for details) and analyzed *via* GC (Fig. 9a). For the Pine-APTES sample and the control, the



**Fig. 9** a) Product yield from the Knoevenagel condensation between benzaldehyde and malononitrile catalyzed by ZIF-8@Pine-APTES or Pine-APTES including the blind test without catalyst. b) Product yield for the catalysis with ZIF-8@Pine-APTES after 48 h over 5 reaction cycles.

product yield remains nearly constant after 5 h, indicating a low reactivity. For the composite ZIF-8@Pine-APTES, however, the product yield steadily rises up to a value of 89% after 48 h of reaction, showing that the MOF is the catalytically active component. If the reaction time is increased to 72 h, a reduction in product yield can be observed. We assume that this is caused by the product being adsorbed into the wood material after the catalysis is finished, thereby decreasing the concentration in the supernatant solution. We believe that combining ZIF-8 with the wood matrix offers two advantages: first the MOF is considered hydrophobic,<sup>65</sup> thereby it facilitates the transport of the precursors dissolved in the non-polar solvent toluene into the wood matrix. Secondly, the wood matrix in contrast is hydrophilic, thereby it can easily adsorb the water that is formed during the condensation, shifting the reaction to the site of the products. In total, the material ZIF-8@Pine-APTES presents a hierarchically porous material with mixed hydrophilic-hydrophobic properties. Additionally, the product yield might possibly be increased by altering the synthesis conditions of the ZIF-8 particles inside the wood. Zhang *et al.* showed that the shape of ZIF-8 crystallites has a significant influence on the conversion during the Knoevenagel condensation, with ring-shaped crystallites achieving the highest conversion.<sup>66</sup>

Catalyst reusability was tested by washing the material in toluene and ethanol and repeating the catalysis with a duration of 48 h, the reusability was tested over 5 cycles (Fig. 9b). It becomes evident, that the catalytic activity strongly decreases after the first run. The product yield decreases from 89% during the first run to only 29% during the fifth catalysis run which was unexpected since the reusability of ZIF-8 for this reaction was already proven.<sup>54</sup> A possible explanation might be that some of the incorporated MOF is washed out of the wood matrix during the reaction, indicating a weaker coordination of the MOF on the wood surface or that the product cannot be efficiently removed from the pores, thereby blocking the catalytically active



**Fig. 10** Results for continuous catalysis of the Knoevenagel condensation between benzaldehyde and malononitrile using ZIF-8@Pine-APTES as catalyst. One fraction is equal to 1 mL of precursor solution pushed out of the syringe.

centers. Hence, further experiments to increase the stability of the MOF@wood composite materials or to improve the washing seem to be necessary, but are out of the scope of this research.

Following the static catalytic tests, we also conducted a continuous catalysis using the same setup as described for the continuous adsorption of MB by MIL-53(Al)@Pine-MA (Fig. 8a and b). Here, however, we used 5 mL of a solution of benzaldehyde and malononitrile (each 1 mol L<sup>-1</sup>) in toluene, which was pumped through the catalyst ZIF-8@Pine-APTES with a pump rate of 0.02 mL min<sup>-1</sup>. The composite was similarly soaked in toluene prior to the experiment. Five fractions were collected, one after every 1 mL of solution had been pushed through the catalyst, and the product yield was determined *via* GC (Fig. 10). For the first fraction, a product yield of 21% was determined. However, the concentration of the first fraction is reduced by the solvent that is trapped inside the wood after soaking, therefore the actual yield is higher. For the next four fractions, a nearly constant product yield around 35% was determined. Compared to the static catalysis, this value is again greater than expected for the short contact time of the precursor solution with the catalyst. Using the pump rate of 0.02 mL min<sup>-1</sup>, the thickness of the composite of 3 mm and the accessible diameter of 13 mm (limited by the O-ring), a contact time of only 20 minutes is calculated. For the static catalysis, a yield of 35% is not achieved even after 2 hours. Lei *et al.* synthesized a ZIF-8@melamin sponge composite material with up to 30 wt% MOF loading and achieved a nearly quantitative yield after 2 hours for the same reaction.<sup>67</sup> Compared to our results with a contact time of only 20 minutes, the ZIF-8@Pine-APTES composite seems to slightly outperform the ZIF-8@melamin sponge material, with the former having a lower amount of MOF incorporated. Therefore, the continuous catalysis seems to increase the reaction kinetics, which is probably a result of the continuous flow created by the syringe pump. Again, the yield could probably be increased even further by either decreasing the pump rate or by using multiple MOF@wood composite disks in series. We again tested this by reducing the pump rate to 0.01 mL min<sup>-1</sup> (achieving a contact time of 40 min). Again, for the first fraction a reduced conversion is observed, but for the following fractions, an increased yield of 47 ± 5% can be achieved (Fig. 10).

## Conclusions

Herein, two easy methods were used to functionalize the surface of wood lumina with maleic anhydride (MA) and (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES). These functionalized wood samples were used to synthesize MOF@wood composite materials with increased MOF loading compared to pristine or NaOH-pretreated wood, reaching MOF loadings up to 13 wt% using the MOFs MIL-53(Al) and ZIF-8. It was shown that different functionalization methods have different effects on the MOF loading, depending on the used metal, according to the HSAB concept. The functionalization

with MA creates more carboxylic acid groups which coordinate stronger to harder metal cations such as  $Al^{3+}$ , whereas the functionalization with APTES creates additional amino groups on the surface of the lumina which coordinate stronger to softer metal cations such as  $Zn^{2+}$ . The resulting composite materials show hierarchical porosity, combining micro- and mesoporosity of the MOFs and macroporosity of the wood. Furthermore, the composite materials show directional mass transport characteristics as a result of the anisotropic structure of the wood matrix.

The resulting composite materials could potentially be used as filtration membranes or heterogeneous catalysts, which was shown in both static and continuous experiments. MIL-53(Al)@Pine-MA is able to efficiently remove 95% of methylene blue (MB) when exposed to 50 mL of 5 mg L<sup>-1</sup> under static conditions for 48 hours. The composite shows both higher adsorption capacity and faster adsorption kinetics compared to the pristine wood. Furthermore, the composite material is able to remove more than 90% of MB in a 5 mg L<sup>-1</sup> solution in continuous filtration experiments with contact times as short as 4 minutes. On the other hand, ZIF-8@Pine-APTES is able to catalyze the Knoevenagel condensation between benzaldehyde and malononitrile to form benzylidene malononitrile. While neither the pristine wood, nor the functionalized wood Pine-APTES show any conversion, the composite material yields 89% of the desired product after 48 h under static conditions. Catalyst reusability tests indicate a rather low stability of the composite ZIF-8@Pine-APTES with the yield dropping from 89% to 29% after five catalysis runs which might be a result of MOF leaching or pore blocking by the product. The composite was additionally tested for continuous catalysis, showing a yield of 35% after only 20 minutes of contact time. For both continuous experiments, MB removal and product yield can potentially be increased by slower pump rates or by using multiple composite disks in series.

## Author contributions

Conceptualization A. S., C. J.; data curation A. S.; formal analysis A. S., J. W., E. I., D. W., C. J.; funding acquisition C. J.; investigation A. S., J. W., E. I., D. W.; methodology A. S.; project administration A. S., C. J.; resources C. J.; supervision C. J.; validation A. S.; visualization A. S.; writing – original draft A. S.; writing – review and editing A. S., C. J.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

C. J. is indebted to the DFG for funding within the priority program SPP 1928 “COORNET” (grant Ja466-43/1). The authors thank Mrs. Birgit Tommes for carrying out the FT-IR-experiments, Mrs. Annette Ricken for the AAS measurements and Mrs. Thi Hai Yen Beglau for helpful discussions.

## Notes and references

- 1 S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh and J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1715–1724.
- 2 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1230444.
- 3 C. Janiak and J. K. Vieth, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2366.
- 4 K. Adil, Y. Belmabkhout, R. S. Pillai, A. Cadiau, P. M. Bhatt, A. H. Assen, G. Maurin and M. Eddaoudi, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3402–3430.
- 5 M. H. Alkordi, Y. Belmabkhout, A. Cairns and M. Eddaoudi, *IUCrj*, 2017, **4**, 131–135.
- 6 Y. He, W. Zhou, G. Qian and B. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5657–5678.
- 7 K. Maru, S. Kalla and R. Jangir, *New J. Chem.*, 2022, **46**, 3054–3072.
- 8 X. H. Sihai Yang and M. Schröder, *Nat. Rev. Chem.*, 2019, **3**, 108–118.
- 9 J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1450–1459.
- 10 Y.-B. Huang, J. Liang, X.-S. Wang and R. Cao, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 126–157.
- 11 A. Herbst and C. Janiak, *CrystEngComm*, 2017, **19**, 4092–4117.
- 12 S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer and C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, **2012**, 2625–2634.
- 13 E. Hastürk, S.-J. Ernst and C. Janiak, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2019, **24**, 26–36.
- 14 P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle and G. Férey, *Am. Ethnol.*, 2006, **118**, 6120–6124.
- 15 P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris and C. Serre, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1232–1268.
- 16 B. Valizadeh, T. N. Nguyen and K. C. Stylianou, *Polyhedron*, 2018, **145**, 1–15.
- 17 L. D. O’Neill, H. Zhang and D. Bradshaw, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 5720.
- 18 H. B. Tanh Jeazet, C. Staudt and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 14003–14027.
- 19 E. Hastürk, C. Schlüsener, J. Quodbach, A. Schmitz and C. Janiak, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2019, **280**, 277–287.
- 20 N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933–969.
- 21 F. Lorignon, A. Gossard and M. Carboni, *Chem. Eng. J.*, 2020, **393**, 124765.
- 22 P. Su, W. Li, C. Zhang, Q. Meng, C. Shen and G. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 20345–20351.
- 23 M. Plötze and P. Niemez, *Eur. J. Wood Wood Prod.*, 2011, **69**, 649–657.
- 24 M. Zauer, S. Hempel, A. Pfriem, V. Mechtcherine and A. Wagenführ, *Wood Sci. Technol.*, 2014, **48**, 1229–1240.
- 25 T. Jelonek, K. Klimek, J. Kopaczyk, M. Wieruszewski, M. Arasimowicz-Jelonek, A. Tomczak and W. Grzywiński, *Forests*, 2020, **11**, 980.
- 26 C. Chen, Y. Kuang, S. Zhu, I. Burgert, T. Keplinger, A. Gong, T. Li, L. Berglund, S. J. Eichhorn and L. Hu, *Nat. Rev. Mater.*, 2020, **5**, 642–666.

- 27 L. A. Berglund and I. Burgert, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, e1704285.
- 28 J. Ralph, C. Lapiere and W. Boerjan, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2019, **56**, 240–249.
- 29 C. Jia, Y. Li, Z. Yang, G. Chen, Y. Yao, F. Jiang, Y. Kuang, G. Pastel, H. Xie, B. Yang, S. Das and L. Hu, *Joule*, 2017, **1**, 588–599.
- 30 J. E. Jakes, C. G. Hunt, S. L. Zelinka, P. N. Ciesielski and N. Z. Plaza, *Forests*, 2019, **10**, 1084.
- 31 X. Ma, Y. Xiong, Y. Liu, J. Han, G. Duan, Y. Chen, S. He, C. Mei, S. Jiang and K. Zhang, *Chem*, 2022, **8**, 1–20.
- 32 K. Tu, B. Puértolas, M. Adobes-Vidal, Y. Wang, J. Sun, J. Traber, I. Burgert, J. Pérez-Ramírez and T. Keplinger, *Adv. Sci.*, 2020, **7**, 1902897.
- 33 M. Su, R. Zhang, H. Li, X. Jin, J. Li, X. Yue and D. Qin, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 40277–40285.
- 34 R. Guo, X. Cai, H. Liu, Z. Yang, Y. Meng, F. Chen, Y. Li and B. Wang, *Environ. Sci. Technol.*, 2019, **53**, 2705–2712.
- 35 Y. Lu, D. Fan, Z. Shen, H. Zhang, H. Xu and X. Yang, *Nano Energy*, 2022, **95**, 107016.
- 36 Z. Wang, Y. He, L. Zhu, L. Zhang, B. Liu, Y. Zhang and T. Duan, *Mater. Chem. Phys.*, 2021, **258**, 123964.
- 37 K. Tu, S. Büchele, S. Mitchell, L. Stricker, C. Liu, C. Goldhahn, J. Allaz, Y. Ding, R. Günther, Z. Zhang, J. Sun, S. Stucki, G. Panzarasa, S. C. Zeeman, I. Burgert, J. Pérez-Ramírez and T. Keplinger, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**, 8417–8426.
- 38 S. Wang, C. Wang and Q. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 29949–29959.
- 39 L. Xu, Y. Xiong, B. Dang, Z. Ye, C. Jin, Q. Sun and X. Yu, *Mater. Des.*, 2019, **182**, 108006.
- 40 M.-B. Wu, C. Zhang, Y. Xie, S. Huang, C. Liu, J. Wu and Z.-K. Xu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 51039–51047.
- 41 W. Zhang, M. Li, L. Zhong, J. Huang and M. Liu, *Mater. Today Energy*, 2022, **24**, 100951.
- 42 H. Qin, Y. Zhou, Q. Huang, Z. Yang, R. Dong, L. Li, J. Tang, C. Zhang and F. Jiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 5460–5468.
- 43 R. Tian, C. Duan, Y. Feng, M. Cao and J. Yao, *Energy Fuels*, 2021, **35**, 4604–4608.
- 44 X. Ma, S. Zhao, Z. Tian, G. Duan, H. Pan, Y. Yue, S. Li, S. Jian, W. Yang, K. Liu, S. He and S. Jiang, *Chem. Eng. J.*, 2022, **446**, 136851.
- 45 G. Huang, C. Huang, Y. Tao and H. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 2021, **564**, 150325.
- 46 L. B. de Taillac, M. C. Porté-Durrieu, C. Labrugère, R. Bareille, J. Amédée and C. Baquey, *Compos. Sci. Technol.*, 2004, **64**, 827–837.
- 47 H. Khanjanzadeh, R. Behrooz, N. Bahramifar, W. Gindl-Altmutter, M. Bacher, M. Edler and T. Griesser, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2018, **106**, 1288–1296.
- 48 C.-A. Teacă, R. Bodîrlău and I. Spiridon, *Cellul. Chem. Technol.*, 2014, **48**, 863–868.
- 49 S. Vitas, T. Keplinger, N. Reichholf, R. Figi and E. Cabane, *J. Hazard. Mater.*, 2018, **355**, 119–127.
- 50 C. Montanari, P. Olsén and L. A. Berglund, *Green Chem.*, 2020, **22**, 8012–8023.
- 51 A. Huang, H. Bux, F. Steinbach and J. Caro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 4958–4961.
- 52 Z. Xie, J. Yang, J. Wang, J. Bai, H. Yin, B. Yuan, J. Lu, Y. Zhang, L. Zhou and C. Duan, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 5977–5979.
- 53 C. Li, Z. Xiong, J. Zhang and C. Wu, *J. Chem. Eng. Data*, 2015, **60**, 3414–3422.
- 54 U. P. N. Tran, K. K. A. Le and N. T. S. Phan, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 120–127.
- 55 W. P. Mounfield III and K. S. Walton, *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, **447**, 33–39.
- 56 A. Bragaru, M. Kusko, A. Radoi, M. Danila, M. Simion, F. Craciunoiu, R. Pascu, I. Mihalache and T. Ignat, *Open Chem.*, 2013, **11**, 205–214.
- 57 Y. Guo, J. Zhang, L.-Z. Dong, Y. Xu, W. Han, M. Fang, H.-K. Liu, Y. Wu and Y.-Q. Lan, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 15518–15528.
- 58 T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Férey, *Chem. – Eur. J.*, 2004, **10**, 1373–1382.
- 59 X.-D. Do, V.-T. Hoang and S. Kaliaguine, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, **141**, 135–139.
- 60 H. R. Abid, Z. H. Rada, J. Shang and S. Wang, *Polyhedron*, 2016, **120**, 103–111.
- 61 W. Morris, C. J. Stevens, R. E. Taylor, C. Dybowski, O. M. Yaghi and M. A. Garcia-Garibay, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 13307–13312.
- 62 K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**, 10186–10191.
- 63 Z. Cui, J. Wu, Y. Xu, T. Wu, H. Li, J. Li, L. Kang, Y. Cai, J. Li and D. Tian, *Chem. Eng. J.*, 2023, **451**, 138371.
- 64 G. I. Mantanis, R. A. Young and R. M. Rowell, *Holzforschung*, 1994, **48**, 480.
- 65 K. Zhang, R. P. Lively, C. Zhang, R. R. Chance, W. J. Koros, D. S. Sholl and S. Nair, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 3618–3622.
- 66 P. Zhang, Y. Xiao, H. Sun, X. Dai, X. Zhang, H. Su, Y. Qin, D. Gao, A. Jin, H. Wang, X. Wang and S. Sun, *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**, 3841–3850.
- 67 Z. Lei, Y. Deng and C. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 3258–3263.

## **Wood modification for the synthesis of MOF@wood composite materials with increased metal organic framework (MOF) loading**

Alex Spieß<sup>1</sup>, Janis Wiebe<sup>1</sup>, Egor Iwaschko<sup>1</sup>, Dennis Woschko<sup>1</sup> and Christoph Janiak<sup>\*,1</sup>

<sup>1</sup> Institut für nanoporöse und nanoskalierte Materialien, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany. Tel: +49-211-81-12286. E-Mail: [janiak@uni-duesseldorf.de](mailto:janiak@uni-duesseldorf.de)

Emails: [alex.spiess@uni-duesseldorf.de](mailto:alex.spiess@uni-duesseldorf.de); [jawie113.1@gmail.com](mailto:jawie113.1@gmail.com); [Egor.iwaschko@outlook.de](mailto:Egor.iwaschko@outlook.de); [dennis.woschko@hhu.de](mailto:dennis.woschko@hhu.de)

### **Contents**

|   |    |
|---|----|
| 1. Chemicals .....  | 2  |
| 2. Previously reported MOF@wood materials .....                           | 3  |
| 3. Wood disks, effect of surface smoothing, and composite materials ..... | 4  |
| 4. Wood functionalization: possible side reactions .....                  | 5  |
| 5. Structure description of MIL-53(Al) and ZIF-8 .....                    | 6  |
| 6. IR-spectroscopy .....  | 7  |
| 7. SEM Images .....   | 8  |
| 8. Nitrogen-sorption pore-size-distribution .....                         | 10 |
| 9. Calculation of MOF amount from BET results .....                       | 12 |
| 10. Methylene Blue adsorption .....                                       | 12 |
| 10.1 Determination of adsorption isotherms .....                          | 13 |
| 11. MOF content by TGA and SEM-EDX .....                                  | 15 |
| 12. References .....  | 16 |

## 1. Chemicals

**Table S1** List of used chemicals, including purity and supplier.

| <b>Chemical</b>                      | <b>Purity</b>                   | <b>Supplier</b>                               |
|--------------------------------------|---------------------------------|---|
| Pine wood rod, $\varnothing = 14$ mm |                                 | Local <i>Toom</i> hardware store <sup>a</sup> |
| NaOH, microgranules                  | $\geq 99.5$ %                   | ChemSolute                                    |
| Maleic anhydride                     | $\geq 99.5$ %                   | Carl Roth                                     |
| (3-aminopropyl)triethoxysilane       | 98 %                            | abcr  |
| Zinc nitrate hexahydrate             | 98 %                            | Acros Organics                                |
| 2-Methylimidazole                    | 99 %                            | J&K Scientific                                |
| Aluminum nitrate nonahydrate         | $\geq 98$ %                     | Carl Roth                                     |
| Terephthalic acid                    | $\geq 98$ %                     | Alfa Aesar                                    |
| Dimethylformamide                    | $\geq 99.8$ %                   | Honeywell                                     |
| Methylene blue x-hydrate             | High purity, biological stain   | Alfa Aesar                                    |
| Benzaldehyde                         | $> 98$ %                        | Acros Organics                                |
| Malononitrile                        | 99 %                            | abcr  |
| Toluene, anhydrous                   | 99.8 %                          | Sigma Aldrich                                 |
| Benzylidenmalononitrile              | $> 98$ %                        | TCI   |
| Aluminum standard for AAS,           | $999 \pm 5$ mg L <sup>-1</sup>  | Sigma Aldrich                                 |
| Zinc standard for AAS                | $1000 \pm 4$ mg L <sup>-1</sup> | Sigma Aldrich                                 |

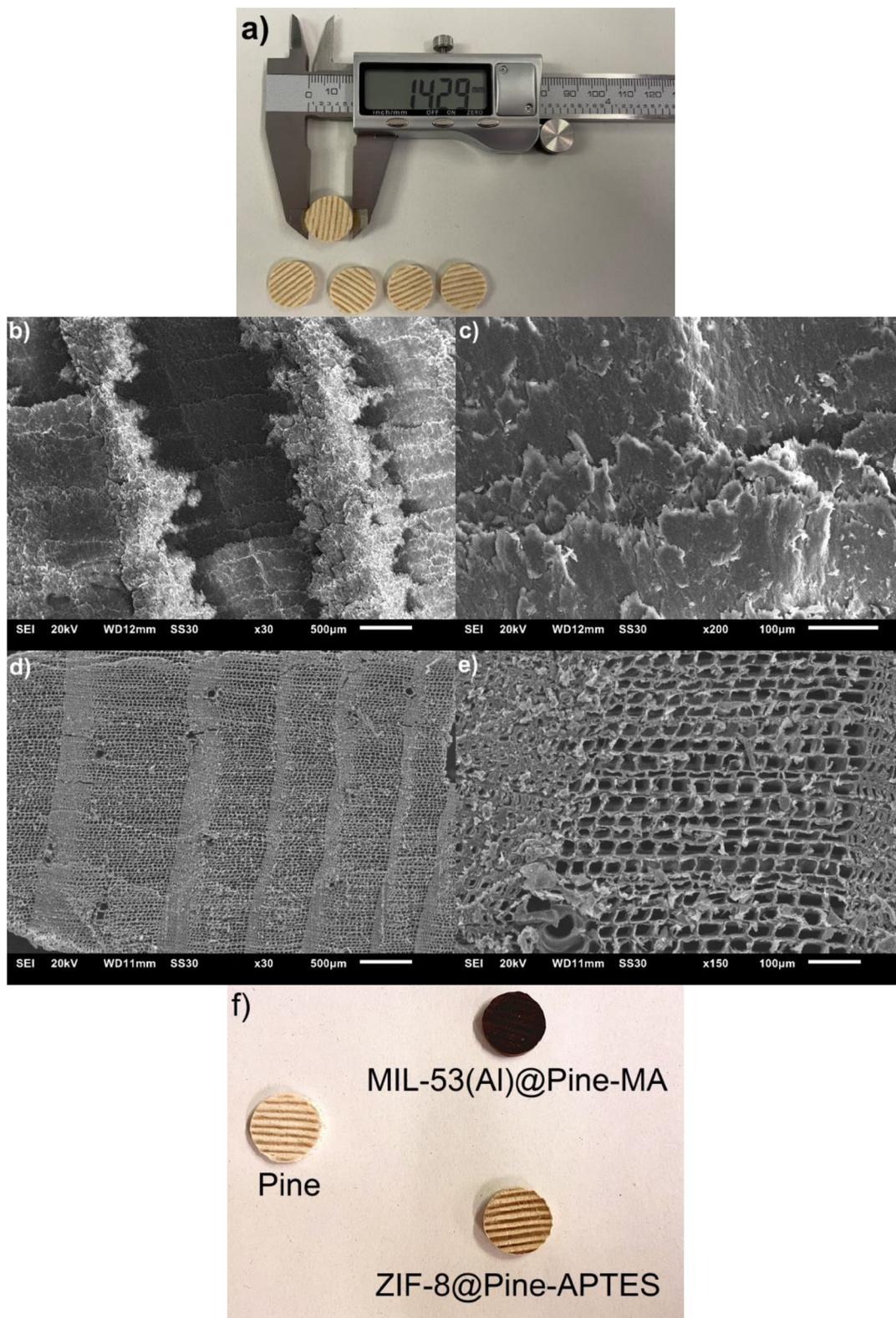
<sup>a</sup> [https://de.wikipedia.org/wiki/Toom\\_Baumarkt](https://de.wikipedia.org/wiki/Toom_Baumarkt)

## 2. Previously reported MOF@wood materials

**Table S2** Previously reported MOF@wood composite materials.

| Composite                        | MOF-loading [wt-%] | Application  | Note   | Ref. |
|----------------------------------|--------------------|--|--|------|
| ZIF-8@Beech                      | 1.8                | CO <sub>2</sub> adsorption, increased mechanical stability | Also reported HKUST-1@Beech  | 1    |
| HKUST-1@Bamboo/Balsa             | n.a.               | Increased antibacterial properties                         |  | 2    |
| UiO-66@Basswood                  | 2.2                | Water purification   |  | 3    |
| ZIF-8@PDA@Balsa                  | n.a.               | Solar steam generation, water purification                 |  | 4    |
| AgPd@UiO-66@Poplar               | 3.2                | Continuous hydrogen generation                             |  | 5    |
| ZIF-8@Basswood                   | 4                  | Iodine capture   |  | 6    |
| UiO-66-NH <sub>2</sub> @MW-Balsa | 49.6               | Water purification   | Wood pretreated with magnetic Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NPs, also reported composites with Al-fum, MIL-100(Fe) & HKUST-1 | 7    |

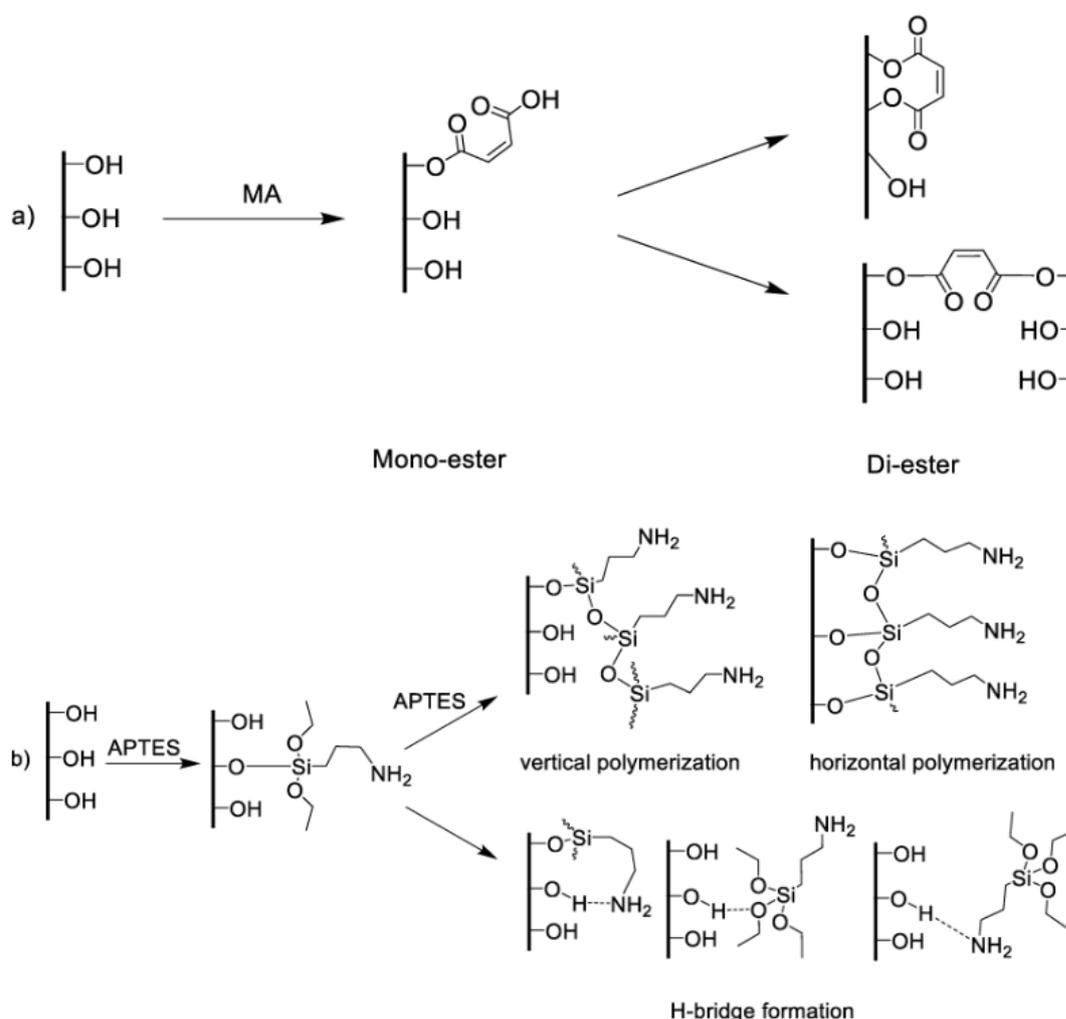
### 3. Wood disks, effect of surface smoothing, and composite materials



**Fig. S1** a) Wood disks cut from a wood rod with a diameter of ~14 mm using a band saw. b, c) After cutting the wood on the band saw, the lumina are clogged in the surface. d, e) Surface planing opens the lumina again by removing a thin layer of wood with a sharp smoothing plane (plow or plough). f) Pictures of the composite materials MIL-53(Al)@Pine-MA and ZIF-8@Pine-APTES. After the synthesis, a dark discoloration can be observed for MIL-53(Al)@Pine-MA.

#### 4. Wood functionalization: possible side reactions

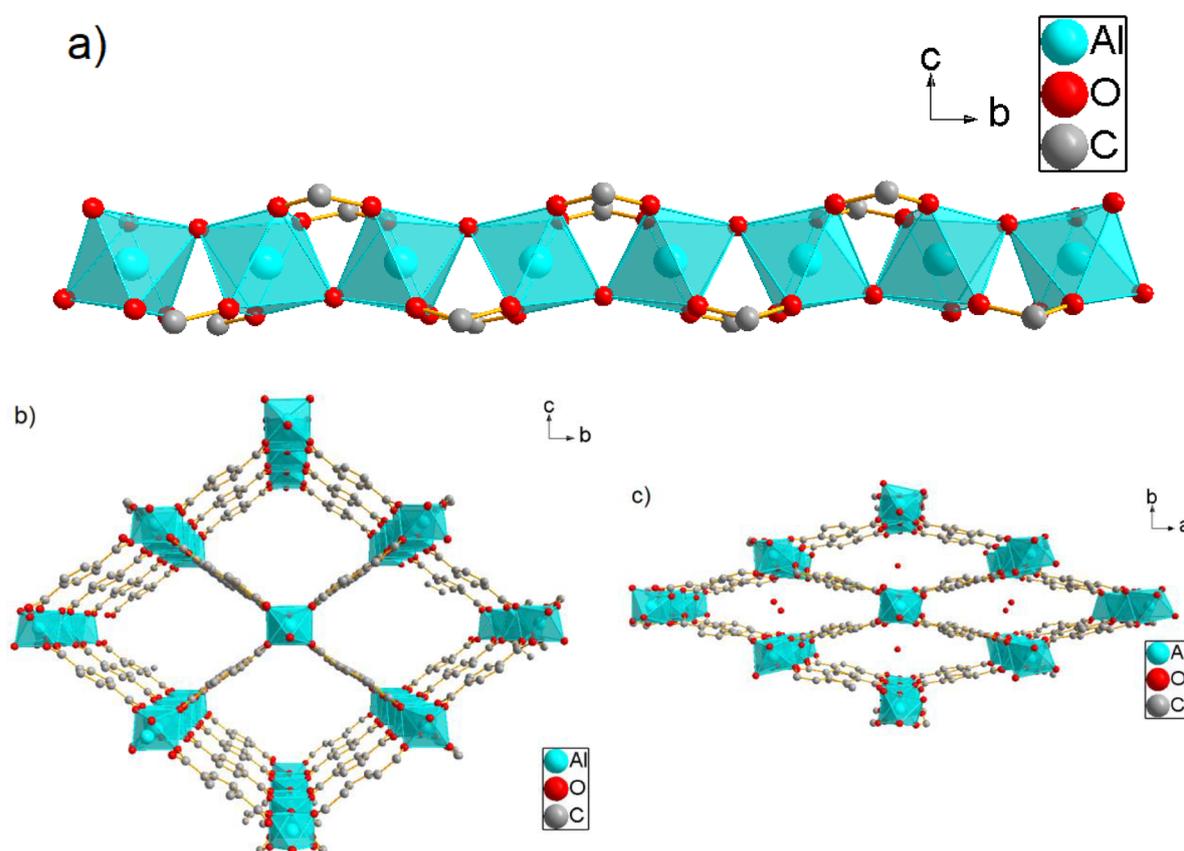
During the wood functionalization with maleic anhydride (MA), the synthesis of mono-esters is the wanted reaction. However, it cannot be excluded that an unwanted di-esterification takes place. This reaction can be expected in two different ways, intra-chain and inter-chain di-esterification (Scheme S1a) where the second esterification either takes place within the same cellulose strain (intra-chain) or with a second strain (inter-chain).<sup>8</sup> In the case of APTES functionalization, there are more possible side reactions taking place (Scheme S1b). After the reaction with a first molecule of APTES, a polymerization of APTES molecules is possible, which can happen vertically (polymerization away from the substrate surface) or horizontally (polymerization on the substrate surface). The two polymerizations, however, are not necessarily unwanted, since they still introduce additional amino-groups. Besides that, there are different possible hydrogen-bridge formations which either make the amino groups unavailable for later coordination or create a weaker bond between the APTES molecule and the substrate surface. These are unwanted side reactions.<sup>9</sup>



**Scheme S1** a) Possible side reactions during wood functionalization with maleic anhydride. b) Possible side reactions during wood functionalization with (3-aminopropyl)triethoxysilane.

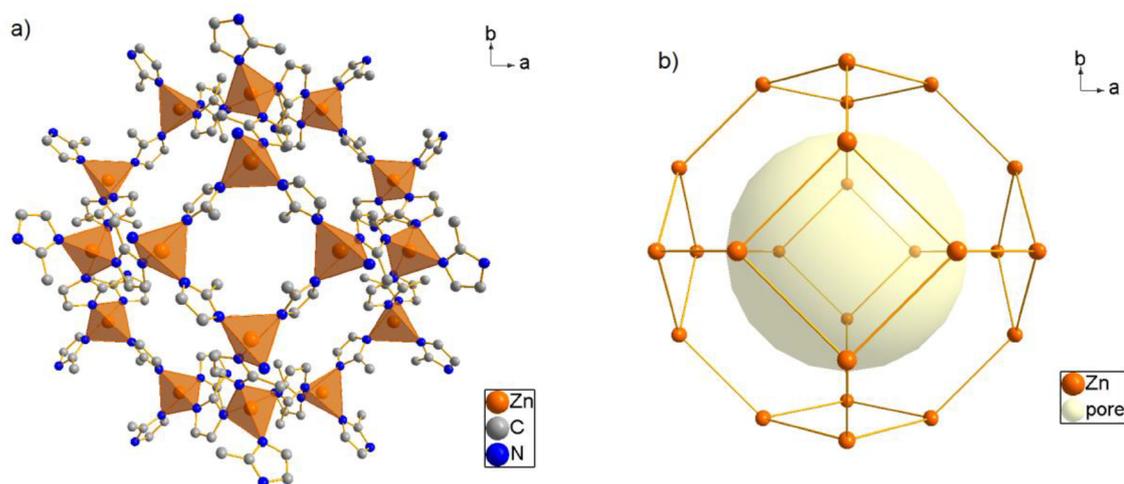
## 5. Structure description of MIL-53(Al) and ZIF-8

MIL-53(Al) is constructed of infinite chains of  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  octahedra, which are interconnected by the terephthalate linker ( $\text{BDC}^{2-}$ ), where each linker molecule is connected to four different Al-ions. The flexible structure is known for its breathing behavior, transitioning between the low temperature (*lt*) form with pore dimensions of  $2.6 \times 13.6 \text{ \AA}$  and the high temperature (*ht*) form with pore dimensions of  $8.5 \times 8.5 \text{ \AA}$ .<sup>10</sup> The MIL-53-type structure can not only be obtained with Al(III) ions, but with Fe(III) and Cr(III) ions as well. The transition between the *ht*- and *lt*-form is governed by the presence or absence of guest molecules within the structure. A fully activated MIL-53(Al) containing no guest molecules leads to the formation of the large-pore *ht*-form, while the adsorption of guest molecules like atmospheric water leads to the transition to the narrow-pore *lt*-form.<sup>10,11,12,13</sup>



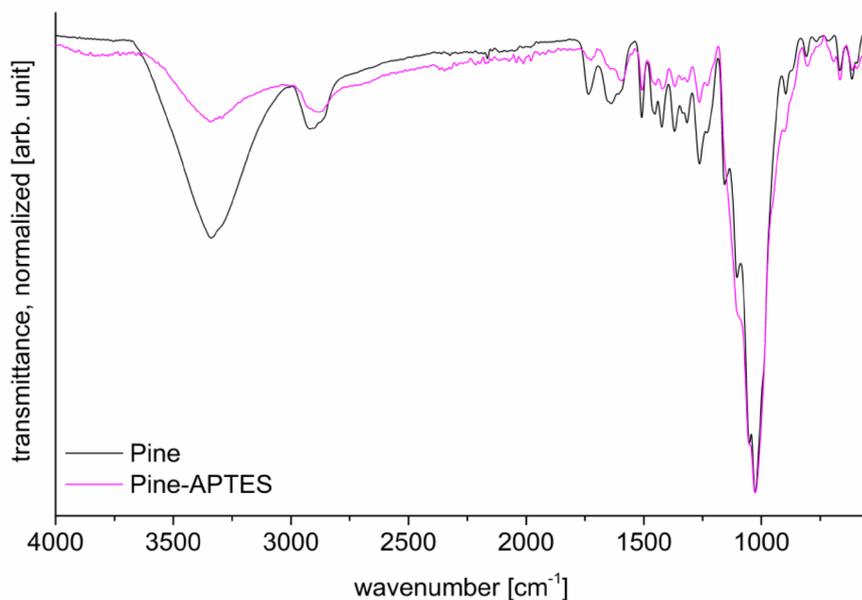
**Fig. S2** a) Infinite chain of  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  octahedra. b) Interconnected chains to form MIL-53(Al) in the *ht*-form. c) Interconnected chains to form MIL-53(Al) in the *lt*-form including water as guest molecule in the channels. In all cases hydrogen-atoms are omitted for clarity. The structures were produced using the Diamond software from the cif-file for MIL-53(Al) (Refcodes SABVUN and SABWAU, Ref. 10).

ZIF-8 is constructed of tetrahedrally coordinated  $\text{Zn}^{2+}$  ions interconnected by 2-methylimidazole as linker, creating a permanently porous structure with a pore diameter of 11.6 Å and a pore aperture diameter of 3.4 Å.<sup>14,15</sup> The structure of ZIFs is similar to those of zeolites, hence the name “zeolitic imidazolate framework”. ZIF-8 forms a sodalite (*sod*) network with hexagonal and quadratic faces. The 3.4 Å pore aperture is limited by the hexagonal faces while the single *sod*-cages are interconnected by the quadratic faces.<sup>15,16</sup>



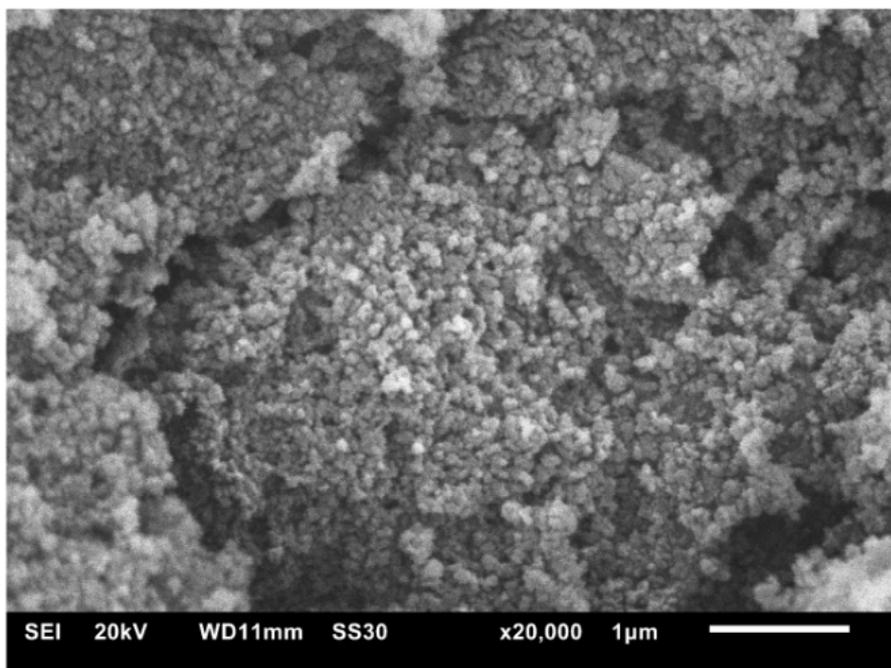
**Fig. S3** a) 3D-framework structure of ZIF-8 showing the  $\text{ZnN}_4$  tetrahedra. Hydrogen-atoms are omitted for clarity. b) One of the *sod*-cages with topological lines between the Zn atoms showing the hexagonal and quadratic faces. Inside the cage, the pore is highlighted in yellow. The structures were produced using the Diamond software from the cif-file for ZIF-8 (Refcode FAWCEN, Ref. 16).

## 6. IR-spectroscopy

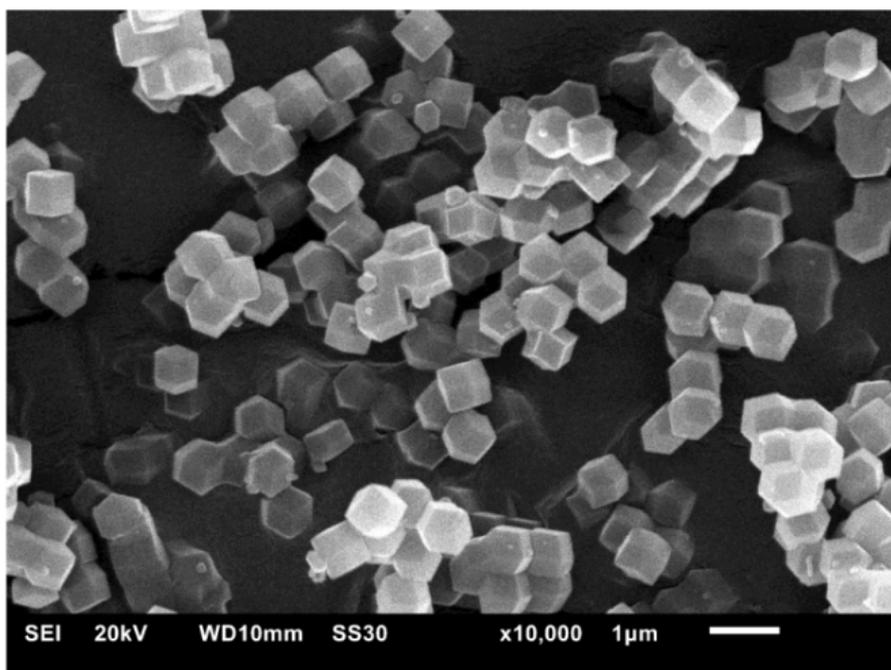


**Fig. S4** ATR-IR spectrum of Pine-APTES compared to the pristine wood.

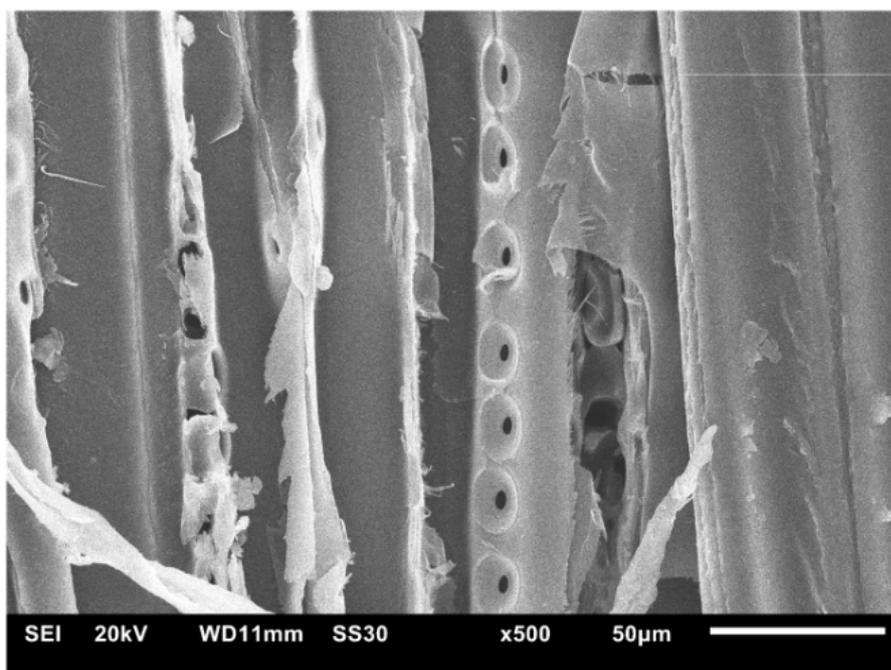
## 7. SEM Images



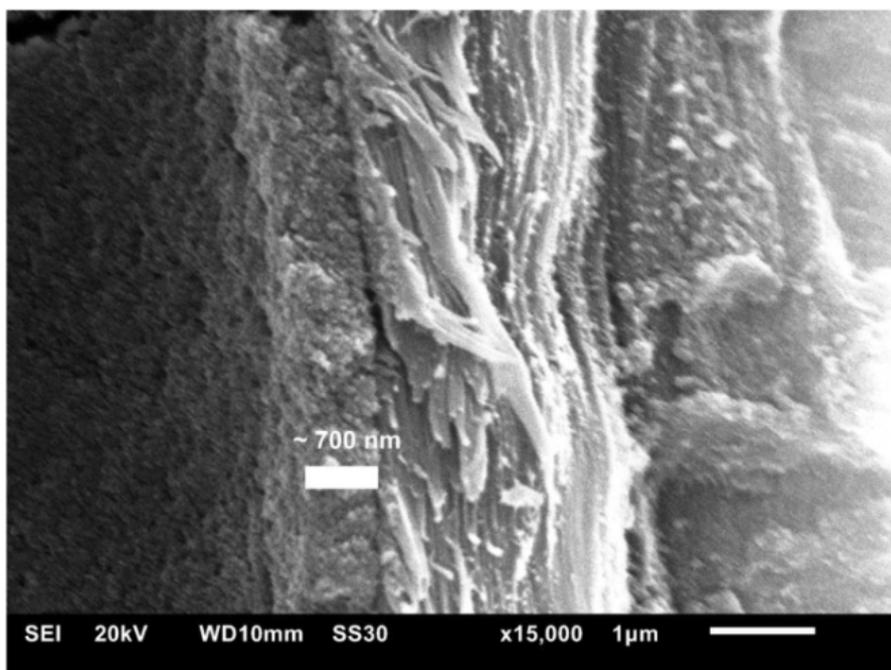
**Fig. S5** SEM picture of the synthesized MIL-53(Al) showing the resulting nano-crystallites.



**Fig. S6** SEM picture of the synthesized ZIF-8.

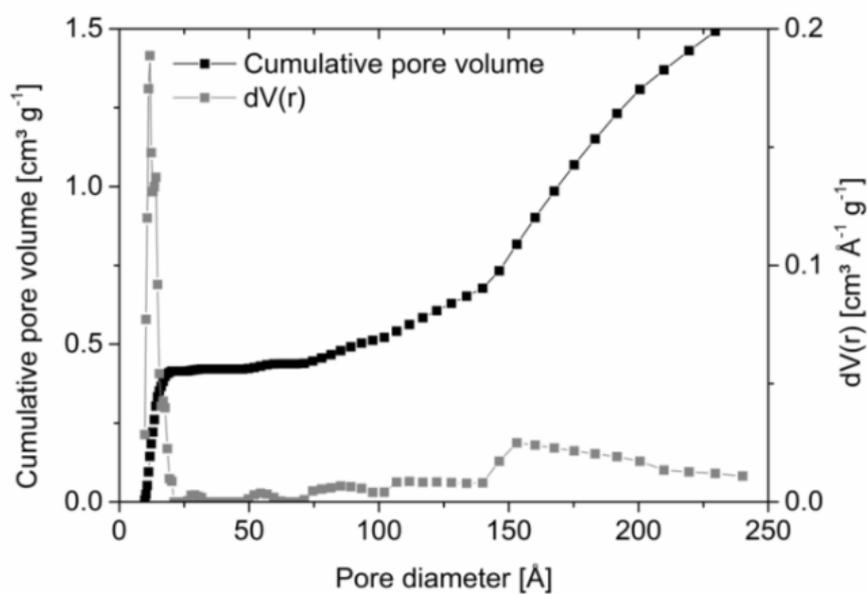


**Fig. S7** SEM picture of pristine pine wood. The growth direction of the lumina is from top to bottom. The round holes which can be seen in the center of the picture are the pits (the connecting element between two lumina).

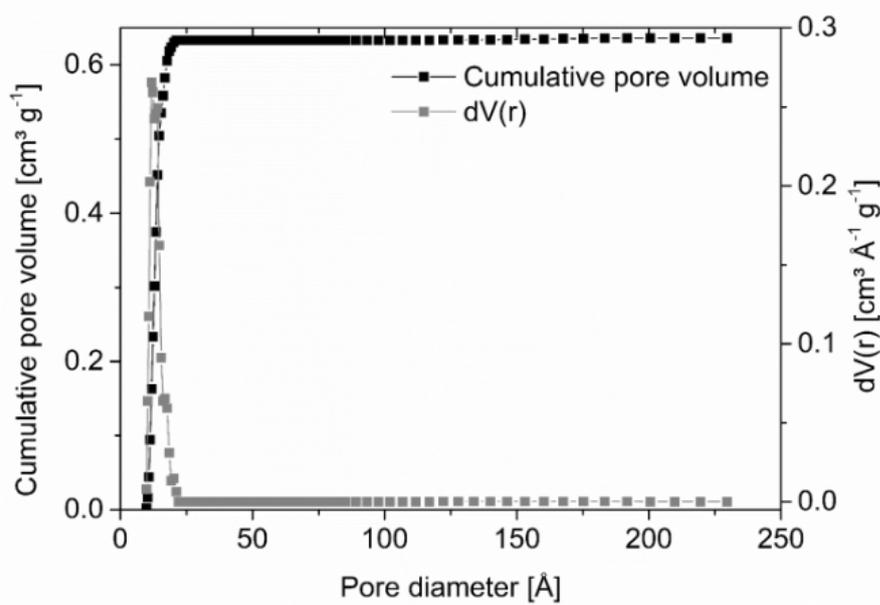


**Fig. S8** MIL-53(Al)@Pine-MA. Picture showing the thickness of the MOF layer on the surface of the lumen.

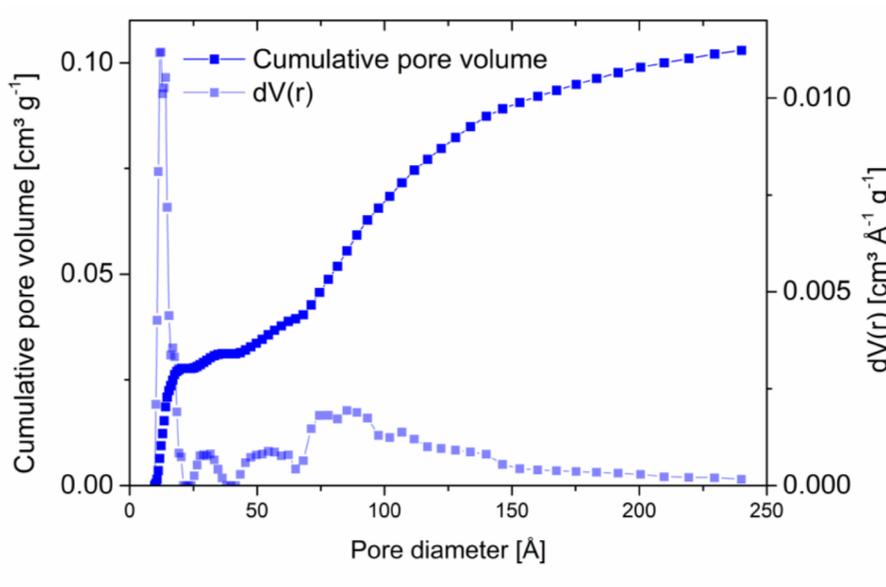
## 8. Nitrogen-sorption pore-size-distribution



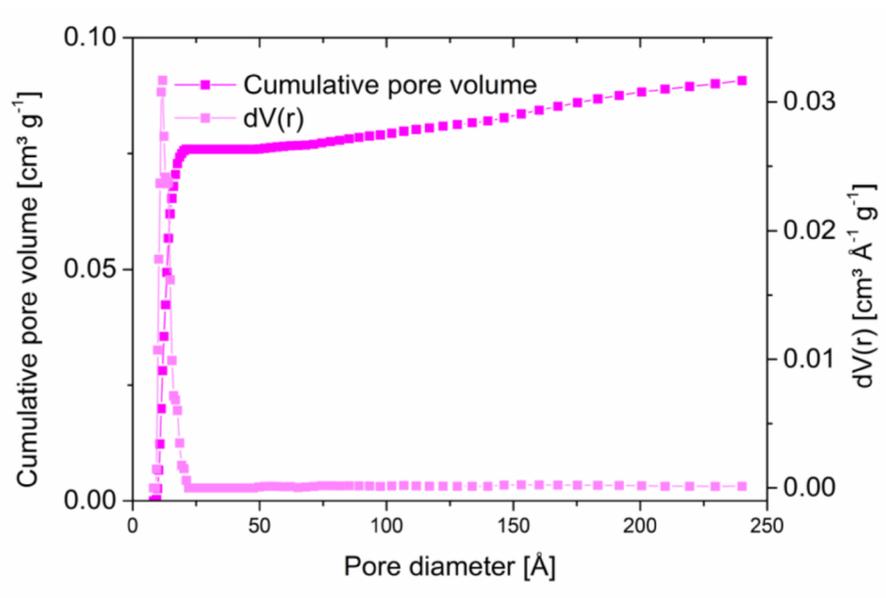
**Fig. S9** Pore size distribution of the synthesized MIL-53(Al).



**Fig. S10** Pore size distribution of the synthesized ZIF-8.



**Fig. S11** Pore size distribution of the synthesized MIL-53(Al)@Pine-MA.



**Fig. S12** Pore size distribution of the synthesized ZIF-8@Pine-APTES.

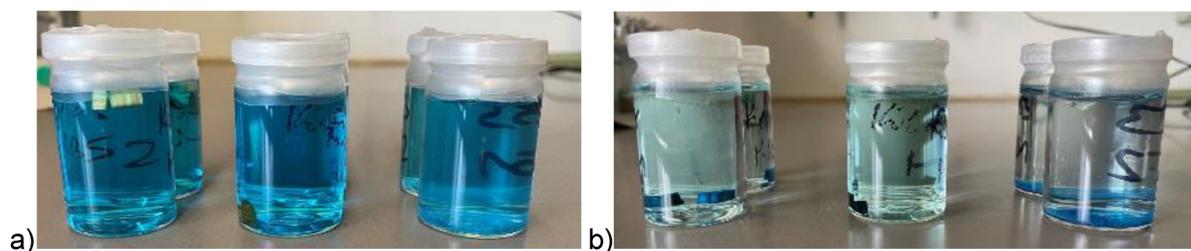
## 9. Calculation of MOF amount from BET results

The amount of MOF incorporated into the matrix can be estimated by its BET surface area, assuming that it is composed by the mass-averaged BET surface areas of the single components with their weight-percentage in the composite (Equation 1).<sup>17</sup> Since the wood matrix itself does not have a significant BET surface area (the measured BET surface lies within the experimental error), it can be assumed that the BET surface of the composite is only a result of the incorporated MOF, hence Equation 1 can be simplified to Equation 2 to calculate the weight-percentage of MOF inside the composite.

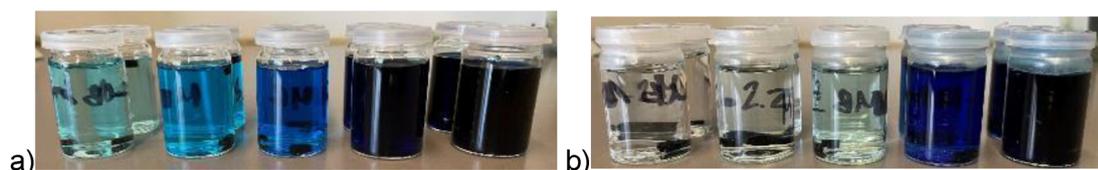
$$BET_{comp} = \frac{wt\% \text{ of matrix}}{100} * BET_{matrix} + \frac{wt\% \text{ of MOF}}{100} * BET_{MOF} \quad (1)$$

$$BET_{comp} = \frac{wt\% \text{ of matrix}}{100} * 0 \text{ m}^2\text{g}^{-1} + \frac{wt\% \text{ of MOF}}{100} * BET_{MOF} \rightarrow wt\% \text{ of MOF} = \frac{BET_{comp}}{BET_{MOF}} * 100 \quad (2)$$

## 10. Methylene Blue adsorption



**Fig. S13** Methylene Blue adsorption (20 ml solution with 5 mg L<sup>-1</sup>) of the reference materials a) at the beginning and b) after 48 h. From left to right: Pine, Pine-MA, MIL-53(Al).



**Fig. S14** Adsorption of MB solutions with different concentrations (20 ml each) by MIL-53(Al)@Pine-MA a) at the beginning and b) after 48 h. From left to right: 1 mg L<sup>-1</sup>, 5 mg L<sup>-1</sup>, 10 mg L<sup>-1</sup>, 100 mg L<sup>-1</sup>, 250 mg L<sup>-1</sup>. The solution with a concentration of 500 mg L<sup>-1</sup> is not shown.



**Fig. S15** MB adsorption kinetics of MIL-53(Al)@Pine-MA (50 ml MB solution with 5 mg L<sup>-1</sup>). From left to right: start, 1 h, 2 h, 8 h, 24 h, 32 h, 48 h.

### 10.1 Determination of adsorption isotherms

For the determination of MB adsorption isotherms, the composite material MIL-53(Al)@Pine-MA was immersed in MB solutions with different concentrations (1 mg L<sup>-1</sup>, 5 mg L<sup>-1</sup>, 10 mg L<sup>-1</sup>, 100 mg L<sup>-1</sup>, 250 mg L<sup>-1</sup> and 500 mg L<sup>-1</sup>) for 48 h (Fig. S14). For every concentration, the experiment was performed in duplicate. The resulting isotherm was then fitted with both the Langmuir model (Equations 3-4) and the Freundlich model (Equations 5-6).

$$\text{Langmuir model: } q_e = \frac{k_L \cdot q_{\max} \cdot c_e}{1 + k_L \cdot c_e} \quad (3)$$

$$\text{linearized Langmuir model: } \frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot k_L} + \frac{c_e}{q_{\max}} \quad (4)$$

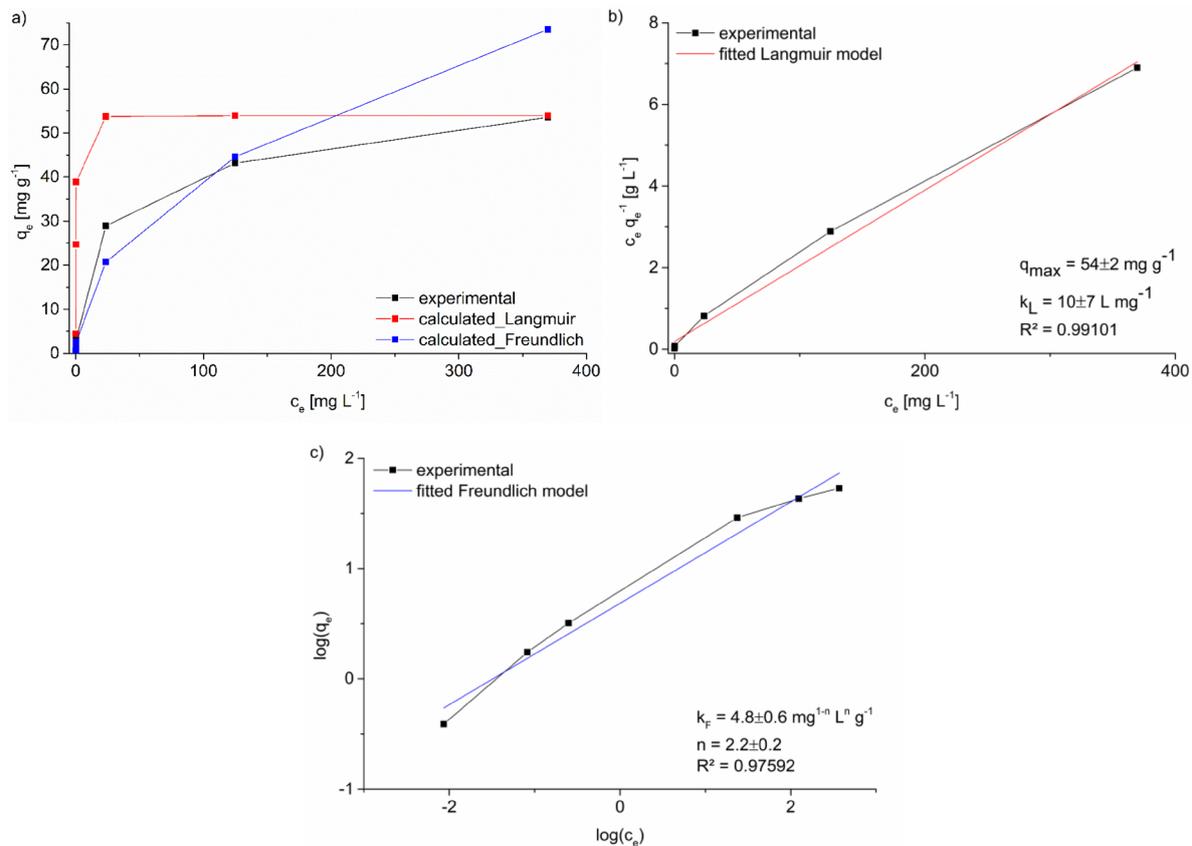
$$\text{Freundlich model: } q_e = k_F \cdot c_e^{(n)} \quad (5)$$

$$\text{linearized Freundlich model: } \log(q_e) = \log(k_F) + \frac{1}{n} \cdot \log(c_e) \quad (6)$$

In both models,  $q_e$  represents the adsorbed amount of MB at equilibrium [mg g<sup>-1</sup>],  $q_{\max}$  the the maximum capacity [mg g<sup>-1</sup>] and  $c_e$  the concentration of MB remaining in solution at equilibrium [mg L<sup>-1</sup>]. For the Langmuir model  $k_L$  is the Langmuir constant [L mg<sup>-1</sup>], while for the Freundlich model  $k_F$  represents the Freundlich constant [mg<sup>1-n</sup> L<sup>n</sup> g<sup>-1</sup>] and  $n$  is a number  $n \geq 0$  indicating the isotherm type.<sup>18</sup>

The determined MB adsorption isotherm is shown in Fig. S16a. For the three lowest concentrations, the MB is nearly completely adsorbed. After immersion in the solution with 500 mg L<sup>-1</sup> of MB, the sorption capacity reaches 54 mg g<sup>-1</sup>. The resulting isotherm was fitted to the Langmuir model (Fig. S16b) and the Freundlich model (Fig. S16c). None of the models shows a clearly better fit to the isotherm than the other, hence the adsorption cannot be clearly described by one model. When the resulting parameters from the fits are used to calculate  $q_e$  from  $c_e$  (Fig. S16a), it can be seen that the Freundlich model seemingly better describes the

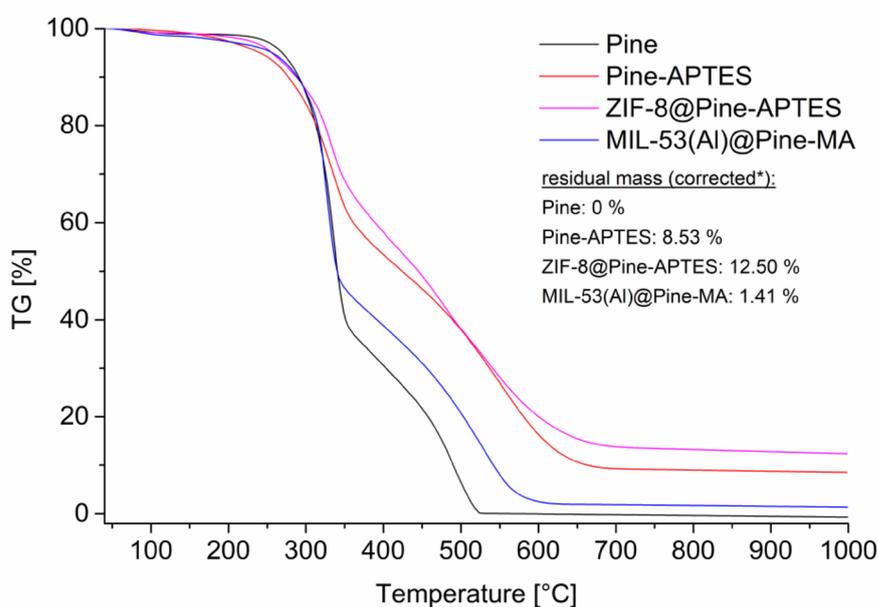
lower concentrations, while the Langmuir model seemingly better fits the higher concentrations.



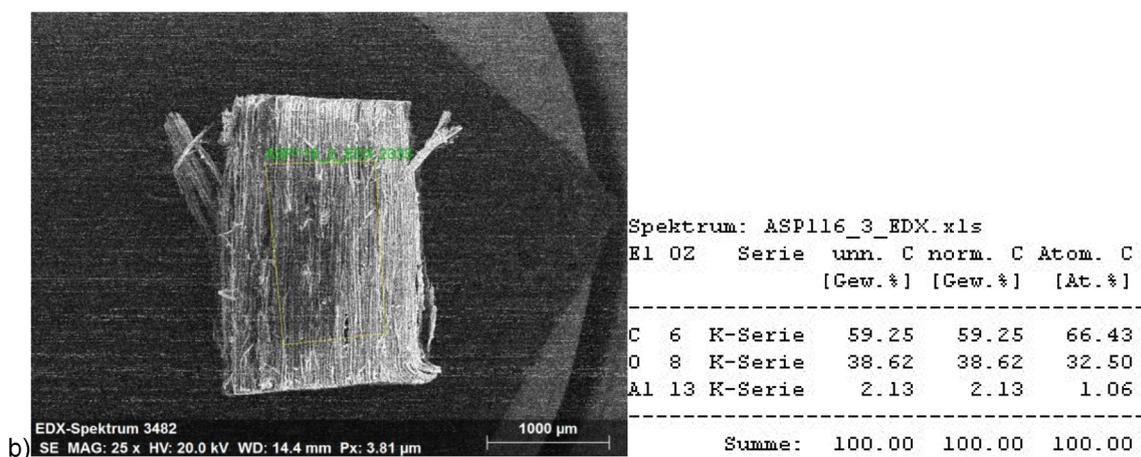
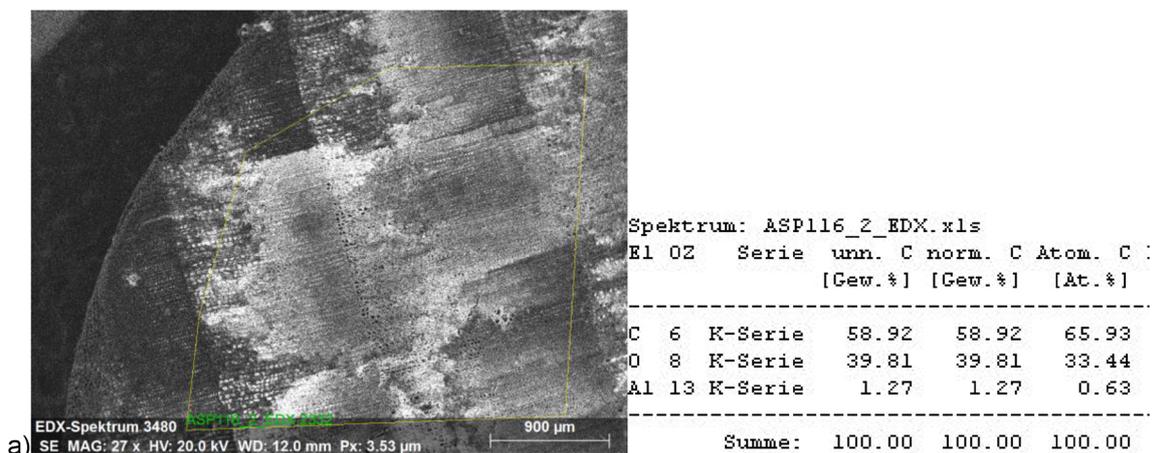
**Fig. S16** a) Determined MB sorption isotherm of MIL-53(Al)@Pine-MA including calculated isotherms using the parameters obtained by fitting to b) the Langmuir model and c) the Freundlich model.

## 11. MOF content by TGA and SEM-EDX

We carried out a TGA for the composites with the highest MOF-loadings, i.e. ZIF-8@Pine-APTES and MIL-53(Al)@Pine-MA (Fig. S17). For ZIF-8@Pine-APTES, there will not only remain ZnO, but also SiO<sub>2</sub>. From the residual mass of 12.5±0.5 wt-% the ZIF-8@Pine-APTES composite (ZnO+SiO<sub>2</sub>) and the functionalized wood Pine-APTES (8.5±0.5 wt-% SiO<sub>2</sub> only), a MOF loading of 12.1±1.2 wt-% can be calculated, where the value corresponds well with the BET and AAS results. At the same time, we have to consider that TGA has a high error margin of ±0.5 wt% points and possibly even more in the low residual wt-% region. For MIL-53(Al)@Pine-MA, the residual Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TGA mass of 1.4±0.5 wt-% gives a MOF loading of 6±2 wt-%. At the same time, we tried to use SEM-EDX (despite its limitations, e.g. no H atom detection) for the determination of the Al content (Fig. S18). From the EDX spectra of two large areas an average MIL-53(Al) MOF content of 13.1 wt-% was calculated.



**Fig. S17** Thermogravimetric analysis for the determination of residual metal oxide to determine the MOF content. In order to correct for the initial solvent loss, the mass percent at 150 °C was set to 100% and the residual mass corrected accordingly.



**Fig. S18** SEM images with area for element composition. Hydrogen atoms cannot be accounted for. The MIL-53(Al) MOF content from the Al wt-% (Gew.%) in spectrum (a) is 9.8 wt-%, in spectrum (b) 16.4 wt-%, giving an average of 13.1 wt-%.

## 12. References

- 1 K. Tu, B. Puértolas, M. Adobes-Vidal, Y. Wang, J. Sun, J. Traber, I. Burgert, J. Pérez-Ramírez and T. Keplinger, *Adv. Sci.*, 2020, **7**, 1902897.
- 2 M. Su, R. Zhang, H. Li, X. Jin, J. Li, X. Yue and D. Qin, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 40277–40285.
- 3 R. Guo, X. Cai, H. Liu, Z. Yang, Y. Meng, F. Chen, Y. Li and B. Wang, *Environ. Sci. Technol.*, 2019, **53**, 2705–2712.
- 4 Y. Lu, D. Fan, Z. Shen, H. Zhang, H. Xu and X. Yang, *Nano Energy*, 2022, **95**, 107016.
- 5 K. Tu, S. Büchele, S. Mitchell, L. Stricker, C. Liu, C. Goldhahn, J. Allaz, Y. Ding, R. Günther, Z. Zhang, J. Sun, S. Stucki, G. Panzarasa, S. C. Zeeman, I. Burgert, J. Pérez-Ramírez and T. Keplinger, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**, 8417–8426.

- 6 Z. Wang, Y. He, L. Zhu, L. Zhang, B. Liu, Y. Zhang and T. Duan, *Mater. Chem. Phys.*, 2021, **258**, 123964.
- 7 G. Huang, C. Huang, Y. Tao and H. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 2021, **564**, 150325.
- 8 C.-A. Teacă, R. Bodîrlău and I. Spiridon, *Cellul. Chem. Technol.*, 2014, **48**, 863–868.
- 9 M. Zhu, M. Z. Lerum and W. Chen, *Langmuir*, 2012, **28**, 416–423.
- 10 T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Férey, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 1373–1382.
- 11 C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13519-13526.
- 12 F. Millange, C. Serre and G. Férey, *Chem. Commun.*, 2002, **8**, 822-823.
- 13 F. Millange, N. Guillou, R. I. Walton, J.-M. Greneche, I. Margiolaki and G. Férey, *Chem. Commun.*, 2008, **39**, 4732-4734.
- 14 X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang and X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 1557–1559.
- 15 S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2006, **103**, 10186–10191.
- 16 W. Morris, C. J. Stevens, R. E. Taylor, C. Dybowski, O. M. Yaghi and M. A. Garcia-Garibay, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 13307–13312.
- 17 M. Wickenheisser, A. Herbst, R. Tannert, B. Milow and C. Janiak, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, **215**, 143-153.
- 18 B. Moll, T. Müller, C. Schlüsener, A. Schmitz, P. Brandt, S. Öztürk and C. Janiak, *Mater. Adv.*, 2021, **2**, 804-812.

## 3.2 Water sorption by ionic liquids: Evidence of a diffusion-controlled sorption process derived from the case study of [BMIm][OAc]

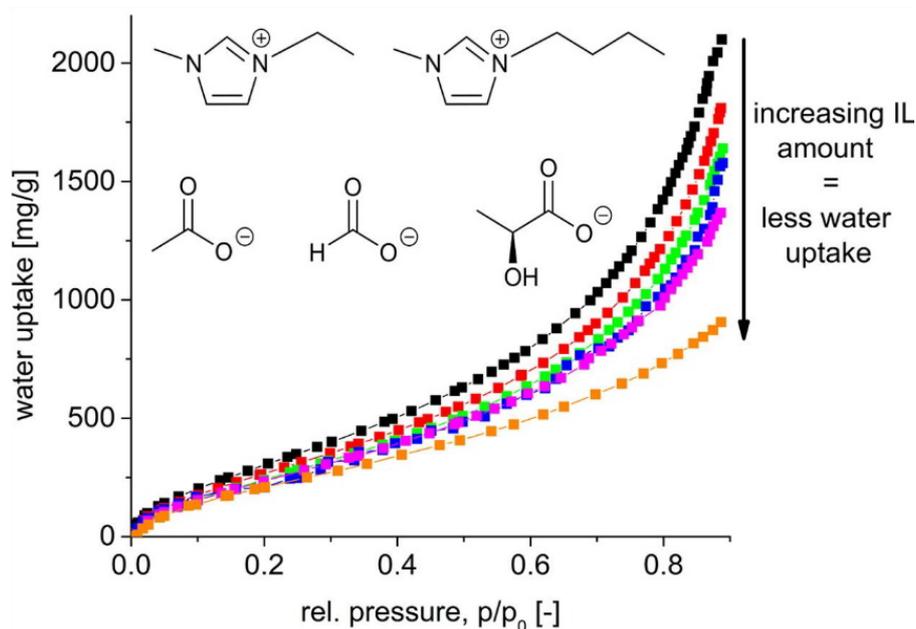
Diese Arbeit wurde veröffentlicht in:

Alex Spieß, Philipp Brandt, Alexa Schmitz, Christoph Janiak *J. Mol. Liq.* **2022**, 348, 118023.

DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118023

Copyright 2021 Elsevier B.V.

### Grafische Zusammenfassung



### Kurzzusammenfassung

Die Hydrophilie ionischer Flüssigkeiten (ILs) könnte für Trockenmittel oder die sorptionsgetriebene Wärmeumwandlung genutzt werden, allerdings gibt es nur wenige Berichte über Wassersorptionsisothermen für reine ionische Flüssigkeiten. In dieser Arbeit wurden erstmals Wasser-Sorptionsstudien für sechs reine hydrophile ionische Flüssigkeiten mit 1-Ethyl-3-methylimidazolium [EMIm]<sup>+</sup>- oder 1-Butyl-3-methylimidazolium [BMIm]<sup>+</sup>-Kationen und Acetat- [OAc], Formiat- [HCOO] oder Lactat- [Lac]-Anionen durchgeführt, die eine stetige und hohe Wasseraufnahme mit einer kleinen Hysterese zwischen Absorption und Desorption über den relativen Druckbereich von  $p/p_0 = 0 - 0.9$  zeigen. Wiederholte statisch volumetrische Sorptionsmessungen mit unterschiedlichen Mengen oder unterschiedlicher Oberfläche der beispielhaften IL [BMIm][OAc] zeigen einen langsamen und stark diffusionsgetriebenen Sorptionsprozess, der auf die Absorption von an der Oberfläche adsorbiertem Wasser in die Masse der IL zurückzuführen ist. Die Extrapolation der

Wasseraufnahme auf sehr kleine IL-Mengen mit vernachlässigbarer kinetischer Hemmung ergibt eine Gleichgewichtswasseraufnahmekapazität von über 2100 mg g<sup>-1</sup> (IL) bei  $p/p_0 = 0.9$ . Gravimetrische Kontrollexperimente bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 75.5 % bestätigen die Zeitabhängigkeit mit der IL-Oberfläche an der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche und der Menge der IL, um eine Gleichgewichtsaufnahme von 1040 mg g<sup>-1</sup> bei  $p/p_0 = 0.75$  zu erreichen.

Anteile an der Publikation:

- Alex Spieß: Konzipierung, Synthese und Charakterisierung der ionischen Flüssigkeiten, Durchführung der Wassersorptionsmessungen, Auswertung und Interpretation der analytischen Ergebnisse, Verschriftlichung und Revision des Manuskripts.
- Philipp Brandt: Durchführung ausgewählter Wassersorptionsmessungen, Revision des Manuskripts.
- Alexa Schmitz: Durchführung der thermogravimetrischen Analysen, Revision des Manuskripts.
- Christoph Janiak: Idee, Verschriftlichung und Revision des Manuskripts gemeinsam mit Alex Spieß.



# Water sorption by ionic liquids: Evidence of a diffusion-controlled sorption process derived from the case study of [BMIm][OAc]



Alex Spieß, Philipp Brandt, Alexa Schmitz, Christoph Janiak \*

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 28 July 2021

Revised 25 October 2021

Accepted 2 November 2021

Available online 14 November 2021

### Keywords:

Ionic liquids

Water vapor sorption

Diffusion control

Imidazolium ionic liquids

## ABSTRACT

The hydrophilicity of ionic liquids (ILs) could be exploited as desiccants or in sorption-driven heat transformation, yet reports of water sorption isotherms of pure ionic liquids are still scarce. Here, water sorption studies for the six pure hydrophilic ionic liquids with 1-ethyl-3-methylimidazolium [EMIm]<sup>+</sup> or 1-butyl-3-methylimidazolium [BMIm]<sup>+</sup> cations and acetate [OAc]<sup>-</sup>, formate [HCOO]<sup>-</sup> or lactate [Lac]<sup>-</sup> anions show a steady and high water uptake with a small hysteresis between absorption and desorption over the relative pressure range of  $p/p_0 = 0 - 0.9$  for the first time. Repeated static volumetric sorption measurements with different amounts or different surface area of the example IL [BMIm][OAc] reveal a slow and strongly diffusion-driven sorption process stemming from the absorption of surface-adsorbed water into the bulk IL. Extrapolation of the water uptake to very small IL amounts with negligible kinetic hindrance gives an equilibrium water uptake capacity of over 2100 mg/g(IL) at  $p/p_0 = 0.9$ . Gravimetric control experiments at a relative humidity of 75.5% confirm the time-dependence with the IL surface area at the gas-liquid-interface and the amount of the IL to reach the equilibrium uptake of 1040 mg/g at  $p/p_0 = 0.75$ .

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Ionic liquids (ILs) are a field of high interest since their various properties make them suitable solvents in catalysis, for cellulose, for battery electrolytes and water absorption [1]. ILs are a class of molten salts defined with a melting point below 100 °C [2]. The hydrophilicity and hygroscopic nature of ILs can be tuned through the choice of cation and anion [3–4]. In imidazolium-based ILs, the acidic proton in the C2-position (see Fig. S1 for the numbering of the atoms) can form hydrogen bonds to water and thereby contributes to the hydrophilicity [5]. The miscibility of an IL with water is mostly determined by the anion [6]. ILs with carboxylate anions are typically completely miscible with water, whereas those based on the hexafluorophosphate or bistriflimide anion are immiscible with water [7]. But even water-immiscible ILs can absorb water from air [8–9]. The absorbed water will then change the physical and chemical properties of the IL [10].

The high hydrophilicity of some ILs can be exploited, for example by using them as desiccants [11] or as an alternative sorption material to lithium halide solutions in sorption-driven heat pumps or for thermal energy storage (see Fig. S2, Supporting Information

for further explanations) [12–13]. The largest drawbacks of the usually used lithium halide solutions are their high corrosivity and the limited solubility of lithium halide in water, while water-miscible ionic liquids can be used in fractions up to 100 wt-% [12,14]. An important factor when using ILs in sorption-driven heat pumps is the resulting heat of dilution during the absorption process which is the usable energy. It could be shown that the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([EMIm][OAc]) delivers 13.3 kJ of energy, when one mole of water is absorbed into one liter of the IL, while this value for a saturated lithium chloride solution is only 7.2 kJ [13]. Furthermore, the reduction of the water vapor pressure in the water-solution of ILs is comparable to that of LiCl-solutions, which results in favorable low circulation rates in absorption-cooling-pumps [12,15]. Schaber *et al.* already constructed an absorption heat transformer using water and the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate ([EMIm][MeSO<sub>3</sub>]) which yielded promising results based on the coefficient of performance (COP, ratio of delivered heating power and used electrical power), the circulation ratio and heat flow, but entailed a high technical effort [16].

The biggest hurdle for the use of ILs in sorption-heat-pumps is to overcome their comparably low long-term thermal stability, especially for hydrophilic ILs [17]. Conventional determination of the temperature for thermal stability by thermogravimetric analy-

\* Corresponding author at: Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany.

E-mail address: [janiak@uni-duesseldorf.de](mailto:janiak@uni-duesseldorf.de) (C. Janiak).

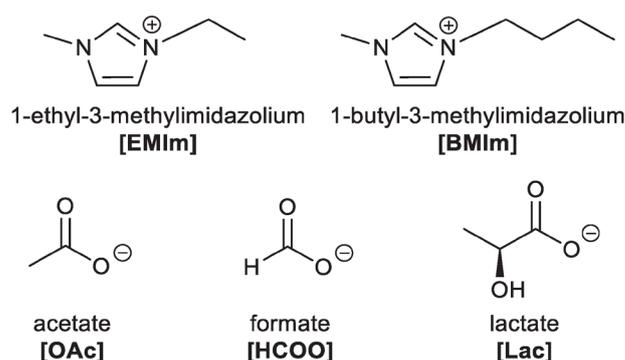
sis (TGA) greatly depends on the used amount of the IL as well as of the heating rate, which can be explained by the slow heat transfer [18]. As a result, the decomposition temperature of ILs can be up to 100 °C lower than that determined by the onset-temperature during TGA with normal heating rates of 5 K min<sup>-1</sup> [19]. Imidazolium acetate ILs already show a steady mass loss when heated constantly at temperatures as low as 100 °C. ILs with alkyl sulfate anions slowly decompose to bisulfate and the corresponding alcohol starting at temperatures of 120 °C [20–22].

Another potential application for hydrophilic ILs is the use as drying agents for gases. Acetate based ILs were shown to be better absorbents for water than silica gel or magnesium sulfate, but show a considerably lower water uptake when compared to phosphorous pentoxide (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>). However, ILs are easily regenerable by drying, other than P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> [11]. A very important property, especially for drying purposes, is the maximum water sorption capacity of the ILs. The process of water sorption can be divided into three steps: (I) adsorption of water at the IL surface, (II) absorption of water into the IL by diffusion, (III) formation of water-ion complexes.

The adsorption of water at the IL surface (I) is mainly controlled by the alkyl chain length on the cation, since imidazolium salts tend to orient the alkyl chains away from the surface, resulting in stoichiometrically more alkyl chains found at the surface than expected [9]. Regarding the absorption of water into the bulk IL (II), there is no consensus whether this process is the rate-limiting step in water sorption [23] or not [12]. By using ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy (APXPS) it was suggested that the kinetics of water adsorption at the gas-liquid-interface are considerably faster than the absorption of water into the bulk IL [24]. After the diffusion into the IL follows the formation of water-ion-complexes (III). At low water fractions, symmetrically H-bonded complexes of the type A<sup>-</sup>...H-O-H...A<sup>-</sup> form (A<sup>-</sup> representing the anion of the IL). At higher water fractions, water-water-interactions come into play, forming water-clusters inside the ionic liquid [25–26]. Furthermore, the IL itself builds up aggregates, creating hydrophilic and hydrophobic domains which are comparable to micelles [24,27–28]. This aggregation increases with the alkyl chain length on the cation but can already be observed with ethyl chains [29]. This pronounced self-organization is also observable in neat ILs, reducing the number of effective charge carriers and subsequently the expected conductivity [30].

Determination of the water sorption capacity is usually carried out by using the gravimetric method [9,11,23]. In this case, a defined amount of the ionic liquid absorbent is placed in a chamber with constant temperature and constant relative humidity. Then, the increase in mass of the absorbent is detected by an analytical balance, with the increase being a result of water absorbed from the atmosphere. The disadvantage of this method is that the sorption capacity can only be determined for one static condition at a time and not for a continuous range of partial water vapor pressure, so the literature on complete water sorption isotherms of pure ionic liquids is still scarce [8,31–33]. Radakovitsch *et al.* recently reported water sorption isotherms using the volumetric method for the (supported) ionic liquid [EMIm][MeSO<sub>3</sub>] coated on silica gel for gas dehydration, showing very high water loadings at high relative pressures [34–35].

In this work the volumetric vapor sorption method was used to measure water sorption isotherms of six selected hydrophilic ionic liquids for the first time, including complete absorption and desorption branches. The ionic liquids used in this study were composed of the following ions: 1-ethyl-3-methylimidazolium, 1-butyl-3-methylimidazolium, acetate, formate and lactate (Scheme 1). The results obtained from the measurements using



Scheme 1. Cations and anions in the six selected ILs for water vapor sorption.

the volumetric method were checked using gravimetric control experiments.

## 2. Experimental section

### 2.1. Materials

Commercial chemicals were used without further purification. Anion exchange resin Amberlyst<sup>®</sup> A26 (OH<sup>-</sup>-form) was purchased from Acros Organics, (*S*)-lactic acid was purchased as a 90 % solution in water from Caesar & Loretz (ee = 96.96 %), 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide ([EMIm]Br, ≥ 97 %) and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIm]Cl, ≥ 98 %) were purchased from Sigma Aldrich. Water with a residual conductivity of 0.05 μS/cm at 25 °C was obtained from a MILLIPORE Synergy<sup>®</sup> water purification system.

### 2.2. Synthesis of ionic liquids

All ionic liquids were synthesized using the anion exchange method described by Alcalde *et al.* [36]. In short, a glass column was filled with anion exchange resin Amberlyst<sup>®</sup> A-26 (OH<sup>-</sup>-form) and consequently, the OH<sup>-</sup>-ions were exchanged with the desired anion by slowly passing a 1 % solution of ammonium acetate/formate in water or a 1 % solution of (*S*)-lactic acid in water:methanol (1:1 v:v) through the column, until the pH of the eluate reached the same value as the base solution (pH = 6 for ammonium acetate/formate, pH = 4 for (*S*)-lactic acid). Subsequently, a 1 % solution of [EMIm]Br or [BMIm]Cl in water was slowly passed through the column to exchange the halide with the desired carboxylate anion. Afterwards, the solvent was removed by rotary evaporation and the ionic liquids dried at 60 °C under vacuum for at least 16 h. All anion-exchanged ionic liquids were received in nearly quantitative yields. The purity of the ILs was established by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR (Section 3, SI) and by anion chromatography (Section 4, SI), the water content was determined after drying by Karl Fischer titration.

### 2.3. Analytical methods

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded either with a BRUKER Avance III-600 or a BRUKER Avance DRX-500 at 297 K and are referenced to the residual solvent signal relative to TMS (CDCl<sub>3</sub> <sup>1</sup>H NMR 7.26 ppm, <sup>13</sup>C NMR 77.36 ppm; D<sub>2</sub>O <sup>1</sup>H NMR 4.79 ppm). Diffusion measurements have been conducted on a BRUKER Avance III-600 with a gradient field of up to 47 G/cm, a diffusion time of 310 ms and a gradient pulse duration of 2 ms.

Anion exchange chromatography was carried out using a THERMO SCIENTIFIC Dionex ICS 1100 chromatograph with the anion exchange

resin IonPac® AS22. The background conductivity of the eluent was suppressed using a self-regenerating suppressor AERS500.

Thermogravimetric analysis (TGA) was conducted with a NETZSCH TG 209 F3 Tarsus, applying a heating rate of 5 K/min until 600 °C under nitrogen gas.

Coulometric Karl-Fischer titration was performed with an ECH/ANALYTIK JENA AQUA 40.00 Karl Fischer titrator via direct injection into the cell.

Volumetric water sorption isotherms were determined using a QUANTACHROME VStar 4 at 293 K. Prior to the measurements, the samples were activated for at least 3 h at 60 °C using a QUANTACHROME Flovac Degasser. For each point, the equilibrium conditions were as follows: the equilibrium points number was set to 10 points with an interval time of 60–90 s and a sorption rate limit of 0.005 Torr/min at low relative pressures ( $p/p_0 = 0.001 - 0.6$ ) and 0.01 Torr/min at high relative pressures ( $p/p_0 = 0.7 - 0.9$ ) (see Supporting Information Section 6 for details). The error of volumetric water sorption measurements is in the range of 2 %. Additional water sorption experiments were conducted on a QUANTACHROME Autosorb-iQ-MP at 293 K with the same degassing protocol prior to the measurement. For the gravimetric control experiments, temperature and relative humidity were checked using a vwr hygro-/thermometer TH300.

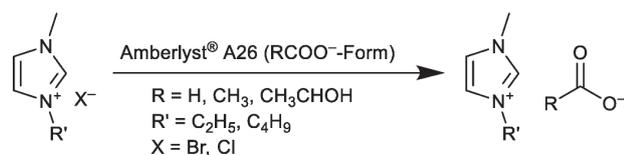
### 3. Results and discussion

#### 3.1. IL synthesis and characterization

The synthesis of the ILs was conducted by the anion exchange method starting with the 1-alkyl-3-methylimidazolium halide as described before [36]. In short, a solution of an imidazolium halide was passed over the anion exchange resin loaded with the desired anion (Scheme 2).

After drying of the IL, the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (Supporting Information, Figs. S3–S14) show impurities only for the ILs with the lactate anion, where a few additional peaks were present. These could be traced to the used slightly impure (*S*)-lactic acid, which also exhibited these same additional peaks. Additionally, the anion purity of the ILs was determined by ion chromatography and was in all cases above 98 %. All anion chromatograms can be found in the Supporting Information (Figs. S15–S20).

The thermal stability of the ILs was examined with TGA at a heating rate of 5 K/min until 600 °C. The TGA diagrams (SI, Fig. S21) show that the thermal stability greatly depends on the type of anion. While the  $[\text{OAc}]^-$  and  $[\text{HCOO}]^-$  based ILs decompose at around 210 °C, those bearing the  $[\text{Lac}]^-$  anion are slightly more thermally stable, up to around 230 °C. This is caused by the additional hydroxyl-group in the  $[\text{Lac}]^-$  anion creating a stronger anion-cation-interaction [12]. However, as already explained in the introduction, the thermal stability of ILs can only be approximated by TGA scans with conventional heating rates of  $5 \text{ K min}^{-1}$  [18–19]. It is not clear if these lower thermal stabilities arise from the formation of *N*-heterocyclic carbenes (NHC). While the formation of NHCs could not be confirmed experimentally yet and theoretical studies deny the possibility of NHC formation, carboxylate-



**Scheme 2.** Reaction scheme for the anion exchange process yielding the imidazolium carboxylate ILs.

based ILs could be successfully used in otherwise NHC catalyzed reactions, which suggest these ionic liquids to be “proto-carbenes” [37–38].

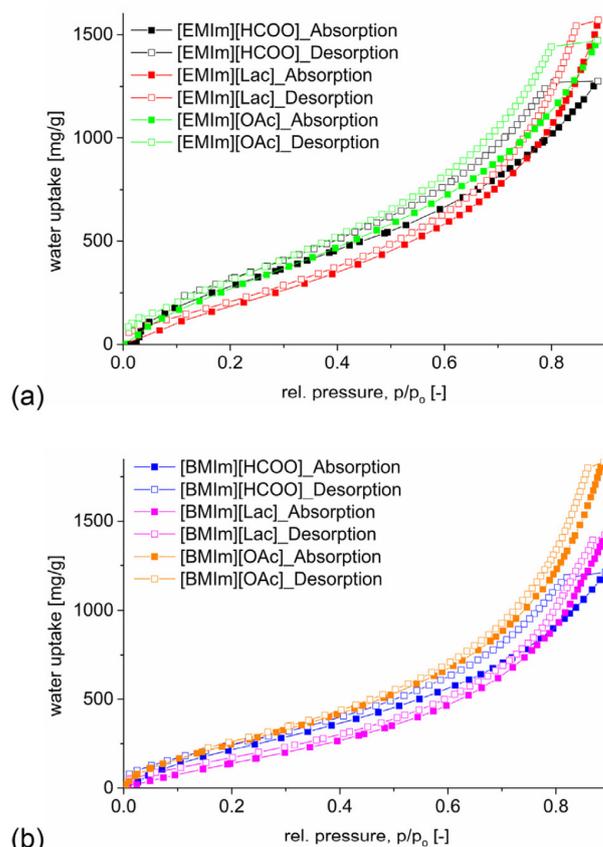
The water content of the ionic liquids was determined by coulometric Karl-Fischer titration between 1.0 and 4.5 wt%.

#### 3.2. Volumetric water sorption measurements at given amount

Water sorption isotherms were measured at 20 °C for all six IL samples and are depicted in Fig. 1.

All six ionic liquids show a very high water uptake, exceeding 1000 mg/g. It is evident that neither of the ILs reaches saturation at 0.9 bar under the given experimental conditions. All isotherms exhibit a high positive, apparently even increasing slope and are far from levelling off at 0.9 bar. This indicates an absorption curve far from saturation, which will be reached only at higher pressures. The degree of hysteresis between absorption and desorption varies.

For the ILs with the  $[\text{EMIm}]^+$  cation (Fig. 1a),  $[\text{EMIm}][\text{Lac}]$  shows the highest water uptake with 1570 mg/g, followed by  $[\text{EMIm}][\text{OAc}]$  with 1470 mg/g and  $[\text{EMIm}][\text{HCOO}]$  with 1280 mg/g (Table 1). For the  $[\text{BMIm}]^+$  cation ILs (Fig. 1b)  $[\text{BMIm}][\text{OAc}]$  shows the highest water uptake with 1830 mg/g, followed by  $[\text{BMIm}][\text{Lac}]$  with 1420 mg/g and  $[\text{BMIm}][\text{HCOO}]$  with 1210 mg/g (Table 1). The ordering will not be discussed in detail here based on the later apparent kinetic effects (see below). We only note that additional hydrophilic groups in the lactate anion were expected to increase the IL-anion-cation interaction and hence decrease the ion-water interaction [12]. But it is also visible that  $[\text{EMIm}][\text{Lac}]$  only has a



**Fig. 1.** Water sorption isotherms of the ionic liquids (a) with  $[\text{EMIm}]^+$  cations and (b) with  $[\text{BMIm}]^+$  cation, measured at 20 °C in the relative pressure range of  $p/p_0 = 0 - 0.9$ ; sample mass was between 10 and 35 mg. Filled symbols represent absorption, empty one's desorption. For the overlay of the isotherms for the same anion see Fig. S23, SI.

**Table 1**

Results of volumetric water sorption experiments summarized in comparison to previously determined sorption capacities using the gravimetric method.

| Ionic liquid               | Method      | Conditions                     | Sample amount [mg] | Water uptake [mg/g]    | Ref.      |
|----------------------------|-------------|--------------------------------|--------------------|------------------------|-----------|
| [EMIm][OAc]                | gravimetric | 25.3 °C, 35.3 % RH             |                    | 738 <sup>a</sup>       | [11]      |
|                            | volumetric  | 20 °C, p/p <sub>0</sub> = 0.35 | 23.6               | 424                    | This work |
|                            | volumetric  | 20 °C, p/p <sub>0</sub> = 0.9  | 23.6               | 1470                   | This work |
| [BMIm][OAc]                | gravimetric | 21.7 °C, 26.7 % RH             |                    | 242                    | [39]      |
|                            | gravimetric | 25.3 °C, 35.3 % RH             |                    | 251 <sup>a</sup>       | [11]      |
|                            | gravimetric | 23 °C, 52 % RH                 |                    | 242 <sup>b</sup>       | [23]      |
|                            | volumetric  | 20 °C, p/p <sub>0</sub> = 0.27 | 10.4               | 314                    | This work |
|                            | volumetric  | 20 °C, p/p <sub>0</sub> = 0.35 | 10.4               | 369                    | This work |
|                            | volumetric  | 20 °C, p/p <sub>0</sub> = 0.54 | 10.4               | 584                    | This work |
|                            | volumetric  | 20 °C, p/p <sub>0</sub> = 0.9  | 10.4               | 1830                   | This work |
| [EMIm][HCOO]               | volumetric  | 20 °C, p/p <sub>0</sub> = 0.9  | 34.9               | 1280                   | This work |
| [BMIm][HCOO]               | volumetric  | 20 °C, p/p <sub>0</sub> = 0.9  | 24.1               | 1210                   | This work |
| [EMIm][Lac]                | volumetric  | 20 °C, p/p <sub>0</sub> = 0.9  | 32.3               | 1570                   | This work |
| [BMIm][Lac]                | volumetric  | 20 °C, p/p <sub>0</sub> = 0.9  | 16.0               | 1420                   | This work |
| [EMIm][MeSO <sub>3</sub> ] | volumetric  | 25 °C, p/p <sub>0</sub> = 0.9  |                    | 1250-1500 <sup>c</sup> | [34,35]   |

<sup>a</sup> Extrapolated from 40 h measurement.<sup>b</sup> Extrapolated from 3 h measurement.<sup>c</sup> Estimated from sorption isotherm plot.

higher water uptake in the high relative pressure ranges starting from  $p/p_0 = 0.75$ . When zooming into the low relative pressure range for the [EMIm] ILs (Fig. S24, SI) it is visible that [EMIm][HCOO] displays a sudden increase in the water sorption capacity, a behavior no other IL shows. A possible explanation could be the fact that [EMIm][HCOO] is the only ionic liquid which is not liquid at room temperature. As a result, water vapor can barely be absorbed into the IL bulk. Only after some water has already been absorbed, the now IL-water mixture starts to become liquid, hence enabling the water absorption.

At first sight, for the same anion, the total water uptake can be changed significantly with only small variations in the cation from [EMIm] to [BMIm]. For [OAc] the uptake increases by about 260 mg/g while for [Lac] it decreases by about 150 mg/g when replacing the [EMIm] by the [BMIm] cation (Fig. S22b,c). The opposite effect was at first puzzling and especially the higher uptake of [BMIm][OAc] vs. [EMIm][OAc] appeared counterintuitive, since longer alkyl chains should make the IL more hydrophobic and thereby decrease the water uptake capacity [23]. The molecular volume  $V_m$ , defined as the sum of the ionic volumes  $V_{ion}$ , is another option to predict physical properties of ionic liquids. The ionic volumes have been determined before as 0.156 nm<sup>3</sup> for [EMIm]<sup>+</sup>, 0.196 nm<sup>3</sup> for [BMIm]<sup>+</sup>, 0.049 nm<sup>3</sup> for [OAc]<sup>-</sup>, 0.064 nm<sup>3</sup> for [HCOO]<sup>-</sup> and 0.101 nm<sup>3</sup> for [Lac]<sup>-</sup> [13,39]. It could be shown that the molar concentration of ionic liquids decreases with increasing molecular volume, hence the ionic liquid with lowest molecular volume should have the highest molar concentration, from which one could assume that it might have the highest water uptake. In this case [EMIm][OAc] would be predicted to have the highest water uptake and [BMIm][Lac] the lowest. However, this does not coincide with the experimental data. Again, due to the kinetic artefact (see below) we will not discuss this trend any further.

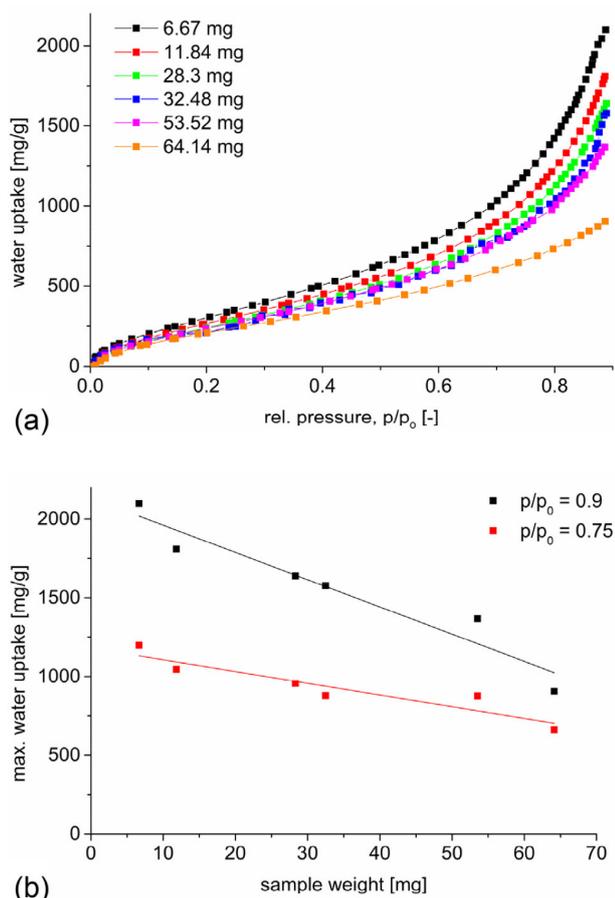
Water uptake has previously only been reported for the two [OAc]-based ILs with the gravimetric method at static conditions (Table 1) [11,23,40]. For comparison, relative humidity and relative pressure are interchangeable by the equation  $\%RH = p/p_0 \cdot 100\%$ . When comparing our results to previously reported work, strong deviations in water uptake became evident. Furthermore, already the literature-reported water uptake capacities for [BMIm][OAc] were not consistent, as the ionic liquid showed nearly the same water uptake (around 245 mg/g), independent of temperature and relative humidity [11,23,39]. These results will be discussed further in the following.

### 3.3. Mass dependence

As neither of the ILs reaches a saturation in water uptake at  $p/p_0 = 0.9$  the possibility of a kinetic effect emerged. The diffusion of water into the bulk IL decreases with increasing viscosity, hence it should be slower in [BMIm] ILs since the viscosity increases with the alkyl chain length [9,17]. On the other hand, longer alkyl groups on the cation create additional “free volume” in the IL, increasing the mobility of water in the bulk [25,41].

When reproducing the sorption measurements, it became evident that the results strongly depend on the used amount of the IL. Initial typical sample masses for the absorption isotherms in Fig. 1 ranged from 10 to 35 mg. The water sorption isotherms for [BMIm][OAc] gave an inversely proportional uptake with the sample amount, that is the maximum uptake decreased almost linearly with increasing sample mass (Fig. 2). It is evident from Fig. 2 that the determination of IL water sorption by volumetric measurements will underestimate the water sorption capacity due to the slow uptake for bulk samples and the still too short equilibration times (see below) in automatic volumetric gas and vapor sorption analyzers.

The water sorption capacity of [BMIm][OAc] ranged from 2100 mg/g for 6.67 mg of sample to 900 mg/g for 64.14 mg of IL sample (Table 2). Extrapolation of the water uptake to very small IL amounts with negligible kinetic hindrance than gives an equilibrium water uptake capacity of over 2100 mg/g(IL) at  $p/p_0 = 0.9$ . To the best of our knowledge, we are not aware that a mass-dependent water uptake in ILs has been reported before. Sorption isotherm measurement assume a thermodynamic equilibrium at each data point. It is only known that the transport properties of ionic liquids change with the scale of the experiment. Berrod *et al.* could show that for [BMIm][NTf<sub>2</sub>] ([NTf<sub>2</sub>] = bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide, bistriflimide) the self-diffusion coefficient of the cation is about six times smaller when measured on the ns–ms/nm–μm scale (using pulsed-field-gradient-NMR techniques), compared to the results obtained on the ps–ns/0.1–10 nm scale (using quasi-elastic neutron scattering, QENS-experiments) [42]. In the same study it was found by dynamic light scattering (DLS) experiments on latex nanoparticles inside the IL, that ionic liquids show a similar behavior as it is observed in micelles, arguing in favor of micelle-like structure of ILs. This self-organization creates spatial heterogeneities, affecting the mean IL dynamics. Burankowa *et al.* could prove the same behavior regarding the diffusion coefficients



**Fig. 2.** (a) Water sorption isotherms for six different sample masses of [BMIm][OAc], measured at 20 °C in the relative pressure range of  $p/p_0 = 0 - 0.9$ . For clarity, only the absorption branch is shown. (b) Mass dependence of the maximum water uptake at  $p/p_0 = 0.9$  and  $0.75$  of [BMIm][OAc]; the trendlines are a guide to the eye.

**Table 2**  
Volumetric water sorption capacities for different amounts of [BMIm][OAc].

| Sample amount [mg] | H <sub>2</sub> O uptake at $p/p_0 = 0.9$ [mg/g] | H <sub>2</sub> O uptake at $p/p_0 = 0.75$ [mg/g] | H <sub>2</sub> O uptake at $p/p_0 = 0.3$ [mg/g] |
|--------------------|---|--|---|
| 6.67               | 2099  | 1198   | 400   |
| 11.84              | 1809  | 1046   | 352   |
| 28.30              | 1639  | 956  | 319   |
| 32.48              | 1577  | 879  | 315   |
| 53.52              | 1367  | 877  | 305   |
| 64.14              | 906   | 662  | 278   |

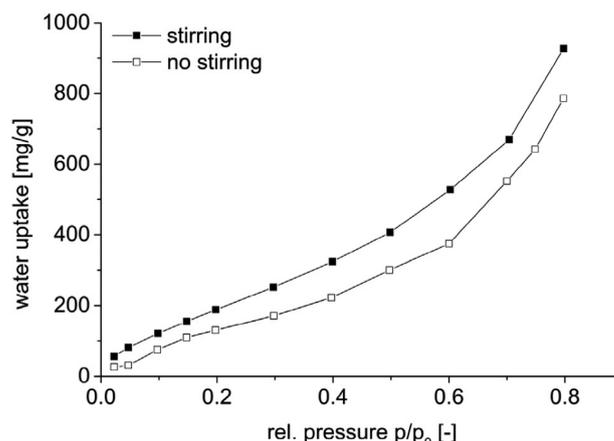
also using QENS-experiments for the ionic liquid [BuPy][NTf<sub>2</sub>] ([BuPy] = *N*-butylpyridinium) [43]. Here, our results indicate a rather slow water sorption process, which is slower than equilibration times during the measurements so that the water uptake is strongly influenced by the time given during the measurement. The measurement was carried out with the longest possible equilibration time, that is up to 900 s on each pressure data point with a pressure-change rate limit of 0.001 to 0.01 Torr/min (see Supporting Information Section 6 for details). The rate of the water sorption process for (I) adsorption of water at the IL surface, (II) absorption of water into the IL by diffusion may thus depend on the available surface area relative to the sample amount. A larger relative surface area, that is a smaller sample amount should result in a faster water uptake and vice versa.

To check this conclusion, we conducted another set of water-sorption experiments using a QUANTACHROME iQ volumetric sorption device. At the iQ device, it was possible to stir the IL during the measurement with a magnetic stirrer in the sample tube and thereby increase the surface area for the given sample amount. The resulting isotherms and water uptake in Fig. 3 demonstrate that under stirring the water sorption capacity increases. At a relative pressure of  $p/p_0 = 0.8$  the uptake is 930 mg/g when the sample is stirred, without stirring the uptake is only 785 mg/g. The increase in water uptake is 145 mg/g simply by stirring the sample, that is providing a larger surface area to accelerate the water uptake. This supports the assumption of a kinetically controlled water vapor sorption process. The stirring speed was put to the slowest possible setting (at around 50 rpm), because higher stirring speeds caused interference with the pressure measurement (especially during crucial steps as cell volume measurement). Hence, faster stirring was not possible. But it would be expected that faster stirring would increase the sorption capacity at any given point, until the equilibrium water uptake is reached.

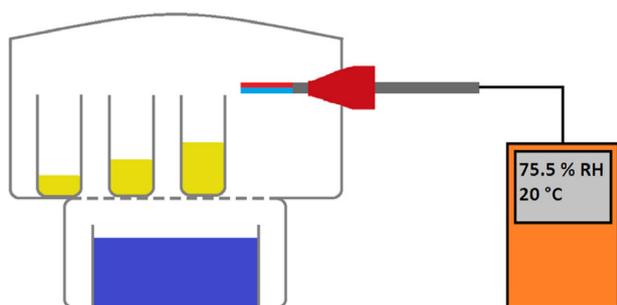
### 3.4. Gravimetric control tests

Due to the mass-dependence of the water uptake from the volumetric method we also conducted gravimetric control tests which allowed for an extended water uptake time of up to 90 days at a preset humidity. A desiccator containing a dish with a saturated sodium chloride solution was used to give a stable relative humidity (RH) of around 75.5 % [44], in which the IL samples were stored. A schematic illustration of the setup is shown in Fig. 4. These experiments have been exemplarily conducted for [BMIm][OAc].

For the first experiment, four tubes with the same diameter (6 mm) were filled with different amounts of [BMIm][OAc], for the second experiment, the same amount of the IL (around 85 mg) was filled into tubes with varying diameters (4, 6, 8 and 10 mm, Table 3), corresponding to increasing surface areas of 12.6, 28.3, 50.3 and 78.5 mm<sup>2</sup>, respectively. After placing these tubes in the desiccator with the saturated NaCl-solution, the increase in mass was checked regularly (every two days) using an analytical balance (the maximum error is given by the error of the balance and does not exceed 0.2 %). The resulting absorption



**Fig. 3.** Water absorption isotherms of [BMIm][OAc] using a QUANTACHROME iQ in a relative pressure range of  $p/p_0 = 0 - 0.8$ . Filled symbols represent the measurements with a stirred sample, empty symbols represent the measurement without stirring. Both measurements have been carried out with the exact same sample (sample amount 130 mg). During the measurement without stirring, the stirring bar was still left inside the sample tube to ensure the same conditions. Note that the water uptake values cannot be compared to the values in Fig. 2 since the sample tube gave rise to a different IL surface area and thickness (see below).



**Fig. 4.** Schematic illustration of the setup for gravimetric water vapor sorption experiments. A desiccator containing a saturated NaCl-solution (blue) provided an atmosphere with stable relative humidity in which the IL samples (yellow) were kept for 90 days. Temperature and relative humidity were monitored using a connected hygro-/thermometer. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

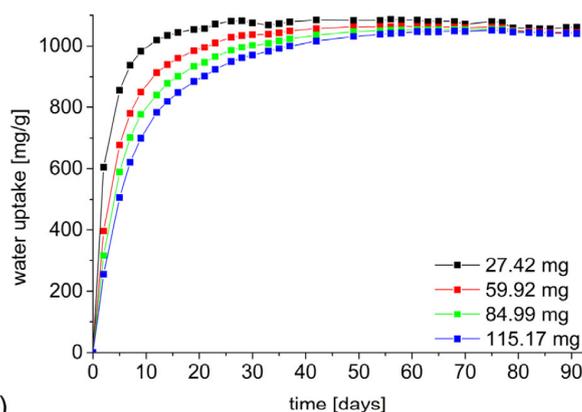
curves are plotted in Fig. 5a. As can be clearly seen, the ionic liquid takes up water continuously with a decreasing sorption rate when the maximum uptake is approached and all samples converge to a water uptake of nearly exactly 1040 mg/g as should roughly be expected from the extrapolation of the volumetric uptake at  $p/p_0 = 0.75$  for the different IL masses to very small IL amounts with negligible kinetic hindrance (Fig. 2b). It can also be clearly seen, that the time to reach the maximum water uptake increases with increasing amount of IL at equal surface area. While the sample with the least amount of [BMIm][OAc] reaches equilibrium after around 12 days, it takes the sample with the highest amount 42 days to reach the same water uptake from air (Fig. 5c). This comparison at equal surface area clearly indicates that the process of water sorption is kinetically controlled by diffusion from the surface into bulk of the IL. A kinetically controlled diffusion process is further supported by the faster water uptake for equal amounts of IL with increasing surface area (Fig. 5b). A limiting factor during the water vapor sorption is the ratio of the surface area at the gas-liquid-interface to the mass of the ionic liquid. The time until the samples reach equilibrium is inversely exponentially proportional to the surface area and linearly proportional to the amount of the IL (Fig. 5c). With a surface area of 78.5 mm<sup>2</sup> it takes about 14 days and for the same amount of IL but a surface area of only 12.6 mm<sup>2</sup> more than 56 days are needed. The results are summarized in Table 3.

At a water uptake of 1000 mg/g, the mole fraction of water  $x_w$  reaches a value of  $x_w = 0.9$ . It could be shown previously for [BMIm][OAc] that at this mole fraction, every anion is coordinated by 5.61 molecules of water, which corresponds to the coordination number of acetate ions in aqueous solution [26]. Even at such high water contents ionic liquids still behave as the continuous phase [27].

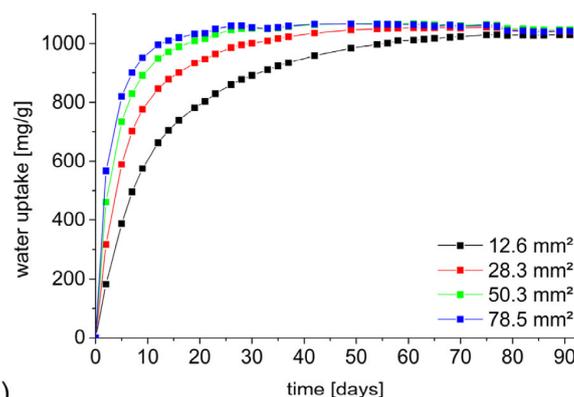
From Fig. 5a and b the difference in water uptake is visible until all samples have reached equilibrium in water absorption. The water uptake curves over time level-off slowly towards the equilibrium uptake. Thus, it is not evident that an increase in water concentration in the IL enhances the rate of water uptake from the surface into the bulk. If the imidazolium alkyl chains are preferentially oriented to the vapor phase [9], then the surface adsorbed water must overcome this hydrophobic barrier. The water-clusters inside the ionic liquid, which form at higher water concentrations [25–26] would have little effect on the rate-limiting surface-to-bulk transition.

The absorption can be described by a pseudo second order absorption kinetics as given in Eq. (1)

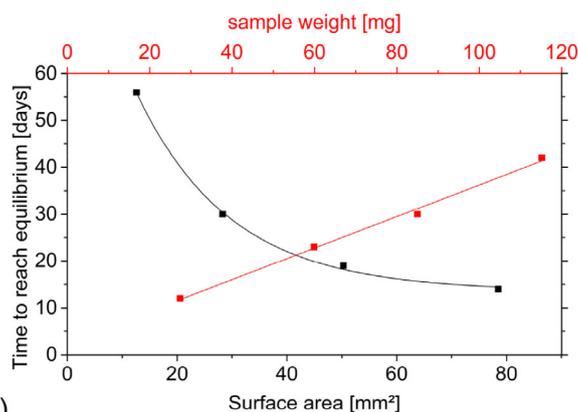
$$q_t = \frac{t}{1/(k * q_e^2) + t/q_e} \quad (1)$$



(a)



(b)



(c)

**Fig. 5.** Gravimetrically determined water absorption curves at 75.5% RH of (a) different amounts of [BMIm][OAc] in tubes with 6 mm diameter and (b) of the same amount of [BMIm][OAc] (85 mg) with different surface area (due to tubes with different diameters). (c) Time to reach the equilibrium of water sorption for [BMIm][OAc] in dependence of the surface area at the same (fixed) sample weight (black) and in dependence of the sample weight at the same surface area (red). For comparison, the time to reach equilibrium has been determined as the amount of days it took each sample to surpass a water uptake of 1000 mg/g, the trendline is a guide to the eye. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

where  $q_t$  [mg/g] is the absorption capacity at any given time  $t$  [days],  $q_e$  [mg/g] is the absorption capacity at equilibrium and  $k$  [g/(mg·days)] represents the pseudo second order rate constant. This has been exemplarily conducted for the samples containing the same amount of IL with different surface areas (Fig. 5b). The pseudo second order absorption kinetics proved to be an adequate fitting equation giving a correlated  $R^2 > 0.98$  in all cases, the resulting curves are shown in Fig. S25 (Supporting Information). In accor-

**Table 3**

Time to reach equilibrium of the samples used for gravimetric water sorption experiments in dependence of the exposed surface area at the liquid–gas interface and the amount of [BMIm][OAc].

| Tube diameter [mm] <sup>a</sup> | Surface area [mm <sup>2</sup> ] | Amount IL [mg] | Time to equilibrium [d] <sup>b</sup> |
|---------------------------------|---------------------------------|----------------|--------------------------------------|
| 4                               | 12.6                            | 83.6           | 56                                   |
| 6                               | 28.3                            | 85.0           | 30                                   |
| 8                               | 50.3                            | 82.8           | 19                                   |
| 10                              | 78.5                            | 83.3           | 14                                   |
| 6                               | 28.3                            | 27.4           | 12                                   |
| 6                               | 28.3                            | 59.9           | 23                                   |
| 6                               | 28.3                            | 85.0           | 30                                   |
| 6                               | 28.3                            | 115.2          | 42                                   |

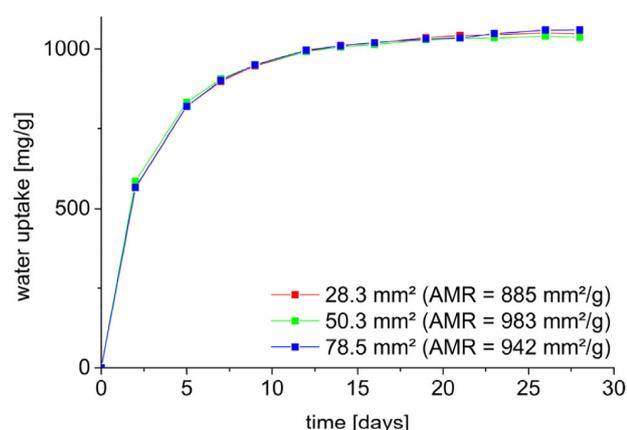
<sup>a</sup> Exact diameters were: 3.96, 5.96, 7.95 and 9.94 mm.

<sup>b</sup> Time to pass a water uptake of 1000 mg/g based on the converged water uptake values of 1040 mg/g in Fig. 5a,b.

dance to the other results, the apparent rate constant of absorption increases with increasing surface area, supporting the assumption of faster absorption kinetics for thinner IL-films. For the given data, the absorption rate constants are  $9.5 \cdot 10^{-5}$ ,  $2.2 \cdot 10^{-4}$ ,  $3.9 \cdot 10^{-4}$  and  $6.0 \cdot 10^{-4}$  g/(mg·days) for surface areas of 12.6, 28.3, 50.3 and 78.5 mm<sup>2</sup>, respectively.

In a control experiment the tubes of different diameters were charged with different amounts of [BMIm][OAc] to reach the same mass-specific surface area. The resulting absorption curves in Fig. 6 show nearly the same time-dependent water uptake in the first 22 days. These findings verify the assumption that the water vapor sorption in ionic liquids is a strongly kinetically controlled diffusion process for the absorption of water from the surface into the bulk IL. Xie *et al.* reported a similar behavior for the CO<sub>2</sub> sorption of ionic liquids immobilized on titanium dioxide. It was shown, that the equilibrium time for CO<sub>2</sub> uptake increased with increasing film thickness of the IL on the support in the nanoscale regime with an up to 10 times longer equilibration time for thicker IL-films [45]. Noteworthy also the gas-dehydration work of Radakovich *et al.* [34–35] applied the IL [EMIm][MeSO<sub>3</sub>] as a thin layer ionic-liquid phase coated on silica gel [46–47] because of the inherent short diffusion paths.

Consequently, the fastest absorption rate should be reached when the ionic liquid is applied as a thin film, thus maximizing the mass-based surface area. At the same time, for the determination of the water vapor uptake of ILs, conventional sorption methods must consider the slow water diffusion into the IL, that is a



**Fig. 6.** Gravimetrically determined absorption curves at around 75.5 % RH of different amounts of [BMIm][OAc] in vials with different diameters and thereby a similar initial mass-specific surface area (area-mass relation, AMR).

considerably longer time to reach thermodynamic equilibrium than for other materials.

NMR techniques can be used to determine diffusion coefficients using gradient techniques according to the Stejskal-Tanner equation (2) and this has already been performed for the mixture of [EMIm][OAc] with water [12].

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D) \quad (2)$$

where  $I/I_0$  is the NMR signal ratio with and without gradient field,  $\gamma$  is the gyromagnetic ratio of <sup>1</sup>H,  $g$  is the gradient field strength,  $\delta$  the gradient pulse duration,  $\Delta$  the diffusion time between pulses and  $D$  is the sought-after diffusion coefficient. The experiment has been conducted for a sample of [BMIm][OAc] with a water content of 9 wt-% (as determined by Karl-Fischer-Titration) at 298 K. It should be noted, however, that the ionic liquid and water were premixed and that the results do not represent the diffusion of water from the gas into the liquid phase. For the given conditions the following diffusion coefficients were determined: for water  $(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s, for the [OAc] anion  $(5.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s and for the [BMIm] cation  $(3.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s. These results are in accordance to previous findings that water diffuses considerably faster in IL/water mixtures than the ions [12]. Together with our other results, this supports the assumption that the diffusion of water from the adsorbed surface phase into the liquid IL phase is the rate limiting step, which also explains faster absorption kinetics when the ionic liquid is applied as a thin film.

To check the validity of the results from [BMIm][OAc] for other hydrophilic ionic liquids, we conducted another gravimetric sorption experiment with [EMIm][OAc] using different amounts of the IL in tubes with same diameter at RH = 75.5 %. In the same manner as for [BMIm][OAc], the sample with the highest ratio of gas-liquid-interface to volume (i.e. the sample with the lowest amount of ionic liquid) was the one which reached equilibrium the fastest. The time to reach equilibrium (i.e. a water sorption capacity of 1350 mg/g) ranged from two weeks for the lowest sample amount of 52 mg to six weeks for the highest one of 197 mg (Fig. S26, Supporting Information).

#### 4. Conclusions

In this study we report complete water sorption isotherms for six pristine hydrophilic ionic liquids using the volumetric method over the relative pressure range of  $p/p_0 = 0 - 0.9$  for the first time. All ionic liquids show a steady and high water uptake with a small hysteresis between absorption and desorption. However, repeated measurements with different amounts of IL showed that the  $g(\text{water})/g(\text{IL})$  uptake strongly deviates with the amount of the IL used for the sorption experiment. Further volumetric measurements with the example [BMIm][OAc] showed that the maximum  $g/g$  water uptake decreases with increasing amount of the IL when the surface area stays similar. These results indicate that the process of water sorption is rather slow and strongly dependent by diffusion of the water from the IL surface into the bulk. Additional water sorption experiments, in which it was possible to stir the liquid during the sorption process, also indicated a slow and diffusion-driven absorption process. Therefore, automatic volumetric water sorption studies are only meaningful with different amounts of sample so as to extrapolate the uptake to very small IL amounts with negligible kinetic hindrance. Furthermore, the water sorption capacities of different ionic liquids are only comparable if the same amount of sample is used for every sorption experiment, or more precisely if the ratio of exposed surface area to the volume of the sample is the same in all cases.

Gravimetric control experiments were conducted with [BMIm][OAc] using a saturated NaCl-solution inside a desiccator, creating a stable relative humidity (RH) of around 75.5 %, and confirmed the assumption of a diffusion driven sorption process. While all samples reached an equilibrium maximum water uptake of circa 1040 mg/g at this RH, the time to reach this equilibrium increased linearly with the amount of the IL and was inversely exponentially proportional to the surface area at the gas-liquid-interface of the IL. Thereby, results show a strong dependence of the sorption time from the initial ratio of the surface area to the mass of the ionic liquid. Gravimetric water sorption of samples with different amount of IL but with the same mass-specific surface area lead to the same time-dependent absorption curves, further confirming the results. As already shown for CO<sub>2</sub> sorption, also for water sorption the fastest sorption rates will be achieved when the IL is used as a thin film as in supported ionic liquid phases.

For future experiments, the role of the enantiomer vs. racemic mixture in the case of lactate-based ionic liquids seem worth to be studied, to see if different structural arrangements in the IL have an effect on overall water sorption properties.

### CRedit authorship contribution statement

**Alex Spieß:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Philipp Brandt:** Investigation. **Alexa Schmitz:** Investigation. **Christoph Janiak:** Supervision, Project administration, Funding acquisition, Writing – review & editing.

### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### Acknowledgement

The authors thank the Federal German Ministry of Education and Research (BMBF) through the project Optimat, grant 03SF0492C and the German Research Foundation (DFG) in the framework of the priority program SPP 1708, grant JA 466/31-2 for financial support.

### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118023>.

### References

- Y. Zhou, M. Antonietti, Preparation of Highly Ordered Monolithic Super-Microporous Lamellar Silica with a Room-Temperature Ionic Liquid as Template via the Nanocasting Technique, *Adv. Mater.* 15 (17) (2003) 1452–1455, <https://doi.org/10.1002/adma.200305265>.
- P. Wasserscheid, W. Keim, Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3772–3789, [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20001103\)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001103)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5).
- M.G. Freire, C.M.S.S. Neves, P.J. Carvalho, R.L. Gardas, A.M. Fernandes, I.M. Marrucho, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho, Mutual solubilities of water and hydrophobic ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* 111 (45) (2007) 13082–13089, <https://doi.org/10.1021/jp076271e>.
- T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.* 99 (8) (1999) 2071–2084, <https://doi.org/10.1021/cr980032t>.
- J.J. Beaulieu, J.L. Tank, M. Kopacz, Sorption of imidazolium-based ionic liquids to aquatic sediments, *Chemosphere* 70 (7) (2008) 1320–1328, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.07.046>.
- R.S. Anareddy, A.J. Lucio, S.K. Shaw, Adventitious Water Sorption in a Hydrophilic and a Hydrophobic Ionic Liquid, *ACS Omega* 1 (2016) 407–416, <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00104>.
- K.R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 2275–2287, <https://doi.org/10.1351/pac200072122275>.
- A. Dahi, K. Fatyeyeva, C. Chappey, D. Langevin, S.P. Rogalsky, O.P. Tarasyuk, S. Marais, Water sorption properties of room-temperature ionic liquids over the whole range of water activity and molecular states of water in these media, *RSC Adv.* 5 (94) (2015) 76927–76938, <https://doi.org/10.1039/C5RA14066H>.
- F. Di Francesco, N. Calisi, M. Creatini, B. Melai, P. Salvo, C. Chiappe, Water sorption by anhydrous ionic liquids, *Green Chem.* 13 (2011) 1712–1717, <https://doi.org/10.1039/c1gc15080d>.
- J.P. Hallett, T. Welton, Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis, 2, *Chem. Rev.* 111 (5) (2011) 3508–3576, <https://doi.org/10.1021/cr1003248>.
- Y.u. Chen, Y. Cao, T. Mu, A New Application of Acetate-Based Ionic Liquids: Potential Usage as Drying Materials, *Chem. Eng. Technol.* 37 (3) (2014) 527–534, <https://doi.org/10.1002/ceat.201300583>.
- T. Brüning, M. Maurer, R. Pietschnig, Sorbent Properties of Halide-Free Ionic Liquids for Water and CO<sub>2</sub> Perfusion, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5 (8) (2017) 7228–7239, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01468>.
- T. Brüning, K. Krekić, C. Bruhn, R. Pietschnig, Calorimetric Studies and Structural Aspects of Ionic Liquids in Designing Sorption Materials for Thermal Energy Storage, *Chem. Eur. J.* 22 (45) (2016) 16200–16212, <https://doi.org/10.1002/chem.201602723>.
- B. Brandt, Korrosionsverhalten ausgewählter Werkstoffe in Lithiumbromid-Lösung für den Anwendungsfall Absorptionskältemaschinen, *Mater. Corros.* 55 (7) (2004) 536–542, <https://doi.org/10.1002/maco.200303766>.
- M. Bücherl, F. Hardock, E. Kaiser, A. Netsch, K. Schaber, Density, Viscosity, and Vapor-Liquid Equilibrium of the Ternary System Water-1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate-1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate, *J. Chem. Eng. Data* 62 (2) (2017) 720–728, <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00801>.
- N. Merkel, M. Bücherl, M. Zimmermann, V. Wagner, K. Schaber, Operation of an absorption heat transformer using water/ionic liquid as working fluid, *Appl. Therm. Eng.* 131 (2018) 370–380, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.11.147>.
- J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chem.* 3 (2001) 156–164, <https://doi.org/10.1039/b103275p>.
- M. Kosmulski, J. Gustafsson, J.B. Rosenholm, Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited, *Thermochim. Acta* 412 (1–2) (2004) 47–53, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.08.022>.
- Y. Cao, T. Mu, Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (20) (2014) 8651–8664, <https://doi.org/10.1021/ie5009597>.
- N. Merkel, C. Weber, M. Faust, K. Schaber, Influence of anion and cation on the vapor pressure of binary mixtures of water+ionic liquid and on the thermal stability of the ionic liquid, *Fluid Phase Equilib.* 394 (2015) 29–37, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.03.001>.
- L.E. Ficke, H. Rodríguez, J.F. Brennecke, Heat Capacities and Excess Enthalpies of 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids and Water, *J. Chem. Eng. Data* 53 (9) (2008) 2112–2119, <https://doi.org/10.1021/je800248w>.
- A.L. Saroj, R.K. Singh, Thermal, dielectric and conductivity studies on PVA/Ionic liquid [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] based polymer electrolytes, *J. Phys. Chem. Solids* 73 (2) (2012) 162–168, <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2011.11.012>.
- Y. Cao, Y. Chen, X. Sun, Z. Zhang, T. Mu, Water sorption in ionic liquids: kinetics, mechanisms and hydrophilicity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 12252–12262, <https://doi.org/10.1039/c2cp41798g>.
- A. Broderick, Y. Khalifa, M.B. Shiflett, J.T. Newberg, Water at the Ionic Liquid-Gas Interface Examined by Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 121 (13) (2017) 7337–7343, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00775>.
- L. Cammarata, S.G. Kazarian, P.A. Salter, T. Welton, Molecular states of water in room temperature ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 5192–5200, <https://doi.org/10.1039/b106900d>.
- D. Ghoshdastidar, S. Senapati, Nanostructural Reorganization Manifests in Sui-Generis Density Trend of Imidazolium Acetate/Water Binary Mixtures, *J. Phys. Chem. B* 119 (34) (2015) 10911–10920, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00433>.
- K. Dong, S. Zhang, J. Wang, Understanding the hydrogen bonds in ionic liquids and their roles in properties and reactions, *Chem. Commun.* 52 (41) (2016) 6744–6764, <https://doi.org/10.1039/C5CC10120D>.
- L.A.S. Ries, F.A. do Amaral, K. Matos, E.M.A. Martini, M.O. de Souza, R.F. de Souza, Evidence of change in the molecular organization of 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid solutions with the addition of water, *Polyhedron* 27 (15) (2008) 3287–3293, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.07.029>.
- D.A. Turton, J. Hunger, A. Stoppa, G. Hefter, A. Thoman, M. Walther, R. Buchner, K. Wynne, Dynamics of imidazolium ionic liquids from a combined dielectric relaxation and optical Kerr effect study: evidence for mesoscopic aggregation, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (31) (2009) 11140–11146, <https://doi.org/10.1021/ja903315v>.
- P.M. Lalli, Y.E. Corilo, G.F. de Sa, R.J. Daroda, V. de Souza, G.H.M.F. Souza, I. Campuzano, G. Ebeling, J. Dupont, M.N. Eberlin, Intrinsic mobility of gaseous cationic and anionic aggregates of ionic liquids, *ChemPhysChem* 12 (8) (2011) 1444–1447, <https://doi.org/10.1002/cphc.201100099>.

- [31] K.N. Ruckart, R.A. O'Brien, S.M. Woodard, K.N. West, T.G. Glover, Porous Solids Impregnated with Task-Specific Ionic Liquids as Composite Sorbents, *J. Phys. Chem. C* 119 (35) (2015) 20681–20697, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04646>.
- [32] K. Fatyeyeva, S. Rogalsky, O. Tarasyuk, C. Chappey, S. Marais, Vapour sorption and permeation behaviour of supported ionic liquid membranes, *React. Funct. Polym.* 130 (2018) 16–28, <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.05.007>.
- [33] R. Sood, C. Iojoiu, E. Espuche, F. Gouanvé, G. Gebel, H. Mendil-Jakani, S. Lyonard, J. Jestin, Proton Conducting Ionic Liquid Doped Nafion Membranes, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 24413–24423, <https://doi.org/10.1021/jp306626y>.
- [34] F. Radakovitsch, F. Heym, A. Jess, Gas Drying Using Supported Ionic Liquids, *Chem. Eng. Trans.* 69 (2018) 667–672, <https://doi.org/10.3303/CET1869112>.
- [35] F.R. Radakovitsch, A. Jess, Gas dehydration using the ionic liquid [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] supported on silica gel – Structural and water vapor sorption properties, *Chem. Eng. J.* 398 (2020) 124689, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124689>.
- [36] E. Alcalde, I. Dinarès, A. Ibáñez, N. Mesquida, A simple halide-to-anion exchange method for heteroaromatic salts and ionic liquids, *Molecules* 17 (2012) 4007–4027, <https://doi.org/10.3390/molecules17044007>.
- [37] I. Chiarotto, L. Mattiello, F. Pandolfi, D. Rocco, M. Feroci, NHC in Imidazolium Acetate Ionic Liquids: Actual or Potential Presence?, *Front Chem.* 6 (2018) 355, <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00355>.
- [38] M.T. Clough, K. Geyer, P.A. Hunt, J. Mertes, T. Welton, Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: trends and mechanisms, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 20480–20495, <https://doi.org/10.1039/c3cp53648c>.
- [39] J. Slattery, C. Daguenet, P. Dyson, T.S. Schubert, I. Krossing, How to predict the physical properties of ionic liquids: a volume-based approach, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (28) (2007) 5384–5388, <https://doi.org/10.1002/anie.200700941>.
- [40] M.A. Rocha, M.B. Shiflett, Water Sorption and Diffusivity in [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][BF<sub>4</sub>], [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][OAc], and [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][Cl], *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (4) (2019) 1743–1753, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05689>.
- [41] Y. Chen, Y. Cao, Y. Zhang, T. Mu, Hydrogen bonding between acetate-based ionic liquids and water: Three types of IR absorption peaks and NMR chemical shifts change upon dilution, *J. Mol. Struct.* 1058 (2014) 244–251, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.11.010>.
- [42] Q. Berrod, F. Ferdeghini, J.-M. Zanotti, P. Judeinstein, D. Lairez, V. García Sakai, O. Czakkel, P. Fouquet, D. Constantin, Ionic Liquids: evidence of the viscosity scale-dependence, *Sci. Rep.* 7 (2017) 2241, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02396-7>.
- [43] T. Burankova, R. Hempelmann, A. Wildes, J.P. Embs, Collective ion diffusion and localized single particle dynamics in pyridinium-based ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* 118 (49) (2014) 14452–14460, <https://doi.org/10.1021/jp5092416>.
- [44] A. Wexler, S. Hasegawa, Relative Humidity-Temperature Relationships of Some Saturated Salt Solutions in the Temperature Range 0° to 50° C, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 53 (1954) 19–26, <https://doi.org/10.6028/jres.053.003>.
- [45] W. Xie, X. Ji, X. Feng, X. Lu, Mass Transfer Rate Enhancement for CO<sub>2</sub> Separation by Ionic Liquids: Effect of Film Thickness, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (1) (2016) 366–372, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03339>.
- [46] M. Mirzaei, A.R. Badiei, B. Mokhtarani, A. Sharifi, Experimental study on CO<sub>2</sub> sorption capacity of the neat and porous silica supported ionic liquids and the effect of water content of flue gas, *J. Mol. Liq.* 232 (2017) 462–470, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.104>.
- [47] J. Lemus, J. Palomar, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, Characterization of Supported Ionic Liquid Phase (SILP) materials prepared from different supports, *Adsorption* 17 (3) (2011) 561–571, <https://doi.org/10.1007/s10450-011-9327-5>.

## Supporting Information

### **Water Sorption by Ionic Liquids: Evidence of a Diffusion-Controlled Sorption Process derived from the case study of [BMIm][OAc]**

Alex Spieß, Philipp Brandt, Alexa Schmitz, Christoph Janiak

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany. Fax: +49-211-81-12287; Tel: +49-211-81-12286.

E-Mails: [alex.spiess@hhu.de](mailto:alex.spiess@hhu.de), [phbra104@uni-duesseldorf.de](mailto:phbra104@uni-duesseldorf.de), [Alexa.schmitz@hhu.de](mailto:Alexa.schmitz@hhu.de), [janiak@uni-duesseldorf.de](mailto:janiak@uni-duesseldorf.de)

#### Content

|   |    |
|---|----|
| 1. General structure of imidazolium cations.....          | 2  |
| 2. Principle of absorption heat transformation (AHT)..... | 2  |
| 3. NMR Data.....  | 4  |
| 4. Anion exchange chromatography.....                     | 10 |
| 5. TGA results.....                                       | 12 |
| 6. Volumetric water sorption measurements.....            | 12 |
| 7. Gravimetric water sorption measurements.....           | 15 |
| 8. References.....  | 16 |

## 1. General structure of imidazolium cations

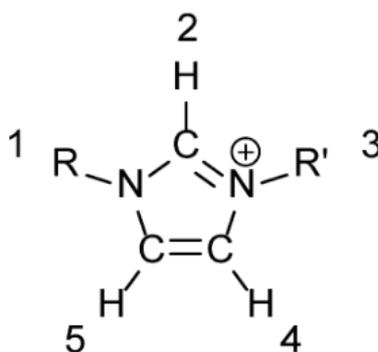


Figure S1. Numbering of the atoms in the 1,3-dialkylimidazolium-cation.

## 2. Principle of absorption heat transformation (AHT)

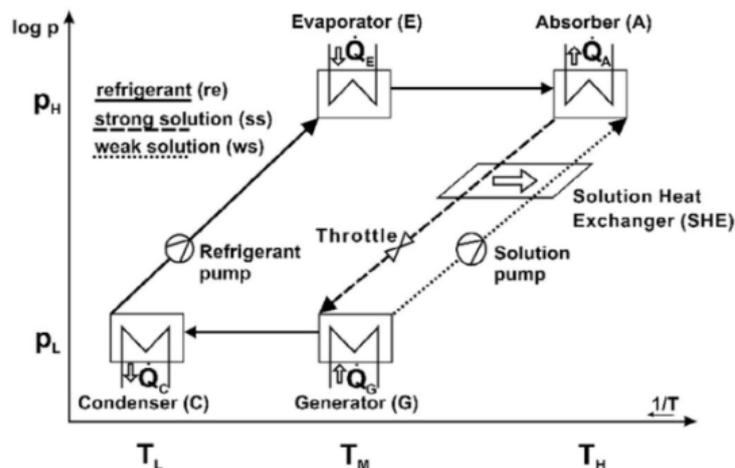


Figure S2. Schematic construction of an absorption heat transformer where a refrigerant is absorbed into a solution of an absorbent. Reprinted with permission from Ref. [1]

In the evaporator (E) the refrigerant (in this case water) is vaporized at high pressure ( $p_H$ ). This water vapor is transferred into the absorber (A), where it is absorbed by the weak solution of absorbent (i.e. absorbent with a low amount of water), which would in this case be the ionic liquid. During this process heat of absorption ( $Q_A$ ) is released at a high temperature ( $T_H$ ), which is the useable heat. The now strong solution of absorbent (i.e. absorbent with a high amount of water) is passed to the generator (G) at low pressure ( $p_L$ ) and medium temperature ( $T_M$ ) via a throttle, where the refrigerant is removed to regain the weak solution of absorbent. The removed refrigerant is passed to the condenser (C) at low temperature ( $T_L$ ) for condensation. The now again liquid refrigerant is finally passed to the evaporator to restart the cycle. The efficiency of this process is described by the coefficient of performance (COP), which is the

ratio of useable energy received at the absorber ( $Q_A$ ) to the input energy at the evaporator ( $Q_E$ ) and the generator ( $Q_G$ ).

$$\text{COP} = \frac{Q_A}{Q_E + Q_G (+ P_{el})} \quad (1)$$

In equation (1)  $P_{el}$  represents the energy consumption of the liquid pumps, which is usually negligible compared to the heat flows [1].

### 3. NMR Data

**General information regarding NMR spectra:** NMR spectra have been recorded using either  $\text{CDCl}_3$  or  $\text{D}_2\text{O}$  as solvent. In all  $^1\text{H}$  spectra, the proton in the C2 position of the imidazolium is barely detectable and should appear around 10.9 ppm. This is caused by the acidic nature of this proton and the resulting fast H-D-exchange and has already been described before [2].

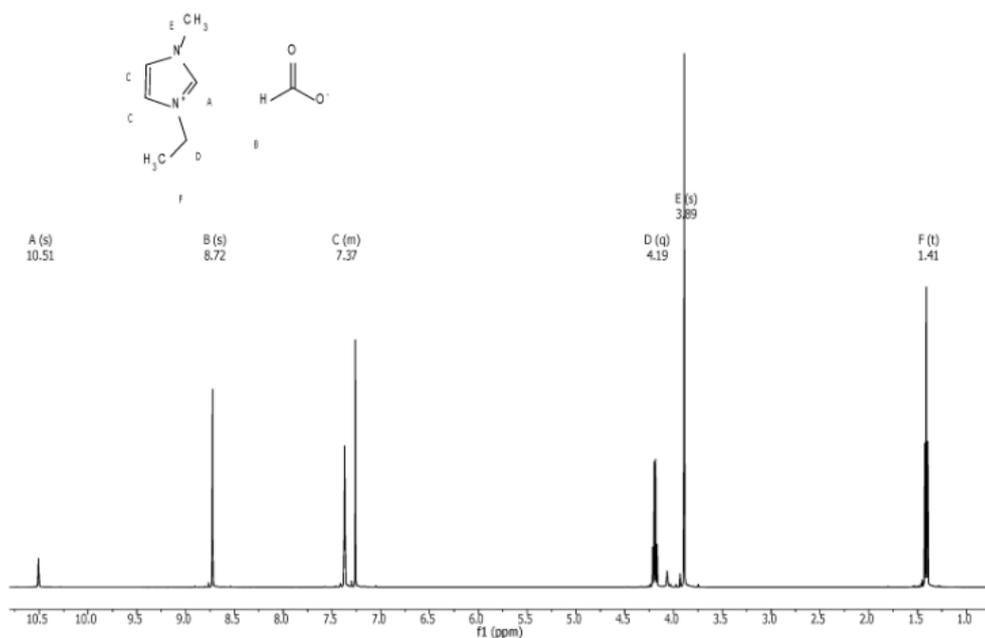


Figure S3.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of [EMIm][HCOO] in  $\text{CDCl}_3$ .

**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz, Chloroform-d)  $\delta$  10.51 (s, 1H), 8.72 (s, 1H), 7.39 – 7.35 (m, 2H), 4.19 (q,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 1.41 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H).

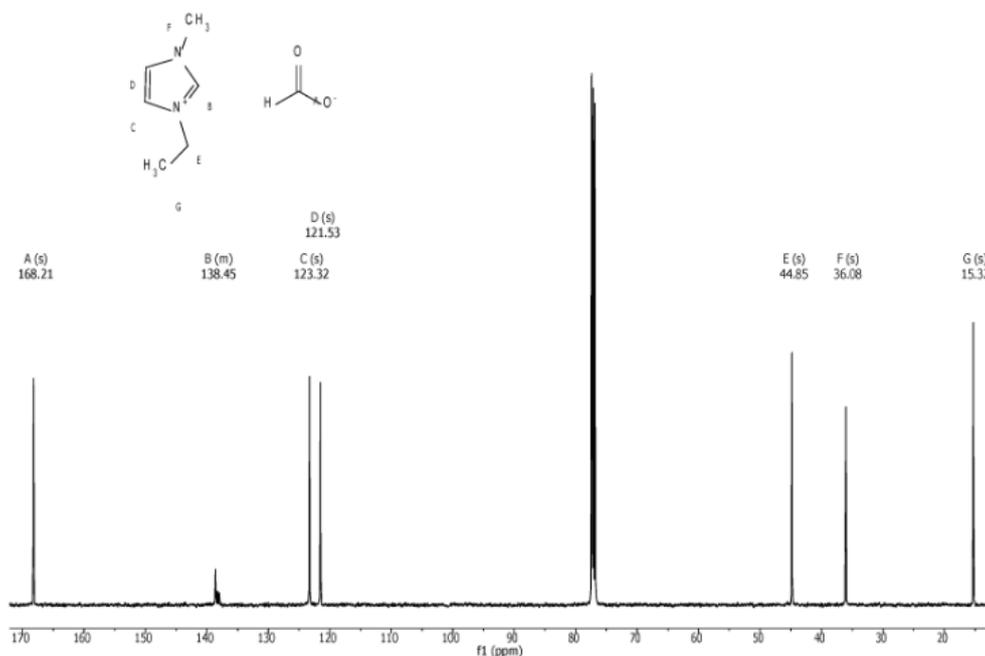


Figure S4.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of [EMIm][HCOO] in  $\text{CDCl}_3$ .

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (126 MHz, Chloroform-d)  $\delta$  168.21, 138.86 – 137.81 (m), 123.32, 121.53, 44.85, 36.08, 15.32.

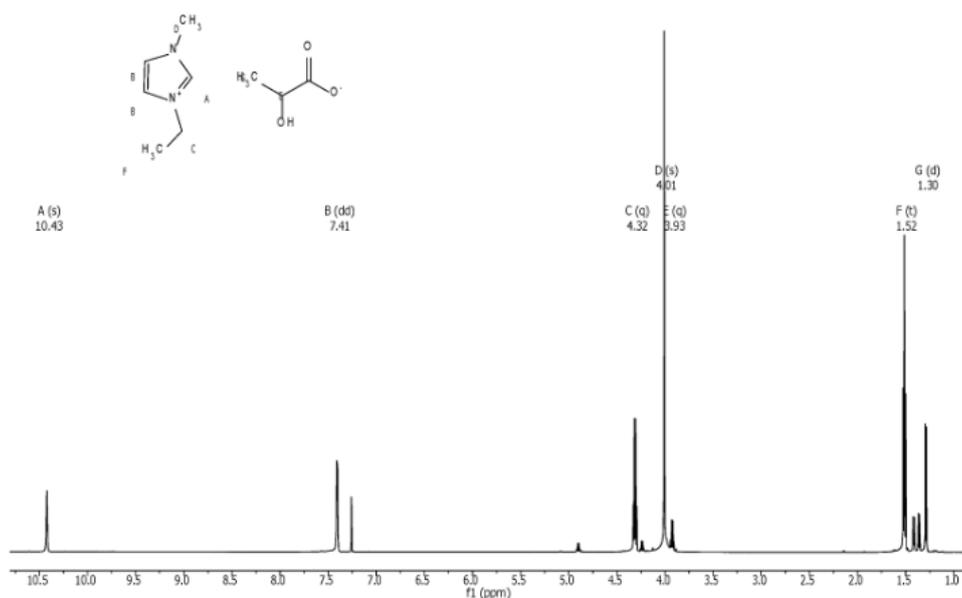


Figure S5.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of [EMIm][Lac] in  $\text{CDCl}_3$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  10.43 (s, 1H), 7.41 (dd,  $J$  = 3.9, 1.4 Hz, 2H), 4.32 (q,  $J$  = 7.4 Hz, 2H), 4.01 (s, 3H), 3.93 (q,  $J$  = 6.8 Hz, 1H), 1.52 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3H), 1.30 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 3H). Additional signals at  $\delta$  4.90 (q, 7.0 Hz), 4.24 (q, 6.9 Hz), 1.42 (d, 7.0 Hz), 1.37 (d, 6.8 Hz) are due to slightly impure (*S*)-lactic acid, which also exhibited these same additional peaks.

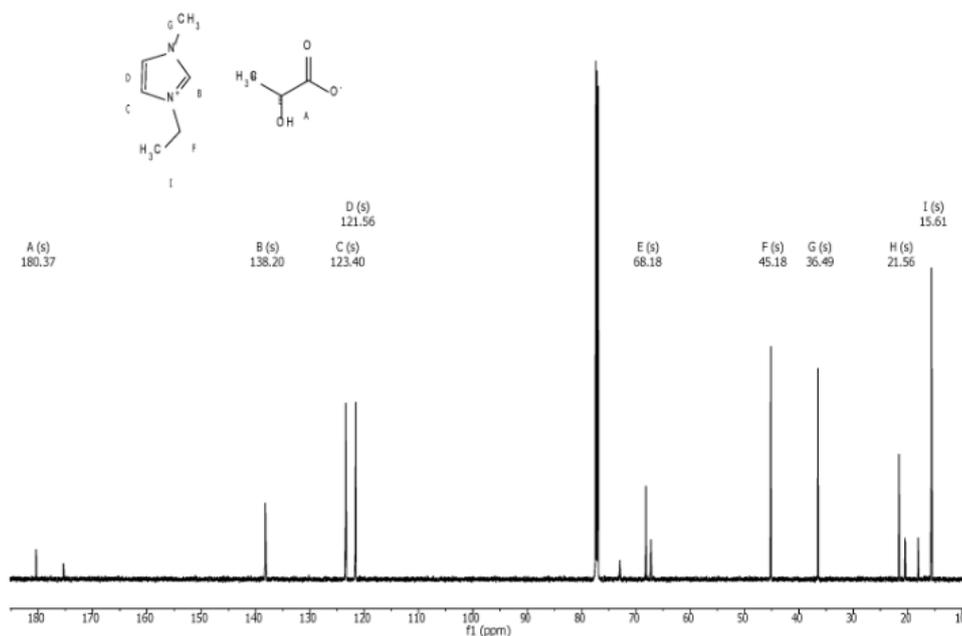


Figure S6.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum [EMIm][Lac] in  $\text{CDCl}_3$ .

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  180.37, 138.20, 123.40, 121.56, 68.18, 45.18, 36.49, 21.56, 15.61. Additional signals at  $\delta$  175.36, 72.94, 67.23, 20.45, 18.04 are due to slightly impure (*S*)-lactic acid, which also exhibited these same additional peaks.

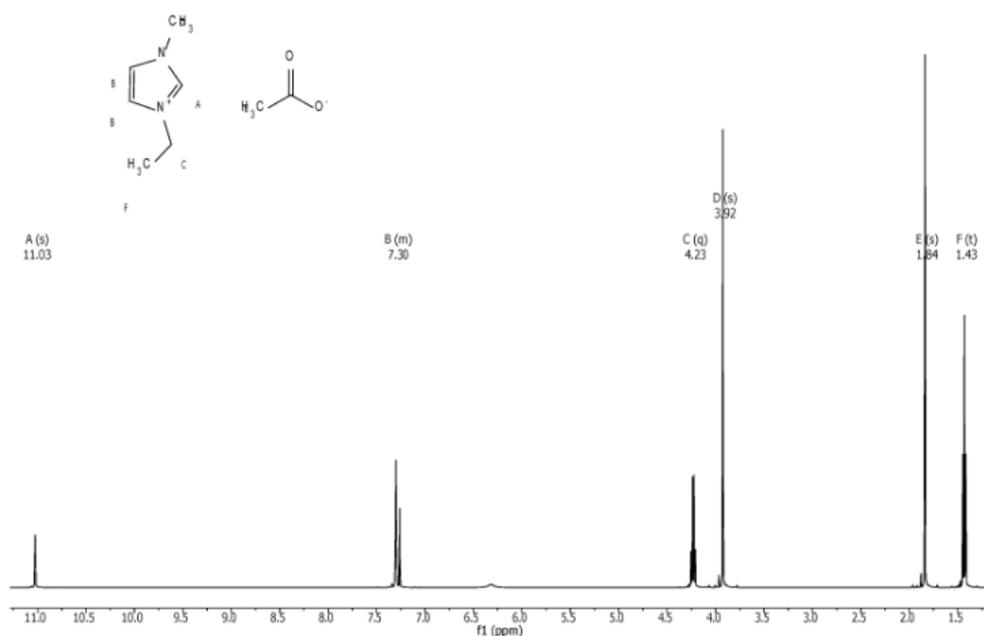


Figure S7.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of [EMIm][OAc] in  $\text{CDCl}_3$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  11.03 (s, 1H), 7.32 – 7.28 (m, 2H), 4.23 (q,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 3.92 (s, 3H), 1.84 (s, 3H), 1.43 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H).

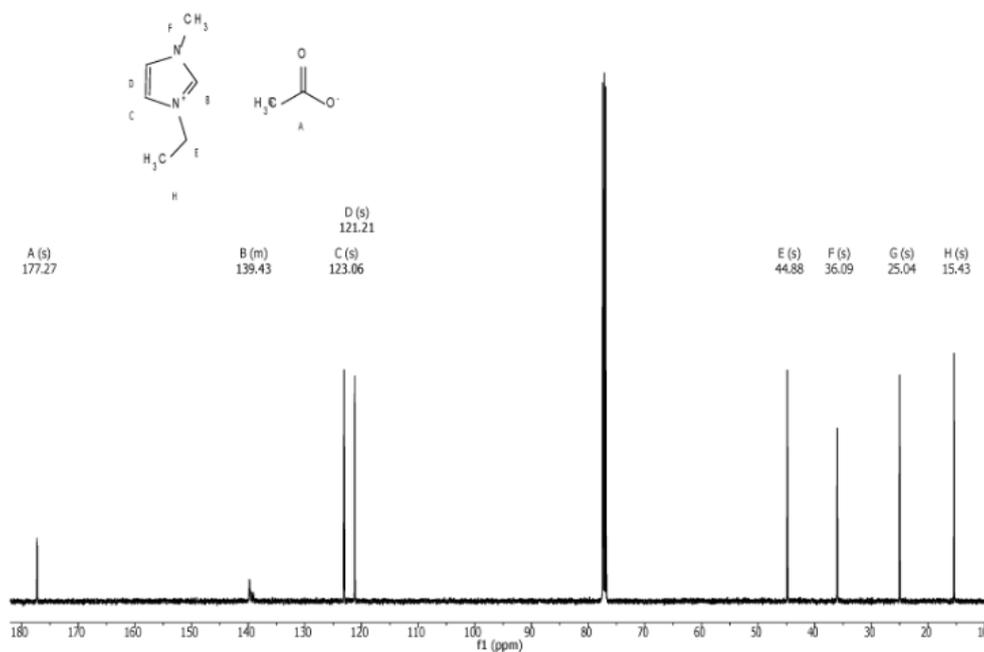


Figure S8.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of [EMIm][OAc] in  $\text{CDCl}_3$ .

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  177.27, 140.02 – 139.00 (m), 123.06, 121.21, 44.88, 36.09, 25.04, 15.43.

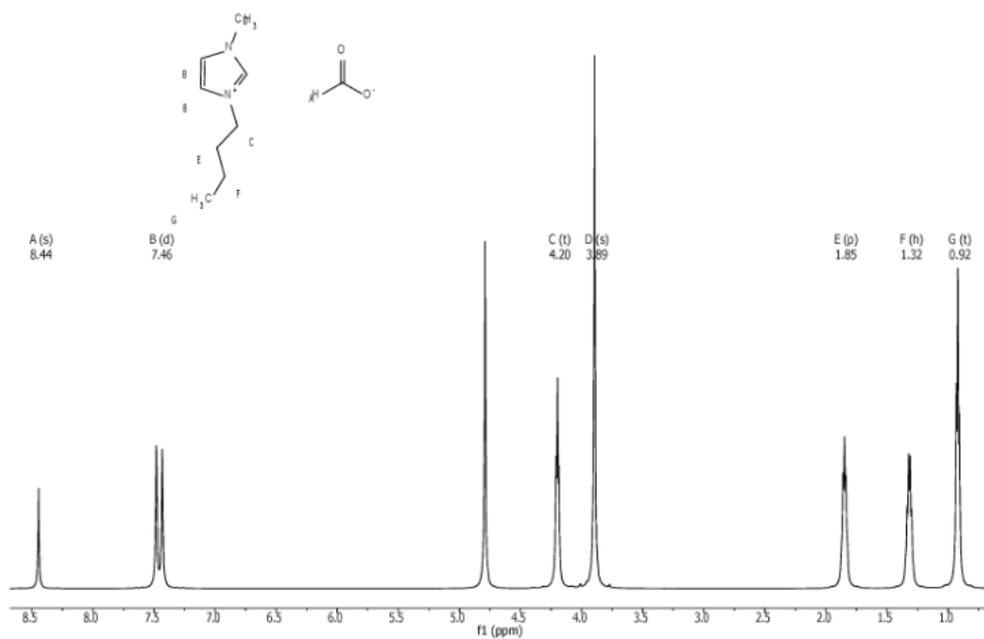


Figure S9.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of [BMIm][HCOO] in  $\text{D}_2\text{O}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  8.44 (s, 1H), 7.46 (d,  $J = 29.4$  Hz, 2H), 4.20 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 1.85 (p, 2H), 1.32 (h, 2H), 0.92 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H).

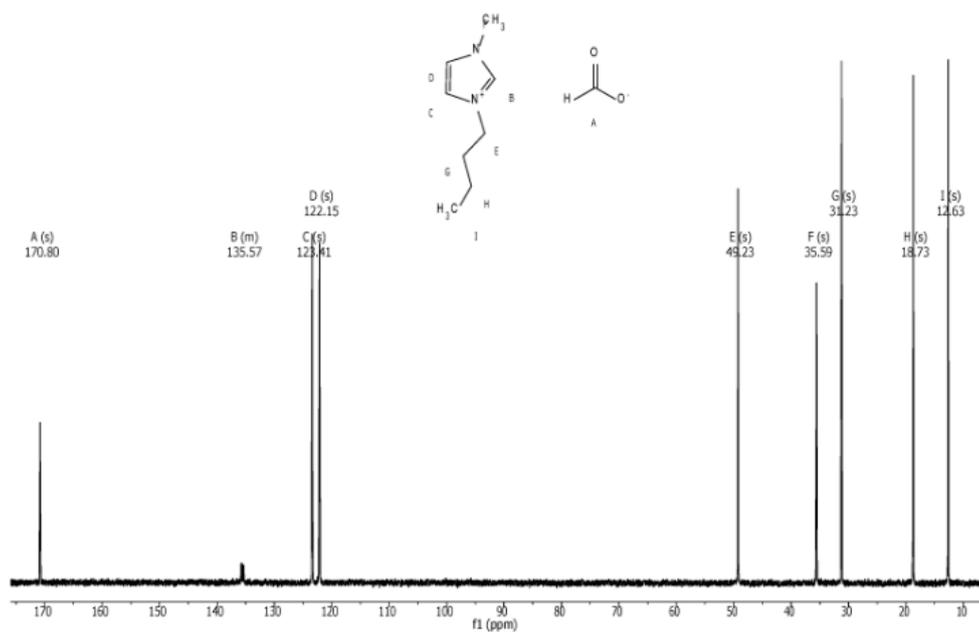


Figure S10.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of [BMIm][HCOO] in  $\text{D}_2\text{O}$ .

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  170.80, 136.06 – 135.19 (m), 123.41, 122.15, 49.23, 35.59, 31.23, 18.73, 12.63.

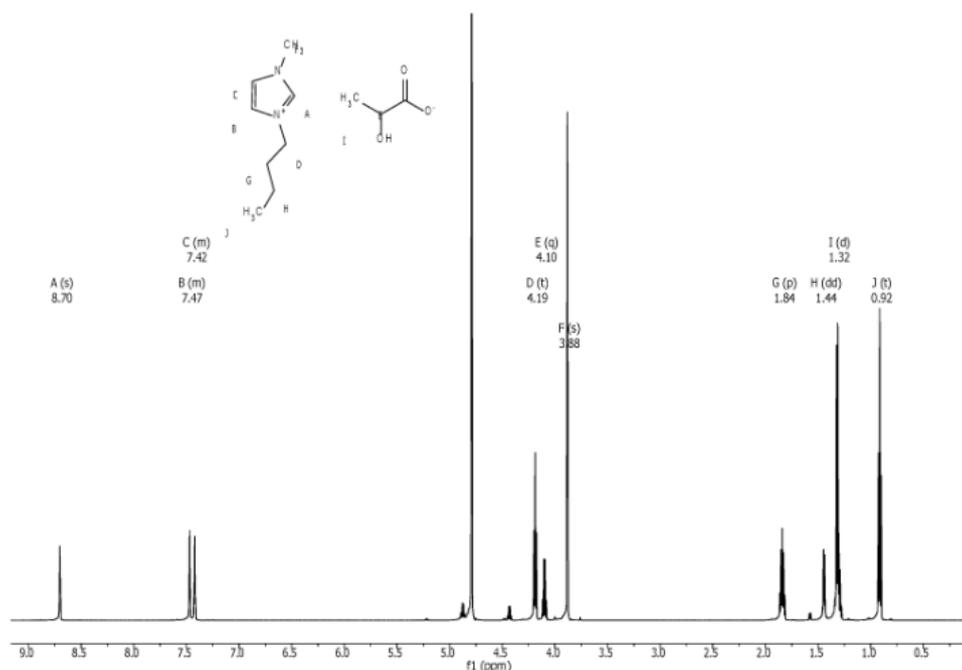


Figure S11.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of [BMIm][Lac] in  $\text{D}_2\text{O}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  8.70 (s, 1H), 7.49 – 7.45 (m, 2H), 7.44 – 7.41 (m, 1H), 4.19 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 4.10 (q,  $J = 6.9$  Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 1.84 (p,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 1.44 (dd,  $J = 7.0$ , 2.2 Hz, 2H), 1.32 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 0.92 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H). Additional signals at  $\delta$  4.88 (q, 7.1 Hz), 4.43 (q, 7.0 Hz), 1.58 (d, 7.0 Hz), 1.30 (d, 7.5 Hz) are due to slightly impure (*S*)-lactic acid, which also exhibited these same additional peaks.

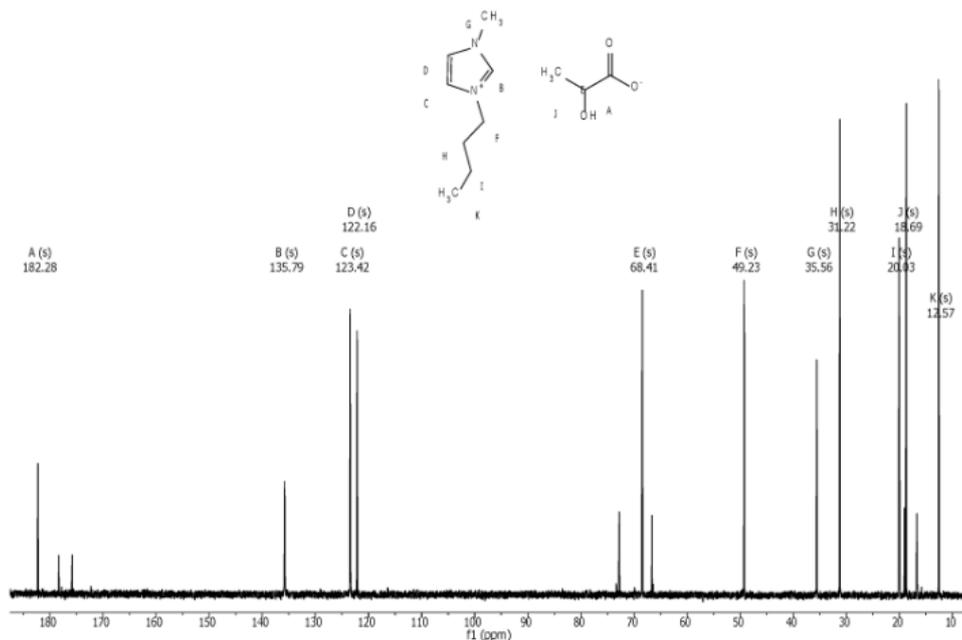


Figure S12.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of [BMIm][Lac] in  $\text{D}_2\text{O}$ .

$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  182.28, 135.79, 123.42, 122.16, 68.41, 49.23, 35.56, 31.22, 20.03, 18.69, 12.57. Additional signals at  $\delta$  178.36, 175.80, 72.78, 66.64, 19.02, 16.71 are due to slightly impure (*S*)-lactic acid, which also exhibited these same additional peaks.

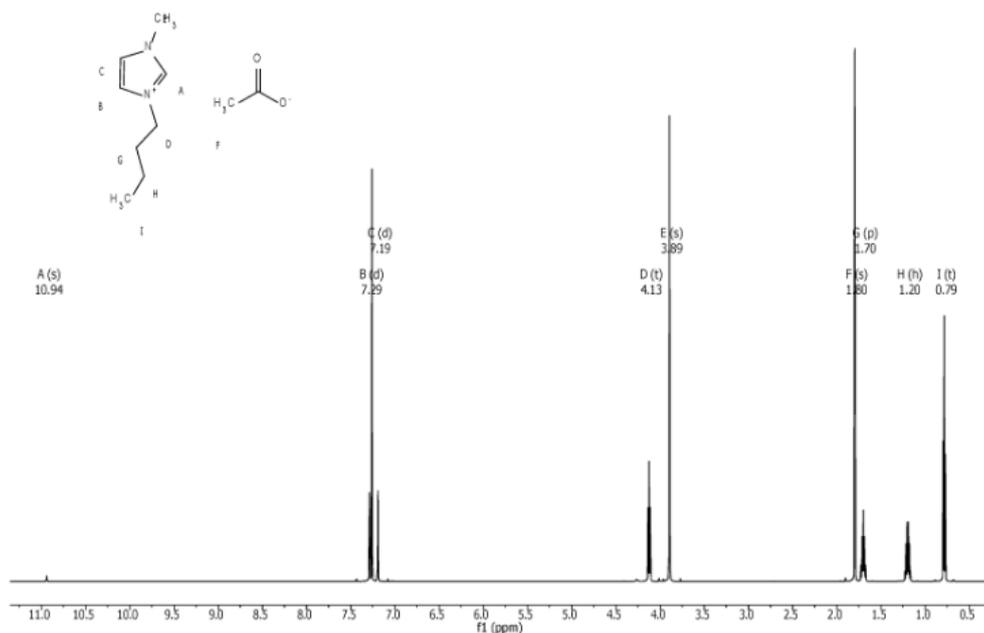


Figure S13.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of [BMIm][OAc] in  $\text{CDCl}_3$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  10.94 (s, 1H), 7.29 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 7.19 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 4.13 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 1.80 (s, 3H), 1.70 (p,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 1.20 (h,  $J = 14.9, 7.4$  Hz, 2H), 0.79 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H).

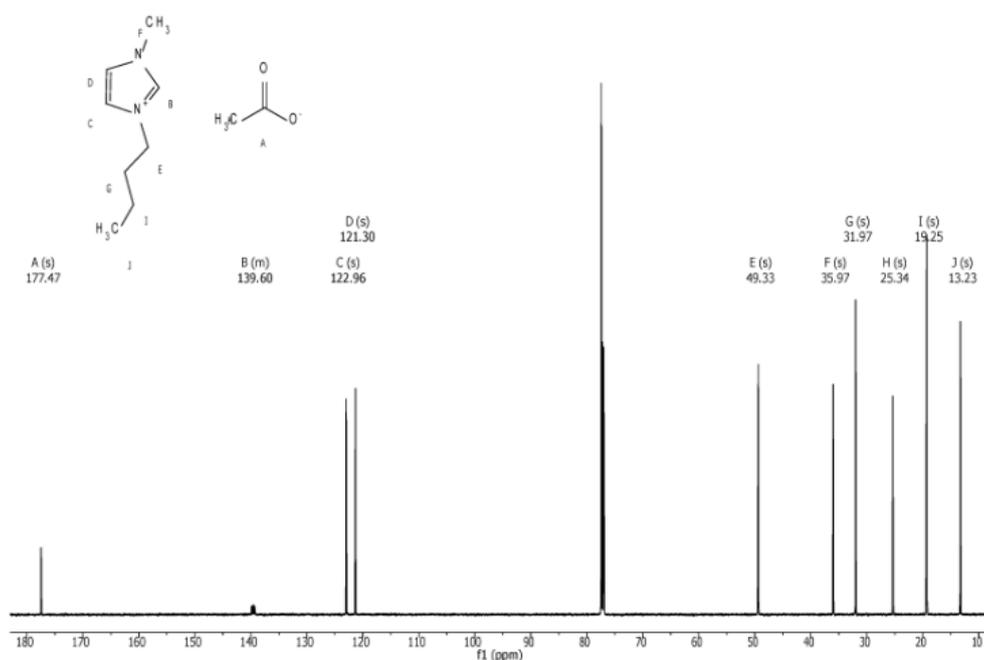


Figure S14.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of [BMIm][OAc] in  $\text{CDCl}_3$ .

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  177.47, 140.05 – 139.13 (m), 122.96, 121.30, 49.33, 35.97, 31.97, 25.34, 19.25, 13.23.

#### 4. Anion exchange chromatography

For all anion exchange chromatograms, the eluent was composed of 2.5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :2.5 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  in purified water and the eluent flow rate was 0.8 mL/min. The negative peak at 3.4 min corresponds to the water dip in all cases.

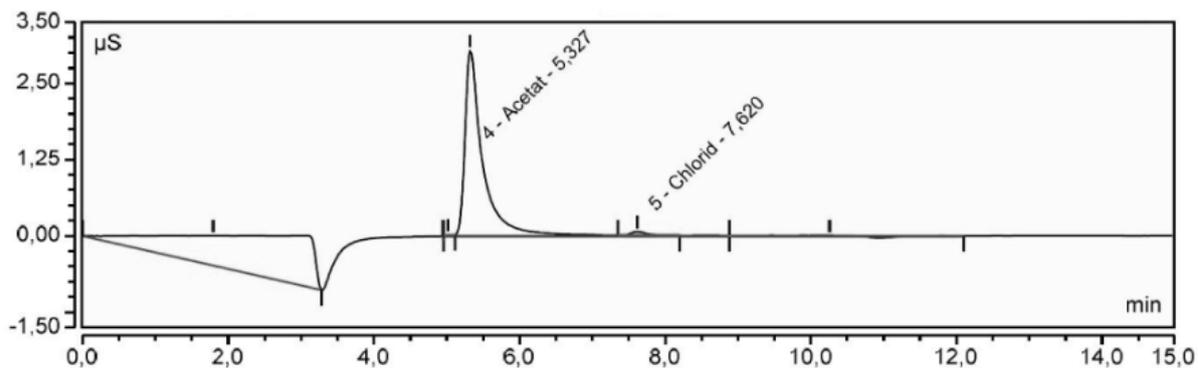


Figure S15. Anion exchange chromatogram of [BMIm][OAc]. The acetate content based on a double determination is 34.99 mg/L and the chloride content 0.06 mg/L, resulting in a mass-based anion purity of 99.8 %.

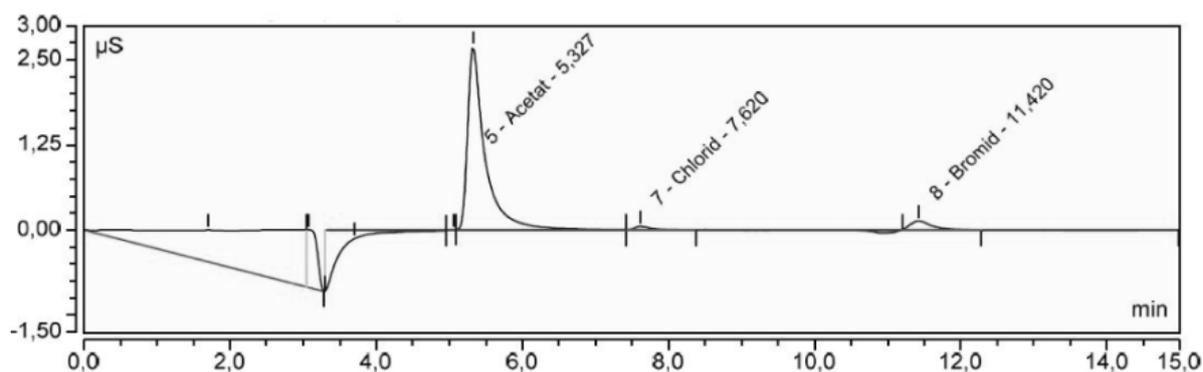


Figure S16. Anion exchange chromatogram of [EMIm][OAc]. The acetate content based on a double determination is 29.69 mg/L and the combined chloride and bromide content 0.57 mg/L, resulting in a mass-based anion purity of 98.1 %.

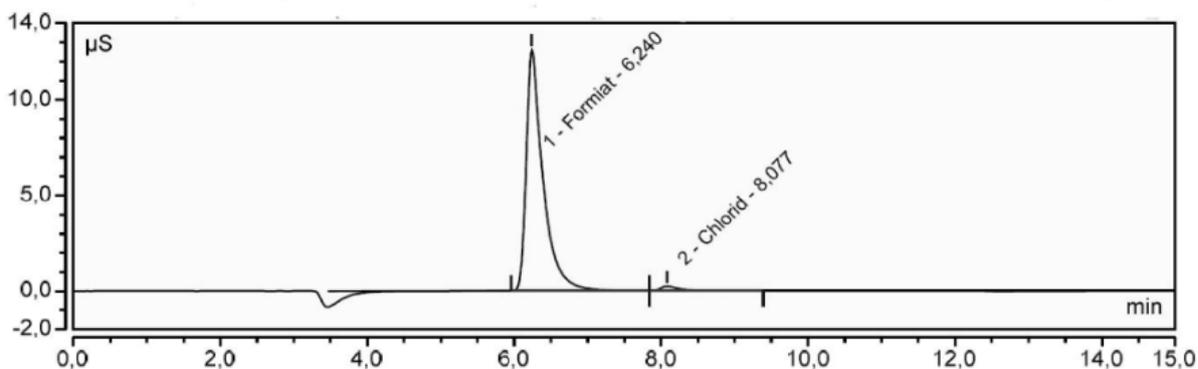


Figure S17. Anion exchange chromatogram of [BMIm][HCOO]. The formate content based on a double determination is 26.00 mg/L and the chloride content 0.34 mg/L, resulting in a mass-based anion purity of 98.7 %.

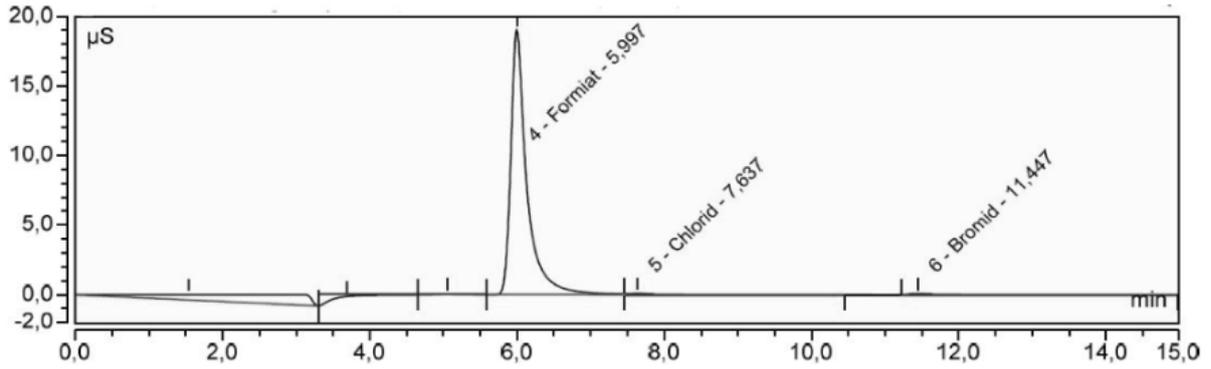


Figure S18. Anion exchange chromatogram of [EMIm][HCOO]. The formate content based on a double determination is 38.94 mg/L and the combined chloride and bromide content 0.40 mg/L, resulting in a mass-based anion purity of 99.0 %.

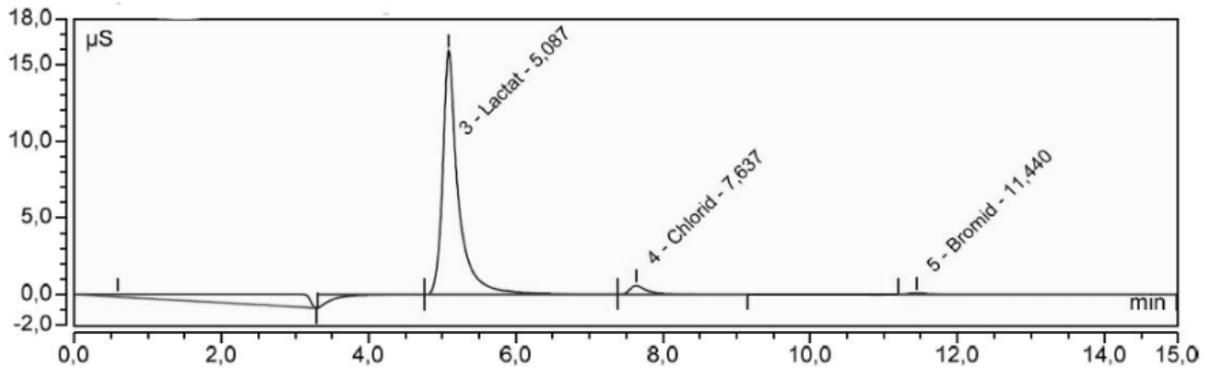


Figure S19. Anion exchange chromatogram of [BMIm][Lac]. The lactate content based on a double determination is 78.69 mg/L and the combined chloride and bromide content 0.75 mg/L, resulting in a mass-based anion purity of 99.1 %.

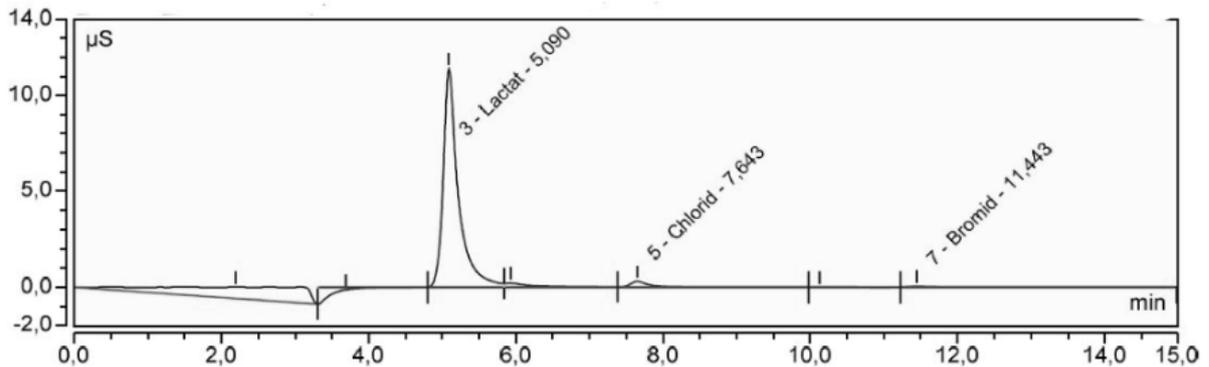


Figure S 20. Anion exchange chromatogram of [EMIm][Lac]. The lactate content based on a double determination is 55.22 mg/L and the combined chloride and bromide content 0.42 mg/L, resulting in a mass-based anion purity of 99.2 %.

## 5. TGA results

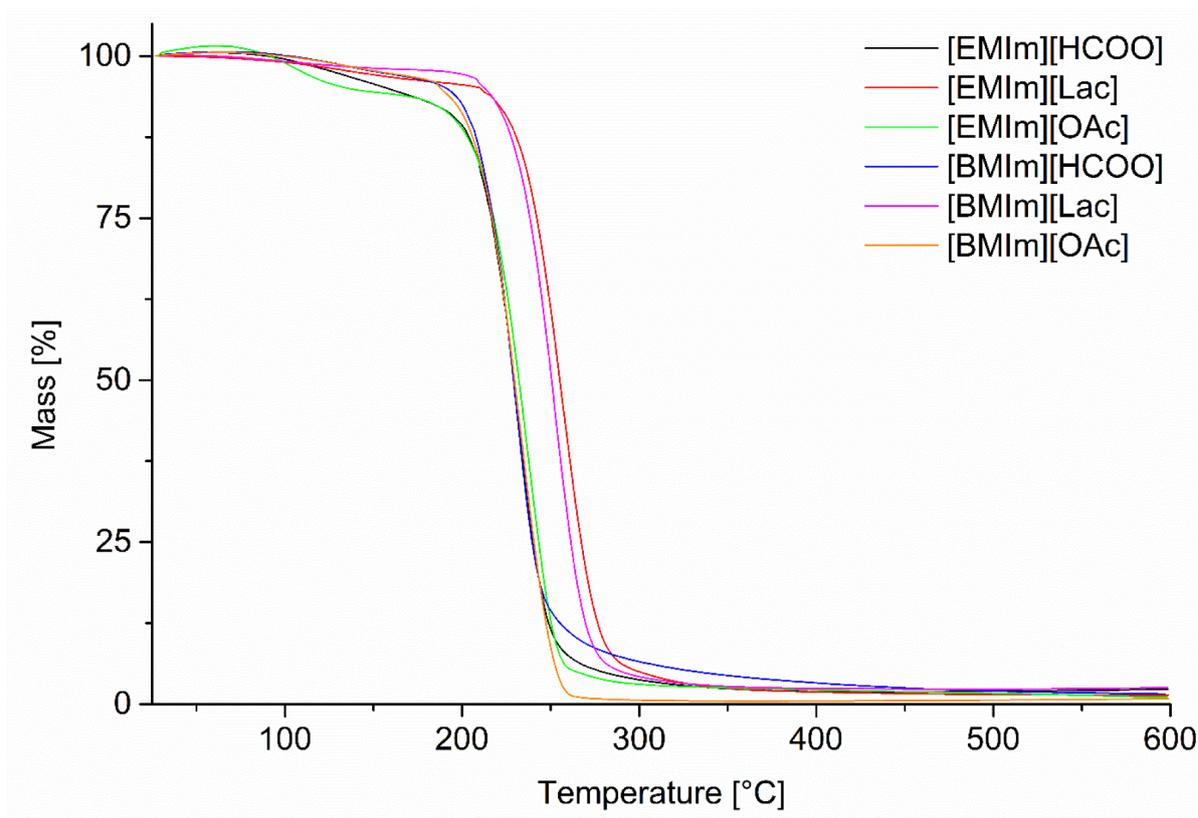


Figure S21. Results of the TGA analysis for the six ILs. All samples were heated up to 600 °C with a heating rate of 5 K/min.

## 6. Volumetric water sorption measurements

**Equilibrium settings:** For each measurement point the equilibrium is determined by three settings – (maximum) equilibrium points number, (maximum) equilibrium points interval time and (maximum) pressure-change rate limit. The equilibrium points number describes the maximum number of individual points, which are used to measure the change of pressure, the equilibrium points interval time describes the maximum time in seconds between the relevant point and the pressure-change rate limit determines the maximum rate of pressure change per minute (in Torr/min) below which the point will be considered in equilibrium. Here, the equilibrium points number was set to 10 with an equilibrium points interval time of 60 s ( $p/p_0 < 0.45$ ) or 90 s ( $p/p_0 \geq 0.45$ ). The pressure-change rate limit is set to 0.005 Torr/min at low relative pressures ( $p/p_0 = 0.001 - 0.6$ ) and 0.01 Torr/min at high relative pressures ( $p/p_0 = 0.7 - 0.9$ ). As can be seen in Figure S22, the pressure is measured every few seconds (~3 seconds). For each measured pressure point, the program performs a linear fit over a maximum 10 points, where each point is apart the maximum number of seconds as determined by the equilibrium points interval time. If the slope of the fitted curve is below the sorption rate limit, the

12

measurement will be defined to be in equilibrium. The enlargement in Fig. S22b shows, that the pressure is still decreasing albeit at a very slow rate. For a very slow absorber such as an IL this may still correspond to the non-reached equilibrium. The possible instrument settings did not allow, however, to extend the measurement time any further at the data points.

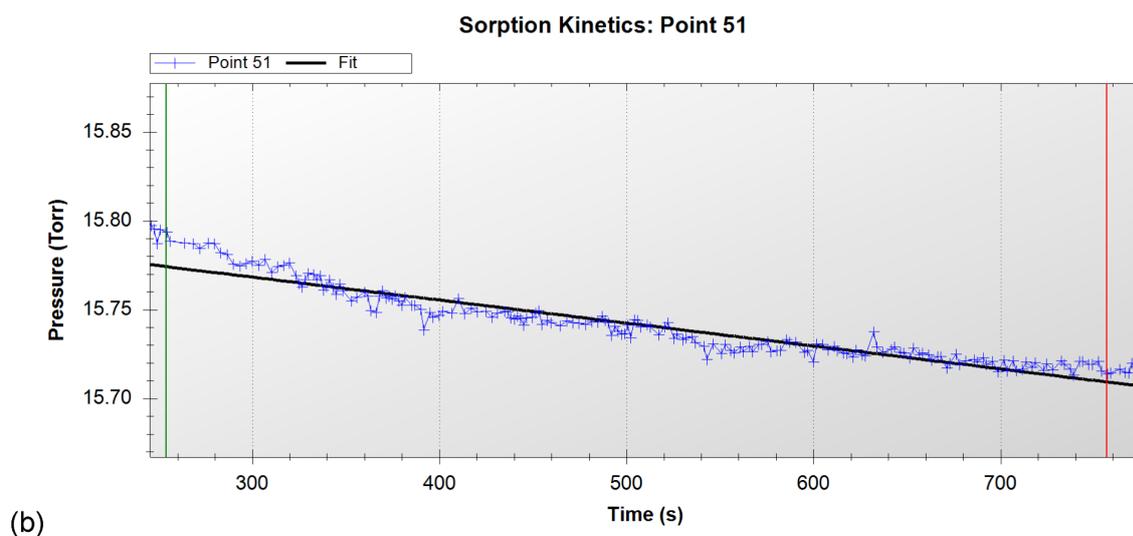
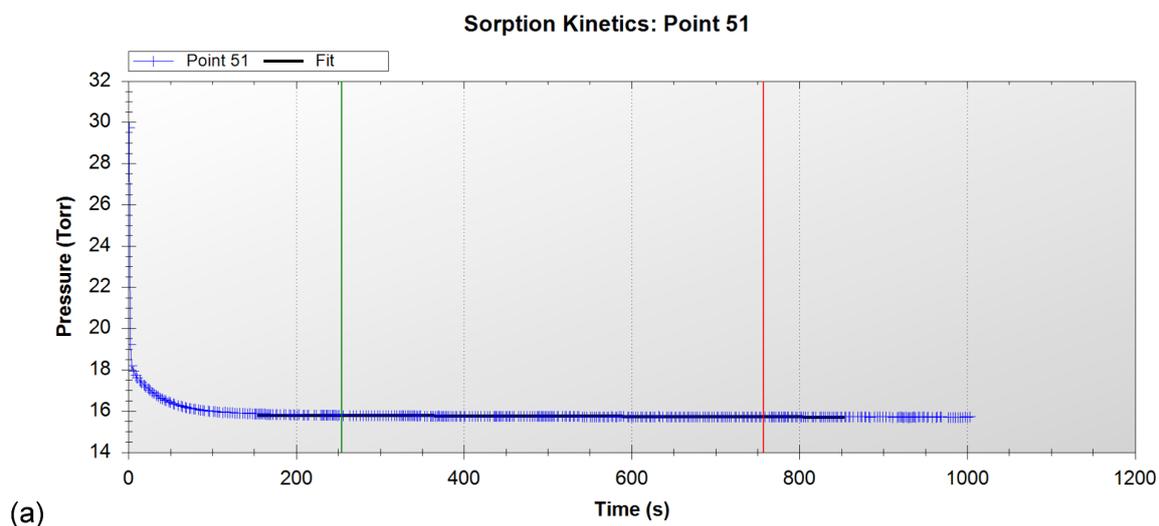
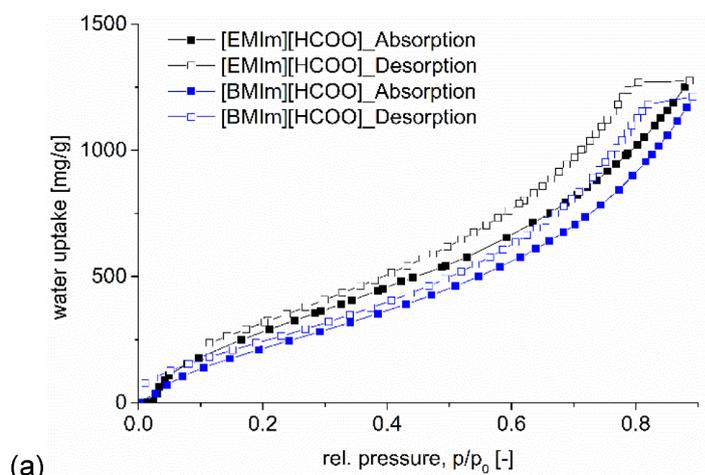
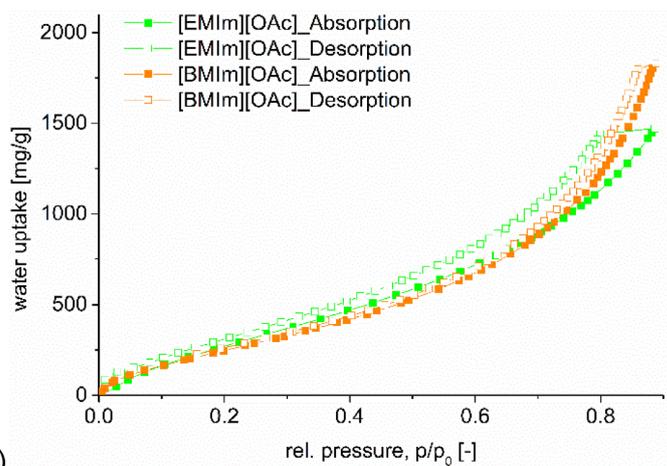


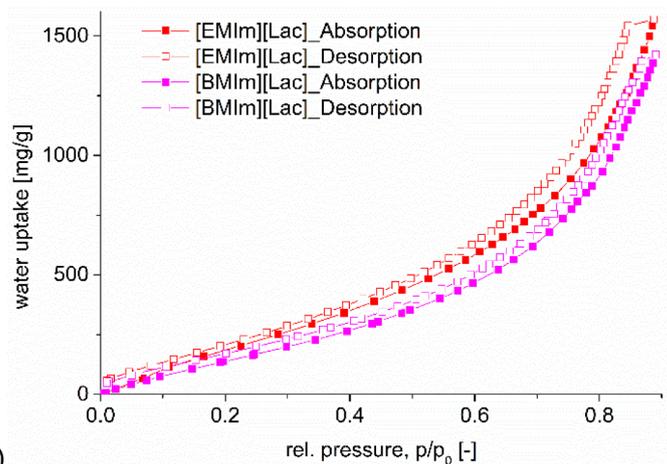
Figure S22: Sorption kinetics data for [BMIm][OAc]. (a) All acquired pressure values for point number 51 ( $p/p_0 = 0.89$ ). The green and red line indicate the area, in which the points have been fitted. (b) Zoom into the area of the fit, showing the regression curve in black. In this case the determined sorption rate was  $-0.008$  Torr/min.



(a)



(b)



(c)

Figure S23. Water sorption isotherms of the six ionic liquids, measured at 20 °C in the relative pressure range of  $p/p_0 = 0 - 0.9$ . Filled symbols represent absorption, empty symbols desorption. (a) ILs with the  $[\text{HCOO}]^-$  anion. (b) ILs with the  $[\text{OAc}]^-$  anion. (c) ILs with the  $[\text{Lac}]^-$  anion.

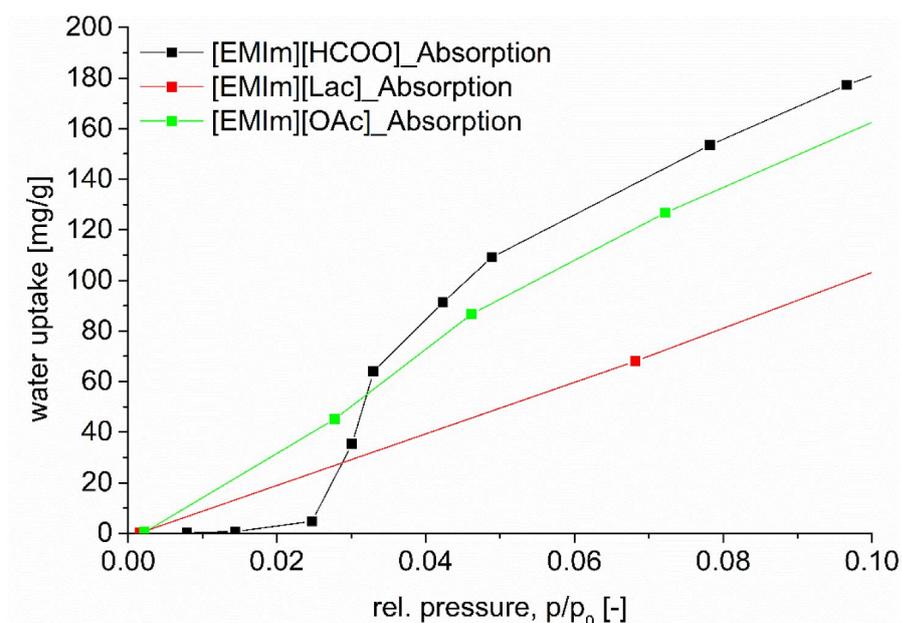


Figure S24. Low relative pressure range of the water absorption isotherms of [EMIm] cation ILs.

## 7. Gravimetric water sorption measurements

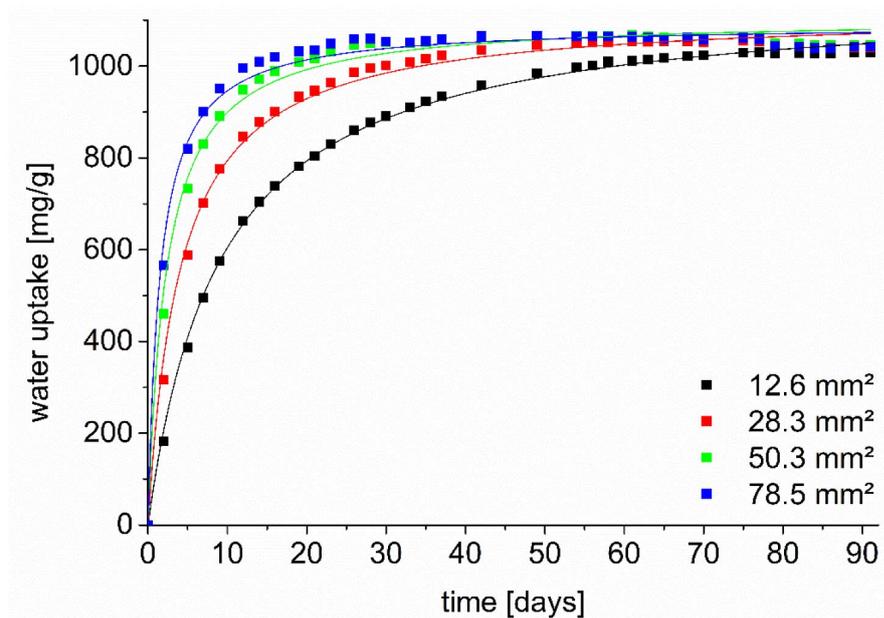


Figure S25: Pseudo second order absorption kinetics for the gravimetric measurements of [BMIm][OAc] at RH = 75.5 % using the samples with the same sample mass at different surface areas. The cubes represent the experimental data, the solid lines represent the data fit according to Eq. (1) in the main text. The correlated  $R^2$  is above 0.98 in all cases.

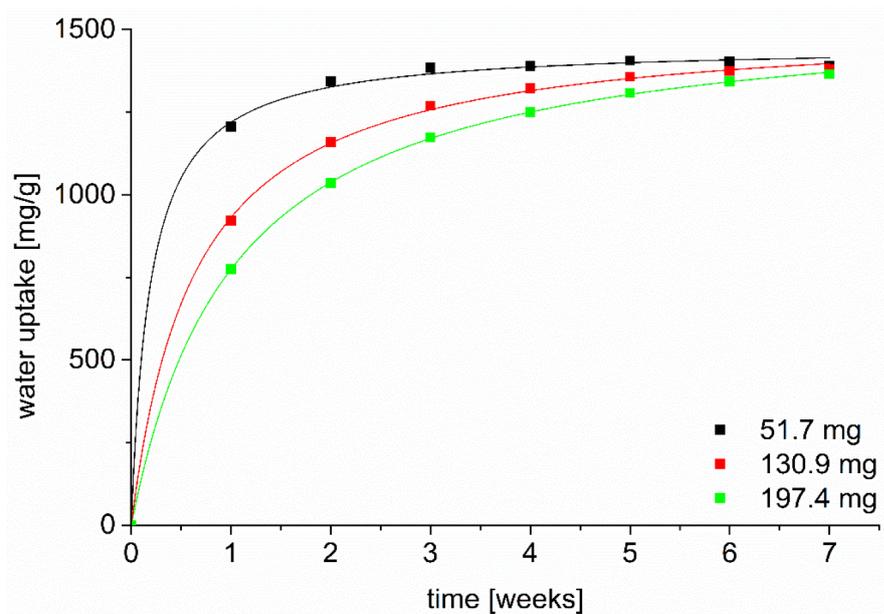


Figure S26: Gravimetric water sorption results for [EMIm][OAc] at RH = 75.5 % using different sample amounts in tubes with the same diameter. The filled symbols represent the experimental data, the lines are curve fits applying pseudo second order absorption kinetics. The correlated  $R^2$  is above 0.99 in all cases.

## 8. References

- [1] N. Merkel, M. Bücherl, M. Zimmermann, V. Wagner, K. Schaber, Operation of an absorption heat transformer using water/ionic liquid as working fluid, *Appl. Therm. Eng.* 131 (2018) 370–380, DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.11.147.
- [2] S. Hesse-Ertelt, T. Heinze, B. Kosan, K. Schwikal, F. Meister, Solvent Effects on the NMR Chemical Shifts of Imidazolium-Based Ionic Liquids and Cellulose Therein, *Macromol. Symp.* 294 (2010) 75–89, DOI: 10.1002/masy.201000009.

## 4 Beiträge an weiteren Veröffentlichungen als Koautor

In diesem Kapitel werden die Veröffentlichungen als Koautor vorgestellt. Die Koautorenschaft wurde dabei für diverse durchgeführte Messungen vergeben. Der Großteil davon behandelt die Aufnahme von Bildern mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) inklusive der Elementanalyse durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX). Weitere Koautorenschaften wurden für die Messung von Pulverröntgendiffraktogrammen vergeben, sowie einige für die Aufnahme von Stickstoff- oder Wasserdampfsorptionsisothermen und für die Porositätsmessung mit Quecksilberporosimetrie.

Die Veröffentlichungen werden in derselben Reihenfolge vorgestellt, wie sie in der Publikationsliste zu Beginn dieser Arbeit aufgelistet wurden. Dazu werden die Ergebnisse der Veröffentlichungen in einer Kurzzusammenfassung dargestellt, sowie die Eigenanteile an der Publikation erläutert.

---

### “Photocatalytic asymmetric epoxidation of *trans*-stilbene with manganese-porphyrin/graphene-oxide nanocomposite and molecular oxygen: axial ligand effect”

Elahe Ahadi, Hassan Hosseini-Monfared, [Alex Spieß](#), Christoph Janiak, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 3290-3302.

#### Kurzzusammenfassung:

Ein effizienter, durch sichtbares Licht angetriebener Mangan-Porphyrin-Photokatalysator wurde für die asymmetrische Epoxidierung durch molekularen Sauerstoff unter milden Bedingungen entwickelt. Ein Mn-Porphyrin-Komplex, der kovalent an Graphenoxid (GO) gebunden ist, wurde synthetisiert und charakterisiert, wobei die Chiralität durch enantiomerenreines L-Tartrat (Tart) induziert wird, das entweder als Gegenion oder als axialer Ligand wirkt. Der heterogene Photokatalysator GO-[Mn(T2PyP)(tart)](tart) zeigte eine ausgezeichnete Epoxidselektivität von 100 % für die enantioselektive Epoxidierung von *trans*-Stilben (ee 100 %) in Gegenwart von Imidazol unter Bestrahlung mit einer weißen LED-Lichtquelle. Ein Imidazolmolekül, das an das hochvalente Mangan-Oxo-Zwischenprodukt und das (Tartrat)-Gegenion wasserstoffgebunden ist, scheint für eine wesentliche Verbesserung der Enantioselektivität des Katalysators verantwortlich zu sein. Auch ein an das Metallzentrum koordiniertes Imidazolmolekül ist wahrscheinlich an der erhöhten katalytischen Aktivität beteiligt. Bei immobilisiertem Manganporphyrin als Photokatalysator wurden durch die einfache Zugabe von Imidazol als axialer Ligand und Wasserstoffbrückenbindungsdonator bei der *trans*-Stilbenepoxidation erhebliche Verbesserungen der Geschwindigkeit und Enantioselektivität erreicht. Am Ende der Reaktion konnte GO-[Mn(T2PyP)(tart)](tart) leicht

durch Filtration abgetrennt und ohne Verlust seiner Aktivität und Enantioselektivität für nachfolgende Läufe wiederverwendet werden, was zu einer Gesamtumsatzzahl (TON) von 3000 führte.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Aufnahme von REM-Bildern der Mn-Komplexe.
- Analyse der Elementzusammensetzung mittels EDX.

---

**“Tunable LiCl@UiO-66 composites for water sorption-based heat transformation applications”**

Yangyang Sun, Alex Spieß, Christian Jansen, Alexander Nuhnen, Serkan Gökpınar, Raphael Wiedey, Sebastian-Johannes Ernst, Christoph Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 13364-13375.

Kurzzusammenfassung:

Poröse Kompositmaterialien sind potenzielle Kandidaten für Anwendungen im Bereich der adsorptiven Wärmetransformation (AHT) auf Wasserbasis. Hier wurde ein festes Adsorptionsmittel LiCl@UiO-66 als "Kompositsalz in poröser Matrix" (CSPM) hergestellt, indem hygroskopisches Lithiumchlorid in eine mikroporöse metall-organische Gerüstverbindung (MOF) UiO-66 als Wirtsmatrix durch die Nassimprägnierungsmethode aufgenommen wurde. Bei unserer Nassimprägnierung haben wir die überschüssige Salzlösung nicht trocknen lassen, um Salzausfällungen auf der Matrixoberfläche zu verhindern. Dies führte zu einem echten Salz@MOF-Verbundwerkstoff ohne Zerfließen von LiCl und erhöhte die Wasseradsorptionskapazität von UiO-66 durch den Salzgehalt stark. Bei  $p/p_0 = 0,1$  zeigen die Wasserdampfsorptionsisothermen einen Hydratationszustand von LiCl innerhalb des MOF von  $\text{LiCl} \cdot 2\text{-}4\text{H}_2\text{O}$ , der viel höher ist als für reines LiCl mit  $0,5\text{H}_2\text{O}$ , was auf die Verteilung einer kleinen Partikelgröße innerhalb der Matrix zurückzuführen ist. LiCl@UiO-66 mit einem LiCl-Gehalt von 30 Gew.-% (LiCl@UiO-66\_30) hat eine drei- bis achtmal höhere Wasseraufnahme als reines UiO-66 (abhängig vom relativen Druck) und konnte eine volumetrische und gravimetrische Wasseraufnahme von über  $2,15 \text{ g g}^{-1}$  bei  $p/p_0 = 0,9$  erreichen, was die bisher bekannten Komposite auf UiO-66-Basis übertrifft. Zyklentests bestätigten die hydrothermale Stabilität der LiCl@UiO-66-Komposite. Die kinetische Auswertung der gravimetrischen Wasseraufnahme (bei 90 % relativer Luftfeuchtigkeit) über die Zeit ergab Ratenkoeffizienten von bis zu  $2,0(1) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , was langsamer ist als bei reinem UiO-66 ( $6,7(6) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ), aber schneller als bei Salz@Silikagel-Kompositen. Die Leistungszahl für den Wärmepumpmodus (bei  $T_{\text{des}}/T_{\text{ads}}/T_{\text{evap}}$  von 90/40/10 °C) von 1,64 für LiCl@UiO-66\_30

übertrifft die anderer MOFs, Salz@MOF oder Salz@Kieselgel-Komposite. Für thermische Batterieanwendungen beträgt die Wärmespeicherkapazität (CHS) für LiCl@UiO-66\_30 900 kJ kg<sup>-1</sup> (=0,25 kW h kg<sup>-1</sup>), womit der Wert des Department of Energy (DOE) von 2,5 kW h/35 kg mit nur 10 kg Material erreicht werden kann und CaCl<sub>2</sub>@UiO-66\_38 mit einem CHS-Wert von 367 kJ kg<sup>-1</sup> übertroffen wird.

#### Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Aufnahme von REM-Bildern der LiCl@UiO-66-Komposite.
- Analyse der Elementzusammensetzung und -verteilung mittels EDX & EDX-Mapping.
- Revision des Manuskripts.

---

#### **“Phytofabricated silver nanoparticles using *Vernonia conferta* aqueous leaves extract enhance wound healing in experimental rats”**

Moïse Henri Julien Nko’o, Philippe Belle Ebanda Kedi, Simone Veronique Fannang, Manfred Dimitri Kevin Yvon Kotto Modi, Vasily Gvilava, Alex Spieß, Agnes Antoinette Ntoumba, François Eya’ane Meva, Christoph Janiak, Nnanga Nga Emmanuel, Emmanuel Albert Mpondo Mpondo, *IJGHC 2020, 9, 578-591.*

#### Kurzzusammenfassung:

Das Interesse an der grünen Nanotechnologie wächst rapide, da es sich um einfache, erschwingliche, kostengünstige und umweltfreundliche Verfahren zur Herstellung von Nanomaterialien für biomedizinische Anwendungen handelt. Es wurde berichtet, dass Nanopartikel auf pflanzlicher Basis im Vergleich zu ihren Gegenstücken aus medizinischen Extrakten verbesserte biologische Wirkungen aufweisen. In der vorliegenden Studie wird die wundheilende Wirkung eines Rohextrakts (AEVC) und von Silbernanopartikeln (AgNPs-VC) untersucht, die aus den Blättern von *Vernonia conferta* synthetisiert wurden. Die Rohextraktion wurde mit destilliertem Wasser durchgeführt, während die AgNPs-VC durch Mischen des Pflanzenextrakts mit Silbernitratlösung (10:50 v/v) gewonnen wurden. Die synthetisierten AgNPs-VC wurden mittels UV-Vis-Spektroskopie (UV-Vis), Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR), Pulver-Röntgenbeugung (PXRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) charakterisiert. Die AEVC und AgNPs-VC wurden als 5 %-ige (v/v) Lösung bzw. Suspension hergestellt und anhand eines Exzisionswundenmodells bei Ratten auf ihre Wundheilungsaktivität hin untersucht. Die wechselnde Farbe der Reaktionsmischung und das UV-Vis-Absorptionsspektrum bestätigten die Bildung von AgNPs-VC und zeigten einen charakteristischen Peak bei 465 nm. Das Spektrum der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) zeigte, dass die Partikel an der

Grenzfläche mit organischen Stoffen beschichtet waren, und das Röntgenbeugungsmuster zeigte, dass es sich um Nanokristallite aus reinem Silber mit einem mittleren Durchmesser von 16,25 nm handelte. Hochaggregierte kugelförmige/quaderförmige Silberkörner wurden mit REM dargestellt. Die EDX-Analyse zeigt, dass die Partikel aus Silber als Hauptelement bestehen. Sowohl die AEVC- als auch die AgNPs-VC-Rezepturen erhöhten signifikant ( $P < 0,01$ ) die Wundkontraktionsrate und verkürzten die Epithelisierungszeit im Vergleich zur Kontrollgruppe. Die Wundheilungsaktivität der AgNPs-VC-Behandlung war größer als die von AEVC und dem als Standard verwendeten Trolamin. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass die durch *Vernonia conferta* vermittelten Silbernanopartikel die Wundheilungseigenschaften der Pflanze verbesserten. Somit können die potenziellen Vorteile der Phytopharmakologie und der Nanopharmakologie kombiniert werden, um einen neuen Bereich der Arzneimittelerforschung zu erschließen.

#### Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Messung der PXRDs zur Identifizierung der Silber-Nanopartikel.
- Bestimmung der mittleren Kristallitgröße mit dem Scherrer-Verfahren.
- Revision des Manuskripts.

---

#### **“Cucurbituril-Encapsulating Metal–Organic Framework via Mechanochemistry: Adsorbents with Enhanced Performance”**

Dr. Jun Liang, Vasily Gvilava, Christian Jansen, Secil Öztürk, Alex Spieß, Dr. Jingxiang Lin, Dr. Shanghua Xing, Yangyang Sun, Dr. Hao Wang, Prof. Dr. Christoph Janiak, *Angew. Chem Int. Ed.* **2021**, *60*, 15365-15370.

#### Kurzzusammenfassung:

Es werden die ersten Beispiele für monolithische kristalline Wirt-Gast-Hybridmaterialien beschrieben. Durch die Reaktion von 1,3,5-Benzoltricarbonsäure ( $H_3BTC$ ) und  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$  in Gegenwart von Decamethylcucurbit[5]uril-Ammoniumchlorid ( $MC5 \cdot 2 NH_4Cl \cdot 4 H_2O$ ) entstehen direkt  $MC5@MIL-100(Fe)$ -Hybrid-Monolithe mit hierarchischen Mikro-, Meso- und Makroporen. Diese “Flasche-um-Schiff”-Synthese und die Ein-Topf-Formgebung werden insbesondere durch ein neu entdecktes, mechanochemisch gebildetes  $Fe-MC5$ -Fließgel erleichtert. Das entworfene  $MC5@MIL-100(Fe)$ -Hybridmaterial mit  $MC5$  als aktive Domänen hat eine verbesserte  $CH_4$ - und Blei(II)-Aufnahmeleistung und eine selektive Aufnahme von Blei(II)-Kationen bei niedrigen Konzentrationen. Dies zeigt, dass Wirt-Gast-Hybridmaterialien synergetische Eigenschaften aufweisen können, die Materialien auf Basis von Einzelkomponenten übertreffen.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Bestimmung der Meso- und Makroporen der Komposite mit Quecksilberporosimetrie.
  - Revision des Manuskripts.
  - Übersetzung des Manuskripts für die deutsche Ausgabe.
- 

**“Covalent triazine framework CTF-fluorene as porous filler material in mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation”**

Stefanie Bügel, Alex Spieß, Christoph Janiak, *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, 316, 110941.

Kurzzusammenfassung:

Das poröse und hochstabile Füllstoffmaterial CTF-Fluoren wurde mit 8, 16 und 24 Gew.-% in die Polymermatrizes Polysulfon (PSF) und Matrimid® eingearbeitet. Die resultierenden Gemischtmatrixmembranen (MMMs) wurden mittels binärer CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Mischgasmessungen untersucht. Mit steigendem Füllstoffgehalt in den MMMs wurden die CO<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Durchlässigkeiten erhöht, ohne dass die CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Selektivität abnahm. Alle Membransysteme wurden mit theoretischen Permeabilitätsmodellen verglichen, wobei die beste Übereinstimmung mit dem Maxwell-Modell gefunden werden konnte. Darüber hinaus bestätigen Berechnungen des fraktionierten freien Volumens (FFV) den Beitrag der Füllstoffporosität zur Verbesserung der Membranpermeabilität.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Aufnahme von REM-Bildern des Querschnitts der Membranen.
  - Revision des Manuskripts.
- 

**“A Highly-Efficient Oxygen Evolution Electrocatalyst Derived from a Metal-Organic Framework and Ketjenblack Carbon Material”**

Seçil Öztürk, Dr. Gun-hee Moon, Alex Spieß, Eko Budiyanto, Dr. Stefan Roitsch, Dr. Harun Tüysüz, Prof. Dr. Christoph Janiak, *ChemPlusChem* **2021**, 86, 1106-1115.

Kurzzusammenfassung:

Das Komposit aus der metall-organischen Gerüstverbindung (MOF) Ni(Fe)-MOF-74 und dem hochleitfähigen Kohlenstoffmaterial Ketjenblack (KB) konnte durch die *in situ* MOF-Synthese in einer einstufigen solvothermalen Reaktion leicht hergestellt werden. Das Kompositmaterial

zeichnet sich durch eine bemerkenswerte elektrochemische Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) aus, wobei das Überpotential bei 10 mA/cm<sup>2</sup> und die Stromdichte bei 1,7 VRHE mit 0,274 VRHE bzw. 650 mA/cm<sup>2</sup> in 1 mol/L KOH gemessen wurden. Insbesondere die Aktivierung von Nickel-Eisen-Clustern aus dem MOF unter einer anodischen Vorspannung steigert die OER-Leistung stetig. Obwohl Ni(Fe)-MOF-74 während der elektrochemischen Messungen eine gewisse strukturelle Veränderung erfährt, zeigt das stabilisierte und optimierte Verbundmaterial eine hervorragende OER-Leistung. Diese einfache Strategie zur Entwicklung hocheffizienter Elektrokatalysatoren unter Verwendung leicht verfügbarer Ausgangsstoffe und Kohlenstoffmaterialien wird die Verwendung verschiedener metallorganischer Komplexe bei der Herstellung von Elektroden mit hoher Energieumwandlungseffizienz fördern.

#### Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Aufnahme von REM-Bildern der MOF-KB-Komposite.
- Bestimmung der Verhältnisse von Ni und Fe mit EDX.
- Durchführung von EDX-Mapping.
- Revision des Manuskripts.

---

#### **“Improving porosity and water uptake of aluminum metal-organic frameworks (Al-MOFs) as graphite oxide (GO) composites”**

Ülkü Kökçam-Demir, Niels Tannert, Marco Bengsch, [Alex Spieß](#), Carsten Schlüsener, Sandra Nießing, Christoph Janiak, *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, 326, 111352.

#### Kurzzusammenfassung:

Komposite aus den metall-organischen Aluminiumgerüsten (Al-MOFs) MIL-100(Al) und CAU-10-H und Graphitoxid (GO) wurden (durch *in situ* MOF-Bildung) mit vier verschiedenen GO-Beladungen (von 2 bis 16 Gew.-%) für eine verbesserte Porosität und Wasseraufnahmekapazität synthetisiert. Diese Kompositmaterialien MIL-100(Al)-GO und CAU-10-H-GO wurden mittels Pulverröntgendiffraktometrie untersucht, um die Beibehaltung der Kristallinität zu zeigen, und mittels Rasterelektronenmikroskopie, um die Beibehaltung der Morphologie zu zeigen. Stickstoff- und Wasser-Sorptionsisothermen deuten darauf hin, dass kein Verlust an massegewichteter Oberfläche, Porosität und Aufnahmekapazität vorliegt. Im Falle der MIL-100(Al)-GO-Verbundwerkstoffe zeigen die BET-Oberflächen und Porositäten aus den Daten der Stickstoffsorption sogar eine Zunahme der Oberfläche um 8-12 % bei einer Erhöhung des GO-Gehalts von 2 auf 9 Gew.-% und eine Zunahme des Gesamtporenvolumens um 7-10 % bei einer GO-Beladung von 9 auf 2 Gew.-% im Vergleich zum reinen MIL-100(Al).

Bei den Kompositen mit 2 und 5 Gew.-% CAU-10-H-GO wurde eine Zunahme des Gesamtporenvolumens um 4 % bzw. 7 % beobachtet. Die Wasseraufnahme in den MIL-100(Al)-GO-Verbundwerkstoffen stieg um 23 % gegenüber dem reinen MIL-100(Al) mit nur 2 Gew.-% GO, sank aber wieder auf einen geringen Anstieg von 7 % bei höheren GO-Anteilen bis zu 16 Gew.-%. Im Gegensatz dazu steigt die Wasseraufnahme in den CAU-10-H-GO-Kompositen mit 2-8 Gew.-% GO nur geringfügig um 4-6 %. Insbesondere die MIL-100(Al)-GO-Komposite zeigten einen Anstieg der Porosität und der Wasseraufnahme aufgrund des synergistischen Effekts der Wechselwirkung von MOF und GO mit der Bildung einer zusätzlichen Grenzfläche mit Oberfläche und Hohlraumvolumen. Darüber hinaus wurde eine hydrophile Verschiebung der Wasseraufnahme zu einem niedrigeren relativen Druck  $p/p_0^{-1}$  in den Kompositen mit 2, 5, 8 und 15 Gew.-% CAU-10-H-GO beobachtet. Die MOF-GO-Verbundwerkstoffe zeigten nach fünf Wasserad- und -desorptionszyklen im Wesentlichen unveränderte Wasseradsorptionsdaten sowie eine Beibehaltung der Kristallinität, Morphologie und Porosität, wie durch Pulverröntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie bzw. eine Analyse der Stickstoffsorptionsisotherme nachgewiesen wurde.

#### Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Aufnahme der REM-Bilder der MOF-GO-Kompositmaterialien.
- Revision des Manuskripts.

---

#### **“Cucurbit[6]uril@MIL-101-Cl: loading polar porous cages in mesoporous stable host for enhanced SO<sub>2</sub> adsorption at low pressures”**

Yangyang Sun, Jun Liang, Philipp Brandt, [Alex Spieß](#), Secil Öztürk, Christoph Janiak, *Nanoscale* **2021**, 13, 15952-15962.

#### Kurzzusammenfassung:

Das robuste Cucurbituril-MOF-Komposit CB6@MIL-101-Cl wurde durch eine Nassimprägnierungsmethode und einen begleitenden OH-zu-Cl-Ligandenaustausch synthetisiert {CB6 = Cucurbit[6]uril, 31 Gew.-% Gehalt im Komposit, MIL-101-Cl = [Cr<sub>3</sub>(O)Cl(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>], BDC = Benzol-1,4-dicarboxylat}. MIL-101-Cl wurde postsynthetisch aus fluorfreiem Standard-MIL-101 gebildet, wobei die Cr-OH-Liganden während der Behandlung mit HCl durch Cl ersetzt wurden. CB6@MIL-101-Cl kombiniert die starke SO<sub>2</sub>-Affinität der starren CB6-Makrozyklen mit der hohen SO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität von MIL-101 und zeigt eine hohe SO<sub>2</sub>-Aufnahme von 438 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (19,5 mmol g<sup>-1</sup>) bei 1 bar und 293 K (380 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, 17,0 mmol g<sup>-1</sup> bei 1 bar und 298 K). Die aufgenommene SO<sub>2</sub>-Menge beträgt 2,2 mmol g<sup>-1</sup> für CB6@MIL-101-Cl bei 0,01 bar und 293 K (2,0 mmol g<sup>-1</sup> bei 298 K) und ist damit

dreimal höher als die des Ausgangsmaterials MIL-101 ( $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$ ) unter den gleichen Bedingungen. Die  $\text{SO}_2$ -Adsorptionenthalpien von MIL-101 und  $\text{CB6@MIL-101-Cl}$  liegen bei  $-35 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $-50 \text{ kJ mol}^{-1}$ , was den Einfluss der eingebauten CB6-Makrozyklen widerspiegelt, die eine höhere Affinität gegenüber  $\text{SO}_2$  aufweisen. Die FT-IR-Spektroskopie bestätigt die Wechselwirkungen des  $\text{SO}_2$  mit den Cucurbit[6]uril-Anteilen des Komposits  $\text{CB6@MIL-101-Cl}$  und die Bindung des  $\text{SO}_2$  für einige Minuten an Luft. Vergleichsexperimente haben gezeigt, dass MIL-101 nach trockener  $\text{SO}_2$ -Adsorption an Kristallinität und Porosität verliert, während  $\text{CB6@MIL-101-Cl}$  seine Kristallinität und Porosität sowohl bei trockener als auch bei feuchter  $\text{SO}_2$ -Belastung nahezu vollständig beibehält. Somit kann  $\text{CB6@MIL-101-Cl}$  ein attraktives Adsorptionsmittel für die Abtrennung von  $\text{SO}_2$  sein, da es eine ausgezeichnete Recycling-Stabilität, eine hohe Kapazität und eine starke Affinität zu  $\text{SO}_2$  bei niedrigem Druck aufweist.

#### Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Aufnahme von REM-Bildern der Ausgangsstoffe und der Komposite  $\text{CB6@MIL-101}$ .
- Bestimmung der Elementzusammensetzung mit Hilfe von EDX-Analyse.
- Revision des Manuskripts.

---

#### **“Biphenyl-Based Covalent Triazine Framework/Matrimid® Mixed-Matrix Membranes for $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ Separation”**

Stefanie Bügel, Quang-Dien Hoang, [Alex Spieß](#), Yangyang Sun, Shanghua Xing, Christoph Janiak, *Membranes* **2021**, *11*, 795.

#### Kurzzusammenfassung:

Verfahren wie die Biogasaufbereitung und die Aminwäsche von Erdgas machen die  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -Trennung zu einem umweltrelevanten und aktuellen Thema. Eine Möglichkeit, dieses Trennungsproblem zu überwinden, ist der Einsatz von Membranen. Eine Steigerung der Trenneffizienz kann durch den Einsatz von Gemischtmatrixmembranen (MMMs) erreicht werden, bei denen Füllstoffe in Polymermatrizen eingebracht werden. In dieser Arbeit berichten wir über das kovalente Triazin-Gerüst CTF-Biphenyl als Füllstoff in einer Matrix aus dem glasartigen Polyimid Matrimid®. MMMs mit 8, 16 und 24 Gew.-% des Füllstoffs werden für Messungen zur  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -Mischgastrennung eingesetzt. Mit einer CTF-Biphenyl-Beladung von nur 16 Gew.-% wird die  $\text{CO}_2$ -Permeabilität im Vergleich zur reinen Polymermembran mehr als verdoppelt, wobei die hohe  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -Selektivität von Matrimid® erhalten bleibt.

#### Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Aufnahme von REM-Bildern des Querschnitts der Membranen und der Ausgangsmaterialien.
  - Revision des Manuskripts.
- 

#### **“Enhanced Performance of Hydrogen Peroxide Modified Pozzolan-Based Geopolymer for Abatement of Methylene Blue from Aqueous Medium”**

Dzoujo T. Hermann, Sylvain Tome, Victor O. Shikuku, Jean B. Tchuigwa, Alex Spieß, Christoph Janiak, Marie Annie Etoh, David Daniel Joh Dina, *Silicon* **2022**, *14*, 5191-5206.

#### Kurzzusammenfassung:

Öko-Adsorbentien auf Puzzolanbasis wurden durch Geopolymerisation mit Zusatz von Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) in den Massenverhältnissen 0 % (GP0) und 1 % (GP1) synthetisiert und die Produkte zur Sorption des kationischen Farbstoffs Methylenblau (MB) aus Wasser verwendet. Die chemische Zusammensetzung, die textuellen Eigenschaften, die mineralische Zusammensetzung, die funktionellen Oberflächengruppen sowie die Morphologie und die innere Struktur dieser Proben wurden durch Röntgenfluoreszenz, Stickstoffadsorption nach der BET-Methode (Brunauer-Emmet-Teller), Röntgenbeugung, Fourier-Transformierte-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) bzw. Rasterelektronenmikroskopie (REM) bestimmt. Die Auswirkungen der Kontaktzeit, der anfänglichen Farbstoffkonzentration, der Adsorptionsmitteldosierung, des pH-Werts und der Temperatur wurden untersucht und werden hier beschrieben. Durch die Zugabe von 1 %  $H_2O_2$  erhöhte sich die spezifische Oberfläche von 4,344 auf 5,610  $m^2/g$ , was einer Vergrößerung der Oberfläche um 29 % entspricht. Dies führte zu einem Anstieg der MB-Adsorptionskapazität um 15 Größenordnungen von 24,4 auf 366,2  $mg/g$  für GP0 bzw. GP1. Die Adsorptionsraten von Methylenblau an den beiden Geopolymeren wurden am besten durch das kinetische Modell pseudo-zweiter Ordnung beschrieben. Die Adsorptionsgleichgewichtsdaten wurden am besten durch die Isothermenmodelle nach Sips und Freundlich für GP0 bzw. GP1 beschrieben. Thermodynamisch wurde festgestellt, dass die Adsorption von Methylenblau an GP0 und GP1 ein physikalischer und endothermer Prozess ist. Die Ergebnisse zeigen, dass die Einarbeitung einer geringen Menge Wasserstoffperoxid in Geopolymere auf Puzzolanbasis deren Adsorptionskapazität für den Farbstoff Methylenblau bei gleichzeitiger Beibehaltung der Oberflächenchemie beträchtlich erhöht.

#### Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Charakterisierung der Geopolymere mit PXRD und Identifikation möglicher mineralischer Bestandteile.
  - Bestimmung der BET-Oberfläche mit Stickstoffsorptionsmessungen.
  - Aufnahme von REM-Bildern.
  - Bestimmung der Zusammensetzung mittels EDX-Spektroskopie.
- 

#### **“Synthesis of tin nanoparticles on Ketjen Black in ionic liquid and water for the hydrogen evolution reaction”**

Lars Rademacher, Thi Hai Yen Beglau, Özgür Karakas, Alex Spieß, Dennis Woschko, Tobias Heinen, Juri Barthel, Christoph Janiak, *Electrochem. Commun.* **2022**, 136, 107243.

#### Kurzzusammenfassung:

Zinn-Nanopartikel (Sn-NPs), die in Ketjenblack (KB) eingebettet sind, wurden aus wasserfreiem Zinn(II)-chlorid durch Reduktion mit Natriumborhydrid in Gegenwart verschiedener ionischer Flüssigkeiten (ILs) auf Imidazoliumbasis oder Wasser synthetisiert und für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) bei der elektrokatalytischen Wasserspaltung getestet. Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie zeigten die Bildung von gut verteilten Sn-NPs auf KB mit durchschnittlichen Größen von  $49 \pm 25$  bis  $96 \pm 49$  nm je nach IL oder Wasser. Die Porosität wurde durch Stickstoffsorptionsmessungen untersucht, die auf die Erhaltung der mesoporösen Struktur von KB mit BET-Oberflächen im Bereich von  $276$  bis  $568$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und Gesamtporenvolumina von  $0,38$  bis  $0,75$  cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> hinwiesen. Der Metallgehalt der Sn/KB-Verbundwerkstoffe wurde durch thermogravimetrische Analyse bestimmt und lag zwischen 31 und 46 Gew.-%. Sn/KB, das in HCl/H<sub>2</sub>O synthetisiert wurde, zeigte eine bessere Leistung gegenüber HER mit einem Überpotential von 136 mV im Vergleich zum Überpotential der anderen Proben, die in IL synthetisiert wurden und zwischen 205 und 319 mV lagen. Die Tafel-Analyse ergab eine Steigung von 120 mV dez<sup>-1</sup> und einen niedrigen Ladungstransferwiderstand, was die gute Leistung von Sn/KB, das in HCl/H<sub>2</sub>O synthetisiert wurde, bestätigt. Nach dem Stabilitätstest zeigte die in IL [HO-EMIm][BF<sub>4</sub>] synthetisierte Probe eine bessere Leistung mit einer Überspannung von 166 mV.

#### Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Aufnahme von REM-Bildern der Sn/KB-Komposite.
- Bestimmung der Verteilung von Zinn durch EDX-Mapping.
- Revision des Manuskripts.

---

## “Nickel-Based Metal-Organic Frameworks as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction (OER)”

Linda Sondermann, Wulv Jiang, Meital Shviro, [Alex Spieß](#), Dennis Woschko, Lars Rademacher, Christoph Janiak, *Molecules* **2022**, 27, 1241.

### Kurzzusammenfassung:

Die Erforschung von kostengünstigen Elektrokatalysatoren mit hoher Leistung für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) ist äußerst wünschenswert und bleibt eine große Herausforderung. Das Komposit aus der metall-organischen Gerüstverbindung (MOF) Ni<sub>10</sub>Co-BTC (BTC = 1,3,5-Benzoltricarboxylat) und dem hochleitfähigen Kohlenstoffmaterial Ketjenblack (KB) konnte leicht aus der MOF-Synthese in Gegenwart von KB in einer einstufigen solvothermalen Reaktion gewonnen werden. Das Komposit und das ursprüngliche MOF schneiden unter den gleichen Bedingungen für die OER besser ab als kommerziell erhältliche Ni/NiO-Nanopartikel. Die Aktivierung der Nickel-Kobalt-Cluster aus dem MOF kann unter dem angelegten anodischen Potenzial beobachtet werden, was die OER-Leistung stetig steigert. Ni<sub>10</sub>Co-BTC und Ni<sub>10</sub>Co-BTC/KB werden als Opfermittel verwendet und erfahren während der elektrochemischen Messungen strukturelle Veränderungen, wobei die stabilisierten Materialien gute OER-Leistungen zeigen.

### Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Aufnahme von REM-Bildern der Katalysatoren.
- Bestimmung des Verhältnisses von Ni und Co durch EDX.
- Bestimmung der Verteilung von Ni und Co durch EDX-Mapping.
- Revision des Manuskripts.

---

## “Metal-organic framework structures of fused hexagonal motifs with cuprophilic interactions of a triangular Cu(I)<sub>3</sub>(pyrazolate-benzoate) metallo-linker”

Saskia Menzel, Tobias Heinen, Ishtvan Boldog, Thi Hai Yen Beglau, Shanghua Xing, [Alex Spieß](#), Dennis Woschko, Christoph Janiak, *CrystEngComm* **2022**, 24, 3675-3691.

### Kurzzusammenfassung:

Die Reaktion des N,O-heteroditopischen bifunktionellen Liganden 4-(3,5-Dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)benzoesäure (H<sub>2</sub>mpba) mit Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O und Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O oder Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in N,N-Dimethylformamid (DMF) führt zur gleichzeitigen Bildung von drei

bimetallischen metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs) mit offenen Strukturen,  $[\text{Me}_2\text{NH}_2][\text{Zn}_4\{\text{Cu}^{\text{I}}_3(\text{mpba})_3\}_3(\text{Me}_2\text{NH})-(\text{DMF})_2]$  (**1**),  $[\text{Zn}_6\{\text{Cu}^{\text{I}}_3(\text{mpba})_3\}_4(\text{DMF})_5]$  (**2**) und  $[\text{Zn}_3\{\text{Cu}^{\text{I}}_3(\text{mpba})_3\}_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})][\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})\{\text{Cu}^{\text{I}}_3(\text{mpba})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (**3**). Die Verbindungen **1** und **3** sind unter bestimmten Bedingungen in phasenreiner Form isolierbar. Die HSAB-Hart-/Weichmetall-Liganden-Selektivität ( $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-N}$  und  $\text{Zn}\text{-O}$ ) ermöglicht die saubere Realisierung des Strukturaufbaus auf der Basis der trigonal-planaren 3-c-Struktureinheit  $\{\text{Cu}^{\text{I}}_3(\text{pz})_3\}$  ( $\text{pz}$  = Pyrazolat) und verschiedener 4-6-c  $\{\text{Zn}_x(\text{O})_y(\text{COO})_z\}$  ( $x = 2\text{-}4$ ,  $y = 0\text{-}1$ ,  $z = 4\text{-}6$ ) Sekundärbausteine. Die *in situ* gebildeten weicheren  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Atome koordinieren mit den weicheren Pyrazolat-Stickstoffdonoratomen des Pyrazolat-Carboxylat-Liganden, wobei die Carboxylatgruppen zur Verknüpfung mit den Zn-Atomen übrigbleiben. Der dreieckige und dreikernige  $\{\text{Cu}^{\text{I}}_3(\text{mpba})_3\}_3$ -Metallzyklus fungiert als Tricarboxylat-Linker zwischen den  $\text{Zn}_x$ -Knoten und kann als eine erweiterte Version des Benzol-1,3,5-tricarboxylat-Linkers betrachtet werden. In allen Strukturen ist der  $\{\text{Cu}^{\text{I}}_3(\text{pz})_3\}$ -Anteil durch cuprophile Wechselwirkungen in unendlichen Säulen gestapelt, was auf die anfängliche Bildung des  $\text{Cu}_3(\text{mpba})$ -Metalloliganden schließen lässt. Die Zn-Cluster mit variabler Geometrie, die schaufelradförmig, pyramidenförmig und trigonal-prismatisch sind, passen sich an die gestapelte Ausrichtung der Carboxylatgruppen der  $\{\text{Cu}^{\text{I}}_3(\text{mpba})_3\}_3$ -Metallzyklen an. Infolgedessen könnten die gebildeten Strukturen als von gestapelten hexagonalen wabenförmigen **hcb**-Netzen abgeleitet betrachtet werden, und zwar durch "Verschmelzung" von abwechselnd gestapelten Knotenpunkten. Die resultierenden Netze behalten die geometrische Ähnlichkeit mit dem **hcb**-Netz, wenn man sie entlang der Normalenrichtung zum Stapel betrachtet, und die einzelnen Topologien stellen offene Strukturen dar. Die Nebenphase **2** besteht aus 2D-Schichten mit einem "doppelsträngigen" **hcb**-Netz,  $\{4^3\}_2\{4^3\cdot 6^{12}\}$ . **1** besteht aus einer parallelen Polyverkettung,  $2\text{D} + 2\text{D} \rightarrow 3\text{D}$ , von Dreifachschichten mit einem Punktsymbol von  $\{4\cdot 6^2\}_2\{4^2\cdot 6^6\cdot 8^2\}\{6^3\}\{6^5\cdot 8\}$ , während **3** ein Paar interpenetrierter  $3\text{D} + 3\text{D}$   $\{4\cdot 6\cdot 8\}\{4^2\cdot 6^5\cdot 8^5\cdot 10^3\}$  Netze als seltenen Fall von Hetero-Interpenetration aufweist. Das binodale Netz in **3** ist ein seltenes **sqc**-3,6-Fdd2-2-Typ **sqc**-Subnetz und das erste Beispiel in einem MOF. Trotz der Interpenetration behält **3** eine beträchtliche Porosität und konnte aktiviert werden, um eine permanente Porosität zu demonstrieren, wodurch es als MOF mit einer Ar-basierten BET-Oberfläche von  $762\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  (87 K) und einer  $\text{CO}_2$ -Adsorptionskapazität bei 1 bar von  $78\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  (273 K) und  $46\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  (293 K) klassifiziert werden kann. Die Ähnlichkeiten in der Strukturorganisation von **1-3**, die durch cuprophile Wechselwirkungen bedingt sind, könnten eine allgemeine Bedeutung für lineare heteroditopische Liganden analog zu  $\text{H}_2\text{mpba}$  haben, die einen "fused-**hcb**"-Designansatz für offene Strukturen bieten.

#### Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Aufnahme von REM-Bildern der Verbindungen.
- Bestimmung des Zn/Cu-Verhältnisses über EDX.
- Bestimmung der Verteilung von Cu und Zn mittels EDX-Mapping.
- Revision des Manuskripts.

---

#### **“Engineering and structural properties of compressed earth blocks (CEB) stabilized with a calcined clay-based alkali-activated binder”**

Eguekeng Idriss, Sylvain Tome, Tchouateu Kamwa Rolande Aurelie, Achile Nana, Juvenal G. Deutou Nemaleu, Chongouang Judicaël, Alex Spieß, Markus N. A. Fetzer, Christoph Janiak, Marie-Annie Etoh, *Innov. Infrastruct. Solut.* **2022**, 7, 157.

#### Kurzzusammenfassung:

Die chemische Stabilisierung von gepressten Erdziegel (CEB) mit geopolymeren Bindemitteln scheint heutzutage eine ökologische und effiziente Technik zur Herstellung von beständigen Lehmziegeln zu sein. Ziel dieser Arbeit ist es, die Machbarkeit der Stabilisierung von Lehmbausteinen mit kalziniertem Kaolinit als alkaliaktiviertem Bindemittel zu untersuchen. Das alkalisch aktivierte Bindemittel wurde aus einer Mischung von kalziniertem Kaolinit, Natriumhydroxid (8 M) und Natriumsilikatlösungen synthetisiert. Die Hauptmatrix der CEB bildete lehmhaltiger Boden, der durch Sand ergänzt wurde. Die mit 5, 10, 15 und 20 % Geopolymer stabilisierten gepressten Erdziegel wurden bei 25 und 70 °C hergestellt. Nach einer Aushärtungszeit von 14 und 28 Tagen wurden die Ziegel durch Schüttdichte, Trocken- und Nassdruckfestigkeit und Biegefestigkeit, mineralogische Analyse mittels Röntgenbeugung und Strukturanalyse mittels Fourier-Transfer-Infrarot (FTIR) charakterisiert. Die Biegefestigkeitswerte steigen mit der Zugabe des Stabilisators von 0,3 auf 3,0 MPa bzw. von 1,2 auf 3,6 MPa bei 25 °C bzw. 70 °C. Die Druckfestigkeitswerte steigen ebenfalls mit dem Zusatz des Stabilisators von 5,6 auf 18,1 MPa und 7,7 auf 20,0 MPa bei 25 °C bzw. 70 °C. In feuchter Umgebung beträgt der Verlust an Festigkeit der CEBs im Vergleich zu den in trockener Umgebung erzielten Werten etwa 55 %. Das alkalische Bindemittel auf Basis von kalziniertem Ton erweist sich somit als eine energieeffiziente und nachhaltige Lösung für die Stabilisierung von CEBs. Die CEBs mit 15 und 20 % Stabilisator zeigen interessante technische Eigenschaften für die Entwicklung von Bauziegeln, die in Gebieten mit starker Witterung eingesetzt werden können, und die anderen Ziegel als tragende Mauersteine.

#### Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Aufnahme von PXRDs der CEBs.
  - Identifizierung mineralischer Bestandteile mittels PXRD.
  - Revision des Manuskripts.
- 

#### **“Stabilization of compressed earth blocks (CEB) by pozzolana based phosphate geopolymer binder: Physico-mechanical and microstructural investigations”**

Rolande Aurelie Tchouateu Kamwa, Sylvain Tome, Judicael Chongouang, Idriss Eguekeng, Alex Spieß, Markus N.A. Fetzer, Kamseu Elie, Christoph Janiak, Marie-Annie Etoh, *Cleaner Materials* **2022**, 4, 100062.

#### Kurzzusammenfassung:

In dieser Arbeit wird das Poly(phospho-ferro-siloxo)-Bindemittel, das aus der Phosphorsäureaktivierung von Puzzolan (PZ) resultiert, als verträglicher Stabilisator für gepresste Erdziegel (CEBs) vorgeschlagen. Unterschiedliche Anteile von Puzzolan wurden in den Lehmboden eingearbeitet (5, 10, 15 und 20 Gew.-%). Die CEBs wurden bei 25 °C und bei 70 °C ausgehärtet. Zur Charakterisierung der 28 Tage gealterten CEBs wurden Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD), Fourier-Transformierte-Infrarot-Spektroskopie (FTIR), Wasseraufnahme sowie mechanische Festigkeitsprüfungen durchgeführt. Die Druckfestigkeit der CEBs variiert von 9,2 bis 20,6 MPa und 10,2 bis 42,8 MPa bei 25 °C bzw. 70 °C. Die Wasseraufnahme liegt zwischen 6 und 11 % bei 25 °C und zwischen 8 und 12 % bei 70 °C. Diese Ergebnisse weisen auf die Möglichkeit hin, Phosphatgeopolymerbindemittel auf Puzzolanbasis als wirksame Stabilisatoren für die Entwicklung von strukturellen und funktionellen CEBs zu verwenden. Phosphatgeopolymerbindemittel auf Puzzolanbasis scheinen eine energieeffiziente und nachhaltige Lösung für die Stabilisierung von CEBs zu sein.

#### Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Aufnahme von PXRDs der CEBs.
- Identifizierung mineralischer Bestandteile mittels PXRD.
- Revision des Manuskripts.

---

**“Antimicrobial Properties of *Strychnos phaeotricha* (Loganiaceae) Liana Bark Secondary Metabolites at the Interface of Nanosilver Particles and Nanoencapsulation by Chitosan Transport Vehicles”**

Armel Florian Tchangou Njiemou, Awawou Paboudam Gbambie, Simone Veronique Fannang, Antoine Vayarai Manaoda, Vasily Gvilava, Alex Spieß, Gildas Fonye Nyuyfoni, Nelie Alida Mepoubong Kegne, Agnes Antoinette Ntoumba, Philippe Belle Ebanda Kedi, Bertin Sone Enone, Francis Ngolsou, Jean Yves Sikapi Fouda, Joel Olivier Avom Mbeng, Mesode Nnange Akweh, Armelle Michelle Houatchaing Kouemegne, Daniel Aurelien Yana, Geordamie Chimi, Alex Vincent Somba, Vandi Deli, Emmanuel Nnanga Nga, Francois Eya’ane Meva, Christoph Janiak, *J. Nanomater.* **2022**, 2022, 3491267.

Kurzzusammenfassung:

In dieser Studie wurde *Strychnos phaeotricha* Lianenrindenextrakt als Metabolitenbehälter sowohl auf der Oberfläche von metallischem Nanosilber als auch verkapselt durch ein Chitosanpolymer verwendet. Der Pflanzenextrakt war in der Lage,  $Ag^+$  effizient zu  $Ag^0$  zu reduzieren, und die Verkapselungsrate wurde bestimmt. Die synthetisierten Nanoderivate wurden mit Hilfe der UV-Vis-Spektrophotometrie (UV-Vis), der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR), der Pulver-Röntgenbeugung (PXRD), der Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) charakterisiert. Diese Methoden ermöglichten die Bestimmung der Korngröße, der Elementzuordnung, der Form und des Vorhandenseins von Sekundärmetaboliten an der Grenzfläche des Silbers. Die antimikrobiellen Eigenschaften und das Profil der akuten oralen Toxizität der erzeugten Nano-Derivate wurden bewertet. Insgesamt zeigen die Ergebnisse Plasmonenresonanzbanden im Bereich von 380-550 nm und Metaboliten an der Grenzfläche eines kugelförmigen Nanosilberkorns mit einem Durchmesser von 13,5 nm. Das hybride Nanosilber und das eingekapselte Chitosan zeigten eine signifikante antimikrobielle Aktivität gegen *Salmonella spp*, *Echerichia coli* und *Candida spp*. Sowohl die Nanosilberkörner als auch die Nanokapseln erwiesen sich bei den getesteten Dosen als ungiftig und sind potenzielle Vorläufer zur Vermeidung mikrobieller Resistenzen.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Aufnahme der PXRDs der Ag-Nanopartikel.
- Bestimmung der Kristallitgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung.

---

**“Synthesis and Characterization of a Crystalline Imine-Based Covalent Organic Framework with Triazine Node and Biphenyl Linker and Its Fluorinated Derivate for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation”**

Stefanie Bügel, Malte Hähnel, Tom Kunde, Nader de Sousa Amadeu, Yangyang Sun, Alex Spieß, Thi Hai Yen Beglau, Bernd M. Schmidt, Christoph Janiak, *Materials* **2022**, *15*, 2807.

Kurzzusammenfassung:

Eine katalysatorfreie Schiff-Base-Reaktion wurde zur Synthese von zwei Imin-verknüpften kovalenten organischen Gerüstverbindungen (COFs) eingesetzt. Die Kondensationsreaktion von 1,3,5-Tris-(4-aminophenyl)triazin (TAPT) mit 4,4'-Biphenyldicarboxaldehyd führte zur Struktur von HHU-COF-1 (HHU = Heinrich-Heine-Universität). Das fluorierte Analogon HHU-COF-2 wurde mit 2,2',3,3',5,5',6,6'-Octafluor-4,4'-biphenyldicarboxaldehyd erhalten. Festkörper-NMR, Infrarotspektroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Elementaranalyse bestätigten die erfolgreiche Bildung der beiden Netzwerkstrukturen. Die kristallinen Materialien zeichnen sich durch hohe Brunauer-Emmett-Teller-Oberflächen von 2352 m<sup>2</sup>/g für HHU-COF-1 und 1356 m<sup>2</sup>/g für HHU-COF-2 aus. Die Produkte einer Synthese im größeren Maßstab wurden zur Herstellung von Gemischtmatrixmembranen (MMMs) mit dem Polymer Matrimid® verwendet. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Permeationstests ergaben einen moderaten Anstieg der CO<sub>2</sub>-Durchlässigkeit bei konstanter Selektivität für HHU-COF-1 als dispergierte Phase, während die Anwendung des fluorierten COF zu einem Anstieg der CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Selektivität von 42 für die reine Matrimid-Membran auf 51 für 8 Gew.-% HHU-COF-2 und zu einem Anstieg der Permeabilität von 6,8 auf 13,0 Barrer für die 24 Gew.-% MMM führte.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Aufnahme von REM-Bildern der COFs und der daraus hergestellten Membranen im Querschnitt.
- Analyse der COFs mit EDX und EDX-Mapping.
- Analyse der Membranen mit EDX-Mapping.
- Revision des Manuskripts.

---

## “Sensitive Electrochemical Sensor Based On an Aminated MIL-101(Cr) MOF for the Detection of Tartrazine”

Raïssa Tagueu Massah, Sherman Lesly Zambou Jiokeng, Jun Liang, Evangeline Njanja, Tobie Matemb Ma Ntep, Alex Spiess, Lars Rademacher, Christoph Janiak, Ignas Kenfack Tonle, *ACS Omega* **2022**, 7, 19420-19427.

### Kurzzusammenfassung:

Die aminierte metall-organische Gerüstverbindung H<sub>2</sub>N-MIL-101(Cr) wurde als Modifikator der Kohlenstoffpastelektrode (CPE) für die Bestimmung von Tartrazin (Tz) in Softdrinks verwendet. Das Aminomaterial wurde durch elektrochemische Impedanzspektroskopie charakterisiert und zeigte einen deutlich schnelleren Elektronentransfer mit einem geringeren Ladungstransferwiderstand (0,13 kΩ) im Vergleich zu der mit dem nicht funktionalisierten MIL-101(Cr)-Material modifizierten Elektrode (1,1 kΩ). Die mit H<sub>2</sub>N-MIL-101(Cr) modifizierte CPE [H<sub>2</sub>N-MIL-101(Cr)-CPE] wurde dann durch zyklische Voltammetrie (CV) unter Verwendung von [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> und [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>-Ionen als Redoxsonden charakterisiert, was eine gute Anreicherung von [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> Ionen auf der Elektrodenoberfläche zeigte. Ein CV-Scan von Tz in Britton-Robinson-Pufferlösung ergab ein irreversibles System mit einem Oxidationspeak bei +0,998 V gegen Ag/AgCl/KCl. Mit Hilfe der CV- und Differentialpulsvoltammetrie wurde dann eine elektrochemische Methode zur Quantifizierung von Tz in wässrigem Medium entwickelt. Mehrere Parameter, die die Akkumulations- und Nachweisschritte beeinflussen, wurden optimiert. Ein optimaler Nachweis von Tz wurde nach 180 s Akkumulation in Britton-Robinson-Pufferlösung (pH 2) unter Verwendung von 2 mg H<sub>2</sub>N-MIL-101(Cr)-Material erreicht. Unter optimalen Bedingungen zeigte der Sensor eine lineare Reaktion im Konzentrationsbereich von 0,004-0,1 μM und eine gute Nachweisempfindlichkeit (35,4 μA μM<sup>-1</sup>), und die Nachweisgrenze für Tz wurde mit 1,77 nM (S/N = 3) angegeben. Mit H<sub>2</sub>N-MIL-101(Cr)-CPE wurde auch eine zufriedenstellende Wiederholbarkeit, Stabilität und Störsicherheit erreicht. Der Sensor wurde auf handelsübliche Säfte angewandt, und die erzielten Ergebnisse entsprachen in etwa denen der UV-Vis-Spektrophotometrie.

### Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Durchführung der PXRD-Messungen.

---

## **“Scalable synthesis of SWCNT via CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> gas: the effects of purification on photocatalytic properties of CNT/TiO<sub>2</sub> nanocomposite”**

Sakineh Ghasemzadeh, Hassan Hosseini-Monfared, Massomeh Ghorbanloo, Thi Hai Yen Beglau, Lars Rademacher, Alex Spieß, Dennis Woschko, Christoph Janiak, *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 108440.

### Kurzzusammenfassung:

Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNT) wurden durch ein katalytisches CVD-Verfahren über Mo-Fe-MgO- und Mo-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren synthetisiert. Es wurde eine systematische Untersuchung zur Reinigung von SWCNTs mit Hilfe von 20 Methoden durchgeführt, darunter verschiedene Säuren, Säurekonzentrationen, Temperaturen und Behandlungszeiten. Die Methode der konsekutiven HCl-Behandlung, der Luftoxidation und der zweiten HCl-Behandlung war für die Reinigung von SWCNTs erfolgreich. Durch die Reinigung wurden der Katalysatorträger, die eingebetteten Metallkatalysatoren und die Nicht-Nanoröhren-Kohlenstoffmaterialien aus den synthetisierten SWCNTs entfernt. Anschließend wurden die Auswirkungen der Reinigung von SWCNTs auf die photokatalytische Aktivität von Nanokompositen auf CNT-Basis untersucht. Das Komposit SWCNT/TiO<sub>2</sub> mit 15 Gew.-% gereinigten SWCNT wurde synthetisiert, das unter optimierten Bedingungen die höchste photokatalytische Aktivität beim Abbau des Farbstoffs Rhodamin B zeigte. Die photokatalytische Aktivität des Kompositmaterials aus reinem SWCNT/TiO<sub>2</sub> war viel höher als die des nicht gereinigten SWCNT/TiO<sub>2</sub> und des reinen TiO<sub>2</sub>. Insgesamt konnte diese Arbeit die skalierbare Synthese von SWCNTs, eine wirksame Reinigungsmethode für SWCNTs, die durch CCVD hergestellt wurden, und die Auswirkungen der Reinheit auf die photokatalytische Aktivität von CNT-basierten Nanokompositen für die Abwasserbehandlung klären.

### Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Aufnahme der PXRDs.
- Bestimmung der BET-Oberfläche mit Stickstoffsorptionsmessungen.
- Revision des Manuskripts.

---

**“Modulation of the sorption characteristics for an H-bonded porous architecture by varying the chemical functionalization of the channel walls”**

Nans Roques, Anthony Tovar-Molle, Carine Duhayon, Stéphane Brandès, Alex Spieß, Christoph Janiak, Jean-Pascal Sutter, *Chem. Eur. J.* **2022**, e202201935.

DOI: 10.1002/chem.202201935

Kurzzusammenfassung:

Es wird über fünf isostrukturelle mikroporöse supramolekulare Architekturen berichtet, die durch H-Bindung zwischen dem hexa-anionischen Komplex  $[\text{Zr}_2(\text{Ox})_7]^{6-}$  (Ox=Oxalat,  $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ ) und tripodalen Kationen  $(\text{H}_3\text{-TripCH}_2\text{-R})^{3+}$  mit R=H, CH<sub>3</sub>, OH und OBn (Bn=CH<sub>2</sub>Ph) hergestellt wurden. Die Möglichkeit, dieselbe Struktur mit einer Mischung aus tripodalen Kationen mit unterschiedlichen R-Gruppen (R=OH und R=CH<sub>3</sub>) zu erhalten, wurde ebenfalls erfolgreich erforscht, was ein einzigartiges Beispiel für ein dreikomponentiges, H-gebundenes poröses Gerüst darstellt. Die resultierenden SPA-1(R)-Materialien weisen 1D-Poren auf, die mit R-Gruppen dekoriert sind, mit scheinbaren Porendurchmessern von 3,0 bis 8,5 Å. Der Einfluss der R-Gruppen auf die Sorptionseigenschaften dieser Materialien wurde durch Experimente zur Sorption/Desorption von CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Dampf sowie durch Experimente zum Einfangen und Freisetzen von I<sub>2</sub> in flüssigen Medien nachgewiesen. Diese Studie ist eine der ersten, die zeigt, dass es möglich ist, die Porosität einzustellen und die chemische Funktionalisierung der Poren in einer gegebenen H-gebundenen Struktur genau zu kontrollieren, ohne die Topologie der Referenzstruktur zu verändern, und somit die Sorptionseigenschaften des Materials fein einzustellen.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

- Messung der Wassersorptionsisothermen der SPA-Materialien.
- Revision des Manuskripts.

---

**„The Complexity of Comparative Adsorption of C<sub>6</sub> Hydrocarbons (Benzene, Cyclohexane, n-Hexane) at Metal–Organic Frameworks”**

Christian Jansen, Nabil Assahub, Alex Spieß, Jun Liang, Alexa Schmitz, Shanghua Xing, Serkan Gökpınar, Christoph Janiak, *Nanomaterials* **2022**, 12, 3614.

Kurzzusammenfassung:

Die relativ stabilen MOFs Al<sub>3</sub>um, MIL-160, DUT-4, DUT-5, MIL-53-TDC, MIL-53, UiO-66, UiO-66-NH<sub>2</sub>, UiO-66(F)<sub>4</sub>, UiO-67, DUT-67, NH<sub>2</sub>-MIL-125, MIL-125, MIL-101(Cr), ZIF-8, ZIF-11 und ZIF-7 wurden auf ihre C<sub>6</sub>-Sorptionseigenschaften untersucht. Die Aufnahme der größeren C<sub>6</sub>-Moleküle lässt sich nicht nur anhand der Oberfläche und des Porenvolumens (aus der N<sub>2</sub>-Sorption) verstehen, sondern auch anhand der komplexen Mikroporenstruktur des MOFs. Die maximale Adsorptionskapazität bei  $p/p_0 = 0,9$  wurde von DUT-4 für Benzol, MIL-101(Cr) für Cyclohexan und DUT-5 für *n*-Hexan gezeigt. Im Niederdruckbereich von  $p/p_0 = 0,1$  bis  $0,05$  wird die höchste Benzolaufnahme von DUT-5, DUT-67/UiO-67 und MIL-101(Cr), für Cyclohexan und *n*-Hexan von DUT-5, UiO-67 und MIL-101(Cr) erreicht. Die höchste Aufnahmekapazität bei  $p/p_0 = 0,02$  wurde mit MIL-53 für Benzol, MIL-125 für Cyclohexan und DUT-5 für *n*-Hexan festgestellt. DUT-5 und MIL-101(Cr) sind die MOFs mit den weitesten Porenöffnungen/Querschnitten, aber die Niederdruckaufnahme scheint durch eine komplexe Kombination von Liganden- und Porengrößeneffekt gesteuert zu werden. Die IAST-Selektivitäten zwischen den drei binären Gemischen zeigen ein fein abgestimmtes und schwer vorhersagbares Zusammenspiel von Porenfenstergröße und (kritischer) Adsorptionsgröße sowie möglicherweise eine Rolle der Elektrostatik durch funktionelle Gruppen wie NH<sub>2</sub>.

Eigenanteile an der Veröffentlichung:

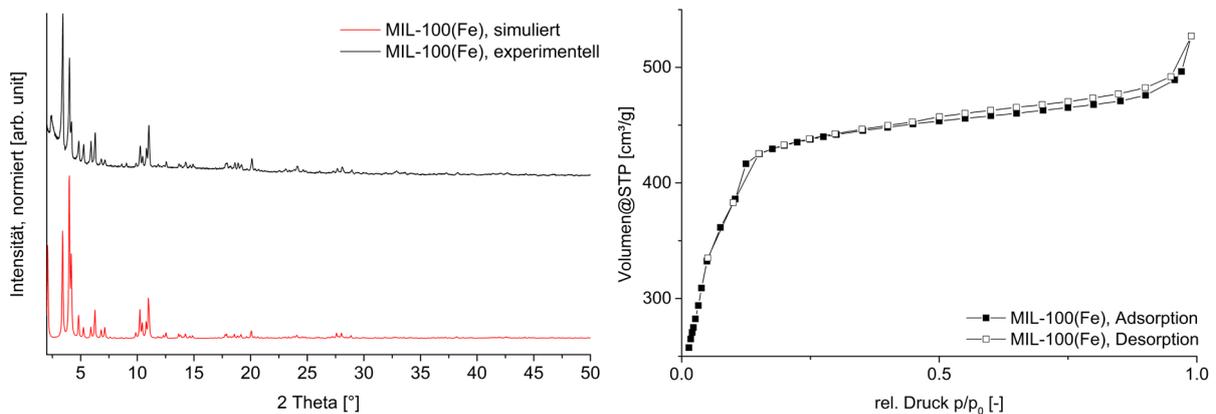
- Aufnahme von REM-Bildern der MOFs.
- Revision des Manuskripts.

## 5 Unveröffentlichte Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden weitere, unveröffentlichte Ergebnisse dargestellt. Die verwendete Literatur sowie die Nummerierung von Abbildungen, Tabellen und Schemata ist eine Fortsetzung aus Kapitel 1.

### 5.1 Synthese von MIL-100(Fe)@Holz-Kompositen

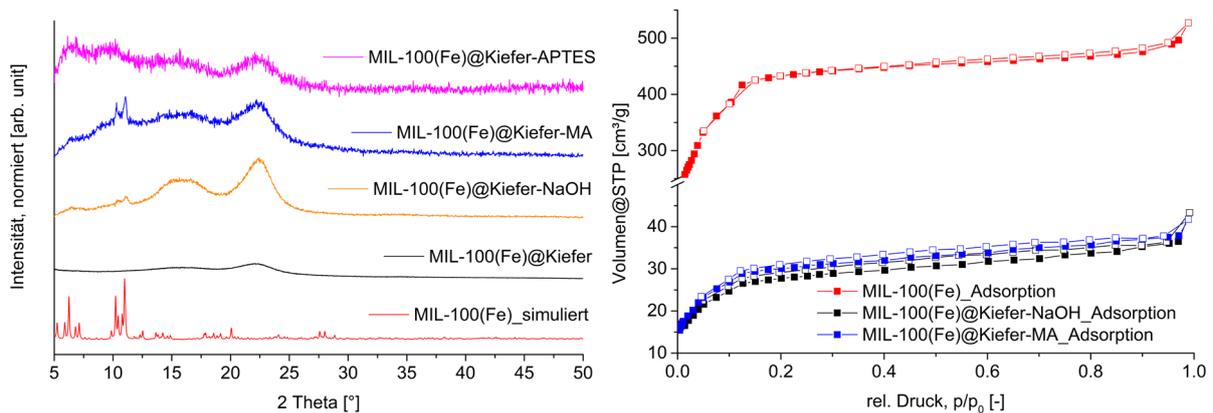
Neben den in Kapitel 3.1 beschriebenen Kompositmaterialien aus MIL-53(Al) und Holz wurde auch versucht, analog Komposite mit dem MOF MIL-100(Fe) herzustellen, da dieses, im Gegensatz zu MIL-53(Al), bei Raumtemperatur in wässriger Lösung synthetisiert werden kann. Es wurden ebenfalls Komposite mit nicht-funktionalisiertem Kiefernholz, mit Natronlauge vorbehandeltem Kiefernholz und mit MA und APTES funktionalisiertem Kiefernholz hergestellt. Die Synthese von MIL-100(Fe) und den Kompositmaterialien erfolgte nach der von Guesh *et al.* vorgeschlagenen Raumtemperatur-Synthese.<sup>53</sup> Dazu wurde zunächst eine Lösung von Eisen(II)-Sulfat vorgelegt, in die eine Lösung des Linkers H<sub>3</sub>BTC in Natronlauge getropft wurde. Das Reaktionsgefäß wurde anschließend offengelassen und die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Dabei kam es zunächst zur Bildung eines Fe(II)-BTC-Komplexes. Im Verlauf der Reaktion wurde das Fe(II) durch Luftsauerstoff langsam zu Fe(III) oxidiert und der Komplex wandelte sich in das gewünschte MIL-100(Fe) um. Das MOF konnte auf diese Weise schnell synthetisiert werden, die Struktur des erhaltenen MOFs wurde mittels PXRD bestätigt, die gemessene BET-Oberfläche lag bei 1970 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Abbildung 18).



**Abbildung 18** Links: PXRD des synthetisierten MIL-100(Fe) im Vergleich zum simulierten Diffraktogramm (CSD Refcode: CIGXIA, Ref. 246). Rechts: Stickstoffsorptionsisotherme des synthetisierten MIL-100(Fe).

Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese des MOFs wurden Versuche zur Synthese von Kompositen mit Kiefer, Kiefer-NaOH, Kiefer-MA und Kiefer-APTES durchgeführt. Die Funktionalisierung des Holzes erfolgte analog wie in Kapitel 3.1 beschrieben. Zur Synthese der Komposite wurde das Holz zunächst vakuiert und anschließend unter Vakuum eine wässrige Lösung von Eisen(II)-Sulfat hinzugegeben. Das Holz wurde dann unter

Stickstoffatmosphäre in der Eisen-Lösung quellen gelassen, damit einerseits das Eisen vollständig an der Oberfläche der Lumina koordinieren kann und andererseits das Eisen nicht durch Sauerstoff zu Eisen(III) oxidiert wird. Anschließend wurde eine Lösung von H<sub>3</sub>BTC in Natronlauge hinzuge tropft und die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgefäß wurde dabei geöffnet, damit Sauerstoff eindringen kann und das Eisen(II) nach Zugabe des Linkers zu Eisen(III) oxidiert wird. Im Anschluss wurden die erhaltenen Komposite aufgereinigt und mittels PXRD und Stickstoffsorption charakterisiert (Abbildung 19).



**Abbildung 19** Links: PXRDs der synthetisierten MIL-100(Fe)@Holz Komposite im Vergleich zum simulierten Diffraktogramm des MOFs (CSD Refcode: CIGXIA, Ref. 246). Rechts: N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen der Komposite mit Kiefer-NaOH und Kiefer-MA im Vergleich zum reinen MOF. Gefüllte Symbole stehen für den Adsorptionszweig, leere für den Desorptionszweig. Isothermen der Komposite mit Kiefer und Kiefer-APTES wurden wegen ihrer geringen Aufnahme nicht gezeigt.

In den Diffraktogrammen sind nur bei den Kompositen mit Kiefer-NaOH und Kiefer-MA zwischen 10 und 12 °2Theta Reflexe, die charakteristisch für MIL-100(Fe) sind, zu erkennen. Das spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Stickstoffsorption wieder. Demnach hat das Komposit MIL-100(Fe)@Kiefer-NaOH ein BET-Oberfläche von 45 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und MIL-100(Fe)@Kiefer-MA 42 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Die BET-Oberflächen der beiden anderen Komposite liegen unter 10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und sind somit vernachlässigbar (Tabelle 1). Diese Ergebnisse entsprechen den Erwartungen nach dem HSAB-Prinzip, da das harte Fe(III)-Ion stärker an die harten Carboxy-Gruppen koordiniert. Mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) wurde der Eisengehalt in den Kompositen bestimmt, um daraus Rückschlüsse auf den MOF-Gehalt zu ziehen, die gemessenen Ergebnisse wurden zudem zu den erwarteten Ergebnissen, berechnet aus der BET-Oberfläche, verglichen (Tabelle 1). Bei der Analyse der Ergebnisse wurden einige Unstimmigkeiten deutlich. Zunächst sind die BET- und AAS-Ergebnisse lediglich für die Komposite mit Kiefer und Kiefer-NaOH miteinander vergleichbar. Für das Komposit MIL-100(Fe)@Kiefer-MA wurde der höchste MOF-Anteil erwartet, jedoch liegt das Ergebnis aus der BET-Analyse im selben Bereich wie für MIL-100(Fe)@Kiefer-NaOH. Laut AAS wird allerdings ein MOF-Anteil von über 6 Gew.-% ermittelt, was für einen hohen Anteil an „freiem“ Eisen spricht, also Eisen-Ionen, die im Holz gebunden sind, allerdings nicht als Teil

des MOFs. Derselbe Trend lässt sich bei MIL-100(Fe)@Kiefer-APTES beobachten, wo laut BET-Ergebnissen weniger als 1 Gew.-% MOF vorhanden sein sollten, das AAS-Ergebnis allerdings einen Anteil von über 8 Gew.-% ergibt. Auch hier sprechen die Ergebnisse für einen hohen Anteil an Eisen im Holz, ohne dass sich das MOF gebildet hat.

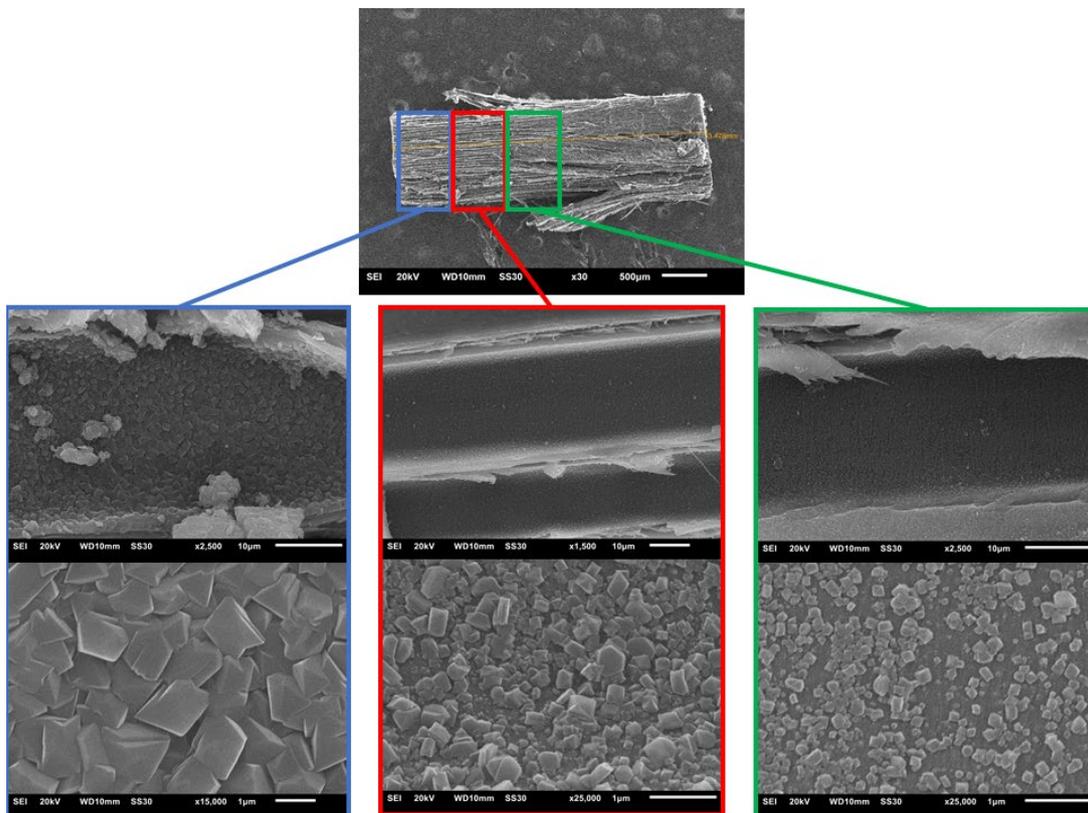
**Tabelle 1** BET und AAS-Ergebnisse der synthetisierten MIL-100(Fe)@Kiefer-Komposite.

| Substrat     | BET [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] | MOF-Anteil laut BET<br>[Gew.-%]* | MOF-Anteil laut AAS<br>[Gew.-%] |
|--------------|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Kiefer       | 5                                     | 0.3                              | 0.5                             |
| Kiefer-NaOH  | 45                                    | 2.3                              | 2.3                             |
| Kiefer-MA    | 42                                    | 2.1                              | 6.4                             |
| Kiefer-APTES | 9                                     | 0.5                              | 8.2                             |

\* Berechnet als  $BET(\text{Komposit})/BET(\text{MOF}) \times 100$  unter der Annahme, dass die gesamte BET-Oberfläche durch MOF erzeugt wird. Dabei ist  $BET(\text{MOF}) = 1970 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Die Aufnahme von REM-Bildern (Abbildung 20) gibt eine möglicher Erklärung für den geringen Unterschied der BET-Oberflächen für die Komposite mit Kiefer-NaOH und Kiefer-MA. Wie zu sehen ist, bilden sich am Rand einer Holzschleife größere MOF-Kristallite mit einer Größe von 1-2 µm. Die für MIL-100(Fe) typische oktaedrische Form der Kristallite ist deutlich zu erkennen. Weiter von der Oberfläche der Holzschleife entfernt ist allerdings bereits zu erkennen, dass die Kristallite deutlich kleiner werden und größtenteils nicht mehr oktaedrisch sind. Dieser Trend setzt sich weiter fort, sodass etwa in der Mitte der Holzschleife nur noch unförmige Kristallite zu sehen sind, welche deutlich kleiner als 1 µm sind. Zudem ist zu erkennen, dass die Oberfläche des Lumens nicht mehr vollständig mit MOF besetzt ist. Dieses Phänomen kann möglicherweise durch zwei Effekte erklärt werden. Erstens werden bei der Synthese von MIL-100(Fe), im Gegensatz zur Raumtemperatursynthese von ZIF-8, stöchiometrische Mengen an Metall und Linker verwendet. Da bei der Zugabe der Linker-Lösung nahezu sofort der unlösliche Fe(II)-BTC-Komplex entsteht, reagiert der Großteil vorhandener BTC-Moleküle mit überschüssigem Eisen aus der Metallsalzlösung, welches nicht in das Holz adsorbiert wurde. Folglich steht nur wenig BTC zur Verfügung, welches tatsächlich in die Lumina diffundiert. Dies führt zu dem beobachteten Gradienten mit einer hohen MOF-Beladung am Rand einer Holzschleife und wenig in der Mitte. Bei der Synthese von ZIF-8-Kompositen ist dies kein Problem, da der Linker im 20-fachen Überschuss verwendet wird und somit stets genügend Linker vorhanden ist, welcher in das Holz diffundieren kann. Im Falle von MIL-53(Al) werden die Präkursoren ebenfalls stöchiometrisch eingesetzt, allerdings können beide im selben Lösemittel gelöst werden und gleichzeitig in das Holz diffundieren, da das MOF erst bei erhöhter Temperatur entsteht. Als zweite Ursache kann der benötigte Sauerstoff für die

Oxidation des Fe(II)-BTC-Komplexes vermutet werden, der für die erfolgreiche Synthese des MOFs benötigt wird. Auch hier ist es möglich, dass der im Lösemittel gelöste Sauerstoff nicht hinreichend effektiv oder schnell in das Holzinnere diffundieren kann, wodurch keine Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) erfolgen kann. Dies könnte auch den hohen Anteil an Eisen aus den AAS-Messungen und die gleichzeitig geringen BET-Oberflächen erklären, da dieses ohne erfolgreiche Oxidation nur in Form unporöser Komplexe vorliegt. Zudem könnte dies auch den hohen Eisengehalt in der Probe mit Kiefer-APTES erklären, das Fe(II) laut HSAB-Prinzip weicher ist und somit stärker an die ebenfalls weicheren Amino-Gruppen koordiniert. Allerdings ist diese Annahme nur für die Komposite mit Kiefer-MA und Kiefer-APTES zutreffend, da bei den Kompositen mit Kiefer und Kiefer-NaOH die BET- und AAS-Ergebnisse übereinstimmen.



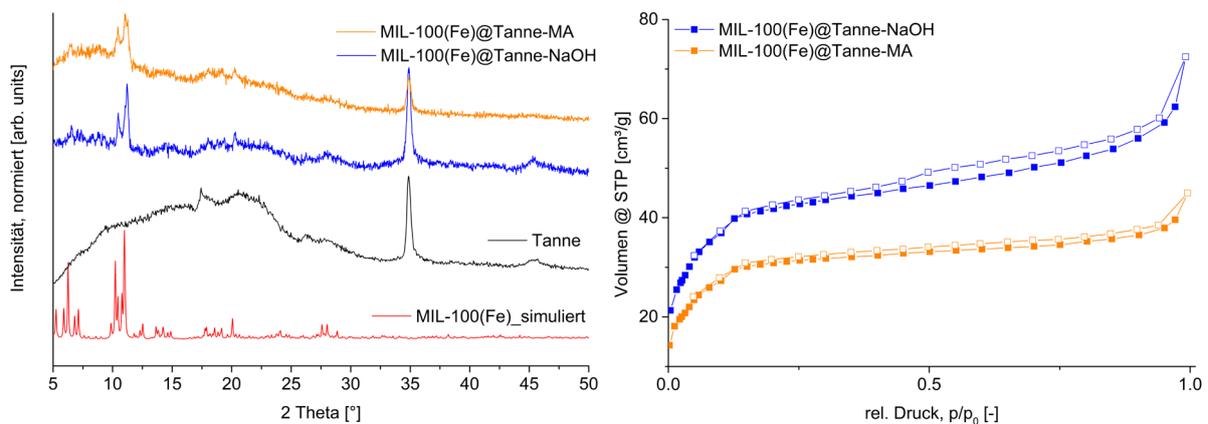
**Abbildung 20** Beispielhafte REM-Aufnahmen des Komposites MIL-100(Fe)@Kiefer-NaOH. Die ungleichmäßige Verteilung der MOF-Kristallite vom Rand einer Holzscheibe bis in die Mitte wird deutlich.

Im Versuch, den MOF-Anteil weiter zu erhöhen, wurden die bereits hergestellten Komposite MIL-100(Fe)@Kiefer-NaOH und @Kiefer-MA zwei weiteren Synthese-Zyklen ausgesetzt. In der Tat konnten so die BET- und AAS-Ergebnisse erhöht werden. Für MIL-100(Fe)@Kiefer-NaOH stieg die BET-Oberfläche nach insgesamt 3 Synthesesyklen auf  $106 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Dies entspräche einem MOF-Anteil von 5.6 Gew.-%, welcher mit einem AAS-Ergebnis von 5.7 Gew.-% bestätigt werden konnte. Im Falle von MIL-100(Fe)@Kiefer-MA stieg die BET-Oberfläche auf  $115 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , was einem MOF-Anteil von 6.1 Gew.-% entspricht. Jedoch liegt auch in diesem Fall das Ergebnis der AAS-Messung mit 11.8 Gew.-% deutlich darüber.

Zusätzlich ist auf REM-Aufnahmen zu erkennen, dass weiterhin große Unterschiede in der Beladung und Kristallitgröße vom Rand einer Holzscheibe bis in die Mitte gibt. Außerdem ist eine starke Agglomeration auf der äußeren Oberfläche der Holzscheibe zu erkennen, wodurch die Lumina effektiv nicht mehr zugänglich sind. Die Diffraktogramme, Sorptionsisothermen und REM-Aufnahmen dieser Komposite sowie ein Foto eines Komposites sind im Anhang hinterlegt (Abbildung 33–Abbildung 36).

## 5.2 Synthese von MOF@Holz-Kompositen mit Holz-Hobelscheiben

Um das Problem der Diffusion des Linkers in das Holz und der daraus resultierenden, ungleichmäßigen Verteilung des MOFs im Holz zu umgehen, wurden Komposite mit dünnen Hobelscheiben des Holzes hergestellt. Dazu wurde das Hirnholz eines Stücks Tannenholzes mit einem Hobel bearbeitet, wobei Scheiben mit einer Dicke von 300-400  $\mu\text{m}$  entstanden, die aber dennoch die Porenstruktur des Holzes aufweisen. Analog zu den in Kapitel 3.1 beschriebenen Methoden wurden die Hobelscheiben mit NaOH und MA vorbehandelt. Die Synthese von Kompositen mit MIL-100(Fe) erfolgte auf die gleiche Weise wie in Kapitel 5.1, allerdings war wegen der geringen Dicke der Scheiben ein vorheriges Quellen des Holzes in der Eisen(II)-Sulfat-Lösung nicht notwendig. Auf diese Weise konnten ebenfalls leicht Kompositmaterialien hergestellt werden. Wie im PXRD zu erkennen ist (Abbildung 21 links), konnte das MOF erfolgreich im Holz synthetisiert werden. In den Diffraktogrammen ist allerdings ein zusätzlicher Reflex bei etwa  $35^\circ 2\theta$  zu erkennen, welcher vom Holz verursacht wird. Im Fall dieser Hobelscheiben konnten die Komposite wegen ihrer geringen Dicke ohne weiteres Bearbeiten direkt mit dem PXRD vermessen werden. Die einzelnen Lumina sind dabei vollständig intakt. Es kommt daher wahrscheinlich zu einer Beugung der Röntgenstrahlen in den Lumina, wodurch dieser zusätzliche Reflex verursacht wird.



**Abbildung 21** Links: PXRDs der synthetisierten MIL-100(Fe)@Holz Komposite im Vergleich zum simulierten Diffraktogramm des MOFs (CSD Refcode: CIGXIA, Ref. 246). Rechts: N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen der Komposite. Gefüllte Symbole stehen für den Adsorptionszweig, leere für den Desorptionszweig.

Die Stickstoffsorptionsisothermen (Abbildung 21 rechts) zeigten im Vergleich zu den vorherigen Kompositen (Kapitel 5.1) merklich höhere Aufnahmen, die BET-Oberflächen lagen bei  $159 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für MIL-100(Fe)@Tanne-NaOH und  $118 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für MIL-100(Fe)@Tanne-MA. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus AAS-Messungen (Tabelle 2) zeigt sich allerdings ein abweichendes Ergebnis.

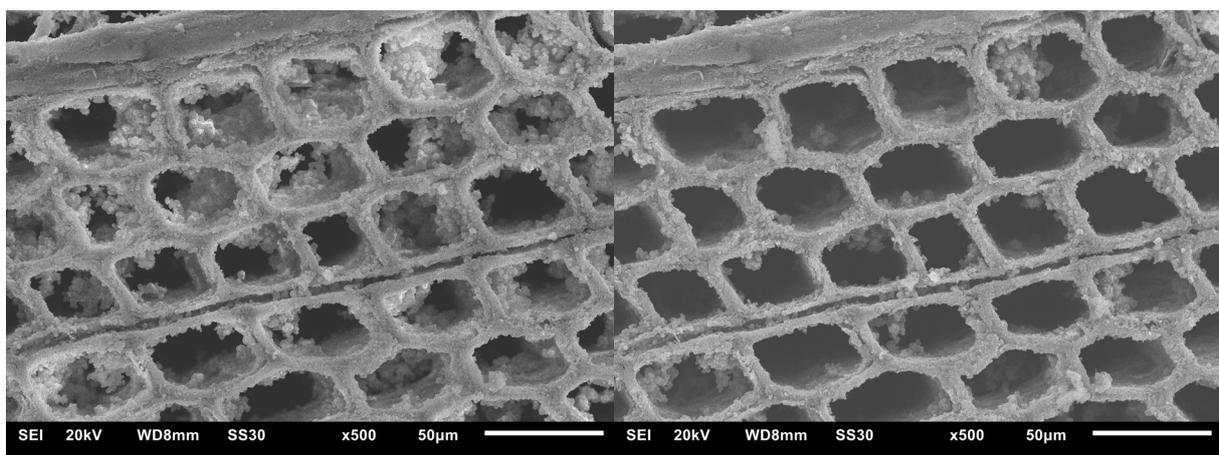
**Tabelle 2** BET und AAS-Ergebnisse der synthetisierten MIL 100(Fe)@Tanne-Komposite.

| Substrat   | BET [ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ] | MOF-Anteil laut BET<br>[Gew.-%]* | MOF-Anteil laut AAS<br>[Gew.-%] |
|------------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Tanne-NaOH | 159                                 | 8.1                              | 15.3                            |
| Tanne-MA   | 118                                 | 6.0                              | 21.4                            |

\* Berechnet als  $BET(\text{Komposit})/BET(\text{MOF}) \times 100$  unter der Annahme, dass die gesamte BET-Oberfläche durch MOF erzeugt wird. Dabei ist  $BET(\text{MOF}) = 1970 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Demnach hat das Komposit MIL-100(Fe)@Tanne-MA mit über 20 Gew.-% MOF einen deutlich höheren Anteil als das Komposit MIL-100(Fe)@Tanne-NaOH. Allerdings ist auffällig, dass die AAS-Ergebnisse die Erwartungen aus der BET-Messung deutlich übersteigen.

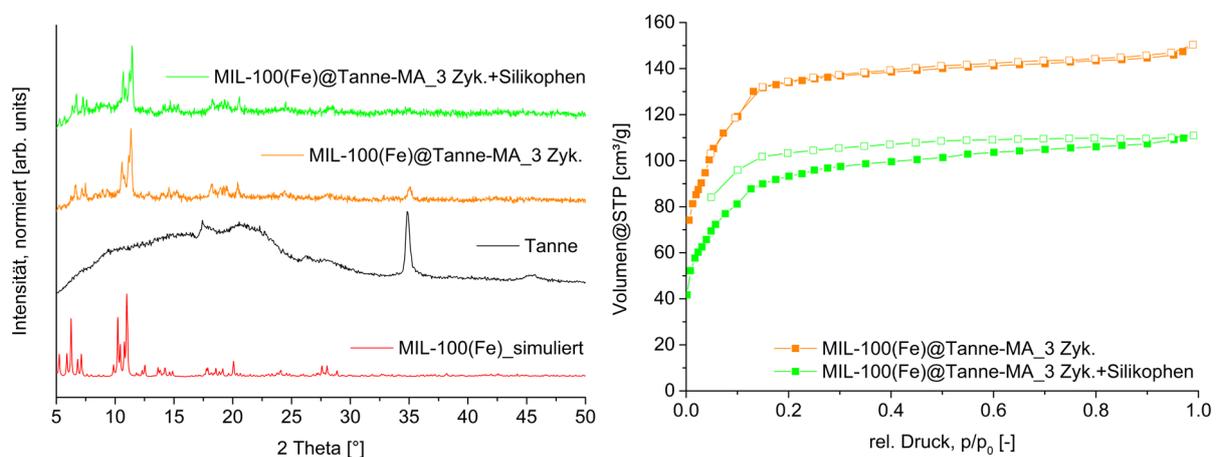
Diese Ergebnisse könnten eine Folge der geringen Stabilität der Komposite mit dünnen Hobelscheiben sein. Nach der Trocknung konnte bereits beobachtet werden, dass sich um das Komposit ein orange-braunes Pulver angesammelt hat mit derselben Farbe wie das reine MOF. Anscheinend ist das MOF nicht stabil in der Holzmatrix gebunden, sodass die Kristallite aus dem Komposit „rausfallen“. Dies konnte auch während der Aufnahme von REM-Bildern beobachtet werden, bei denen nach der hochenergetischen EDX-Spektroskopie sichtbar MOF-Kristallite aus den Lumina entfernt wurden (Abbildung 22).



**Abbildung 22** REM-Aufnahmen von MIL-100(Fe)@Tanne-NaOH- Blick von oben auf die Lumina. Links: vor EDX, rechts: nach EDX.

Diese geringe Stabilität führt zu großen Ungenauigkeiten, was eine präzise Analytik erschwert. Zudem ist die mechanische Stabilität dieser dünnen Hobelscheiben sehr gering, da sie nach der Trocknung leicht brechen können. REM-Aufnahme in longitudinaler Ansicht sowie ein Foto eines Komposites sind im Anhang hinterlegt (Abbildung 37-Abbildung 38).

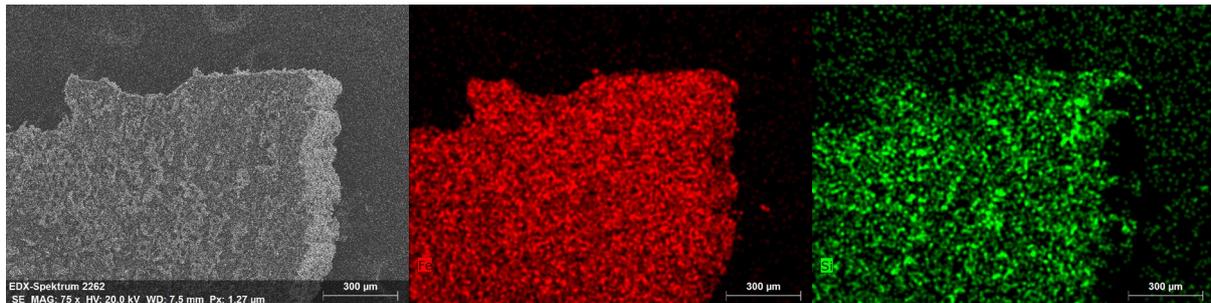
Mit dem Ziel, die Stabilität der Komposite zu erhöhen, bezogen auf die mechanische Stabilität als auch das Problem des sich herauslösenden MOFs, wurde versucht, die Komposite nach der Methode von Jeremias *et al.* mit dem Silikonharz Silikophen® P50/X zu verstärken.<sup>151</sup> Dazu wurde das synthetisierte Komposit mit einer Lösung des Harzes in Xylol überzogen und anschließend im Glasofen ausgehärtet. Diese Versuche wurden mit MIL-100(Fe)@Tanne-MA durchgeführt. Zudem wurde, um den MOF-Anteil im Komposit zu erhöhen, die Synthese analog zur Methode aus Kapitel 5.1 insgesamt drei Mal mit derselben Probe durchgeführt. Die erfolgreiche Synthese des MOFs im Holz wurde mittels PXRD nachgewiesen (Abbildung 23 links). Der Anteil des MOF scheint dabei so hoch zu sein, dass nahezu nur noch die Reflexe des MOFs zu erkennen sind. Vor allem die MOF-spezifischen Reflexe zwischen 10 und 12 °2Theta sind auch nach der Behandlung mit dem Silikonharz weiterhin sichtbar. Nach drei Syntheseyklen hat das Komposit vor Behandlung mit dem Silikonharz eine BET-Oberfläche von 510 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, was einem MOF-Anteil von 25.9 Gew.-% entspricht (Abbildung 23 rechts). Nach der Behandlung mit dem Harz sinkt die Oberfläche auf 350 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, was für eine teilweise Blockierung der MOF-Poren spricht. Eine Abschätzung des MOF-Anteils nach der Behandlung mit dem Silikonharz aus der BET-Oberfläche ist in diesem Fall nicht mehr möglich.



**Abbildung 23** Links: PXRDs der synthetisierten MIL-100(Fe)@Tanne-MA Komposite vor und nach Behandlung mit dem Silikonharz im Vergleich zum simulierten Diffraktogramm des MOFs (CSD Refcode: CIGXIA, Ref. 246). Rechts: N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen der Komposite. Gefüllte Symbole stehen für den Adsorptionszweig, leere für den Desorptionszweig.

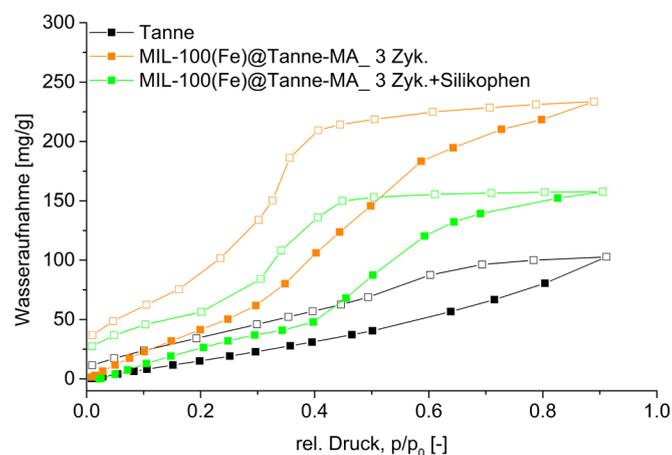
AAS-Messungen haben für das unbehandelte Komposit eine MOF-Beladung von 18 Gew.-% ergeben, was erneut stark vom erwarteten Wert basierend auf der BET-Oberfläche abweicht. Auch hier ist dies vermutlich eine Folge sich ablösender MOF-Kristallite in der Zeit zwischen BET- und AAS-Messung. Für das beschichtete Komposit liegt der nach AAS bestimmte MOF-

Gehalt mit 25.2 Gew.-% nahe am erwarteten Wert des unbehandelten Komposites, was für eine erfolgreiche Stabilisierung des MOFs in der Holz-Matrix spricht. Mittels REM-EDX-Mapping konnte gezeigt werden, dass sowohl Eisen als auch Silizium gleichmäßig über den untersuchten Probenbereich verteilt sind (Abbildung 24). Weitere REM-Aufnahmen sowie ein zugehöriges REM-EDX-Spektrum sind im Anhang hinterlegt (Abbildung 39). Darauf ist zu erkennen, dass in den Lumina weiterhin MOF-Kristallite vorliegen, welche von einer amorphen Substanz umgeben sind. Diese entspricht dem Silikophen®.



**Abbildung 24** REM-EDX-Mapping des mit Silikophen® behandelten Komposites MIL-100(Fe)@Tanne-MA nach drei Synthesezyklen.

Um zu überprüfen, ob die Poren des MOFs eventuell für andere Substanzen nach der Behandlung mit dem Silikonharz zugänglich sind, wurden zusätzlich Wasserdampfsorptionsisothermen aufgenommen (Abbildung 25). Wie zu erkennen ist, steigt die Wasseraufnahmekapazität bei einem relativen Druck von 0.9 nach der Einlagerung des MOFs von etwa  $100 \text{ mg g}^{-1}$  auf  $230 \text{ mg g}^{-1}$ . Das reine MOF hat eine Aufnahmekapazität von etwa  $750 \text{ mg g}^{-1}$ .<sup>247</sup> Aus der zusätzlichen Wasseraufnahme im Vergleich zum reinen Holz lässt sich eine MOF-Beladung von etwa 20 Gew.-% berechnen, was in der gleichen Größenordnung liegt wie die Abschätzung aus der BET-Oberfläche. Nach der Beschichtung mit dem Silikonharz sinkt die Aufnahmekapazität allerdings auf etwa  $160 \text{ mg g}^{-1}$ , was ebenfalls für eine teilweise Blockierung des MOFs durch das Harz spricht.



**Abbildung 25** Wasserdampfsorptionsisothermen der MIL-100(Fe) Komposite mit Tanne-MA nach drei Synthesezyklen und nach Silikophen®-Behandlung im Vergleich zum reinen Holz. Gefüllte Symbole stehen für den Adsorptionszweig, leere für den Desorptionszweig.

## 6 Experimententeil

Im folgenden Kapitel werden die Methoden zu den weiteren Ergebnissen aus Kapitel 5 beschrieben.

### 6.1 Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien wurden von herkömmlichen Herstellern bezogen und, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet

**Tabelle 3** Liste verwendeter Chemikalien aus Kapitel 5.

| Chemikalie                         | Reinheit        | Hersteller      |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|
| Eisen(II)-Sulfat-Heptahydrat       | p.a.            | Fisher Chemical |
| Ethanol                            | p.a.            | Sigma Aldrich   |
| Natriumhydroxid                    | 99.5 %          | ChemSolute      |
| Silikophen® P50/X                  | ~ 50 % in Xylol | Evonik          |
| Trimesinsäure (H <sub>3</sub> BTC) | 99 %            | J&K Scientific  |
| Xylol (Gemisch)                    | p.a.            | Fisher Chemical |

Kiefernholzscheiben mit einem Durchmesser von 14 mm und einer Dicke von 3-4 mm wurden mit einer Bandsäge von einem Stab desselben Durchmessers geschnitten. Anschließend wurde die Oberfläche der einzelnen Holzscheiben mit einem Hobel poliert. Dünne Holz-Hobelscheiben wurden durch Hobeln des Hirnholzes eines Stücks Tannenholz erhalten.

### 6.2 Analytische Methoden

*Atomabsorptionsspektroskopie* wurde mit einem PinAAcle 900 T von PERKINELMER mit einer Fe-Hohlkathodenlampe durchgeführt. Die Probe wurde mit einer Acetylen-Luft-Flamme atomisiert. Vor der Analyse wurden 15-20 mg der Probe durch Kochen in Königswasser (3 mL Salzsäure (37 %) + 1 mL Salpetersäure (65 %)) aufgelöst und bis zur Trockenheit gekocht, der Rückstand in 5 mL Salpetersäure (0.5 mol L<sup>-1</sup>) aufgelöst und mit Reinstwasser auf geeignete Konzentration verdünnt. Die Quantifizierung erfolgte durch vorherige Kalibrierung mit Standards bekannter Konzentration.

Ein programmierbarer *Glasofen* B-560 der Firma BÜCHI wurde zum Aushärten des Silikonharzes verwendet.

*Pulverröntgendiffraktogramme* wurden an einem BRUKER D2 Phaser mit einer Cu-Kathode (Cu K<sub>α1</sub> λ = 1.5406 Å) bei 30 kV und 10 mA aufgenommen. Es wurde ein flacher Si-Probenträger im Bereich von 5-50 °2Theta mit einer Scanrate von 0.024° s<sup>-1</sup> verwendet. Für Messungen im Bereich von 2-50 °2Theta wurde ein MiniFlex 600 der Firma RIGAKU mit

identischer Kathode bei 40 kV und 15 mA verwendet. Zur Analyse der Komposite mit dicken Holzscheiben wurde das Komposit durchgebrochen und etwas Probe von der frischen Bruchkante herausgeschabt. Für die Komposite mit Hobelscheiben war keine besondere Präparation nötig.

*Rasterelektronenmikroskopische* Aufnahmen wurden mit einem JEOL JSM-6510LV QSEM ausgestattet mit einer LaB<sub>6</sub>-Kathode bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV aufgenommen. *Energiedispersive Röntgenspektren* wurden mit einem externen BRUKER XFlash 410-M EDX-Detektor aufgenommen. Vor den Untersuchungen wurden die getrockneten Proben in einem JEOL JFC1200 *Sputter* mit einer leitfähigen Goldschicht überzogen.

*Reinstwasser* mit einer Restleitfähigkeit von 0.05  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (bei 25 °C) wurde aus einem MILLIPORE Synergy® Wasseraufbereitungssystem erhalten.

*Stickstoffsorptionsisothermen* wurden mit einem QUANTACHROME Autosorb-6 bei 77 K aufgenommen (Stickstoff: 99.9990 % Reinheit). Vor der Messung wurden die Proben mindestens drei Stunden bei 120 °C bis zu einem Druck geringer als 30 mTorr ausgeheizt. BET-Oberflächen wurden für MIL-100(Fe) und Komposite damit in einem relativen Druckbereich zwischen 0.03 und 0.1 bestimmt.

*Wassersorptionsisothermen* wurden mit der statisch volumetrischen Methode an einem QUANTACHROME VStar4 bei 20 °C aufgenommen. Die Aktivierung erfolgte nach derselben Methode wie für Stickstoffsorptionsmessungen. Isothermen wurden bis zu einem relativen Druck von 0.9 aufgenommen, um eine Kondensation des Dampfes zu verhindern.

Zur *Zentrifugation* von Pulvern wurde eine Allegra 64R Tischzentrifuge von BECKMANN COULTER mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 10000 rpm verwendet.

### 6.3 Synthese von MIL-100(Fe) und MIL-100(Fe)@Holz-Kompositen

MIL-100(Fe) wurde nach der Raumtemperatursynthese von Guesh *et al.* hergestellt.<sup>53</sup> Dazu wurden zunächst unter Ausschluss von Sauerstoff etwa 3.2 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (11.4 mmol) in 100 mL Reinstwasser gelöst. Parallel wurden etwa 1.7 g H<sub>3</sub>BTC (8.0 mmol) in 24 mL Natronlauge (1 mol L<sup>-1</sup>) gelöst. Anschließend wurde die Linker-Lösung langsam zur Metallsalz-Lösung getropft und danach für 24 h offen rühren gelassen, damit Sauerstoff eindringen kann. Das entstandene braune Produkt wurde zentrifugiert, drei Mal mit je 80 mL Reinstwasser und drei Mal mit je 80 mL Ethanol für je 30 min gewaschen und zwischen jedem Waschschrift erneut zentrifugiert. Zuletzt wurde der Rückstand bei 60 °C über Nacht unter Vakuum (<100 mbar) getrocknet.

Ausbeute: 2.2 g (3.4 mmol) MIL-100(Fe) = 90 % der Theorie.

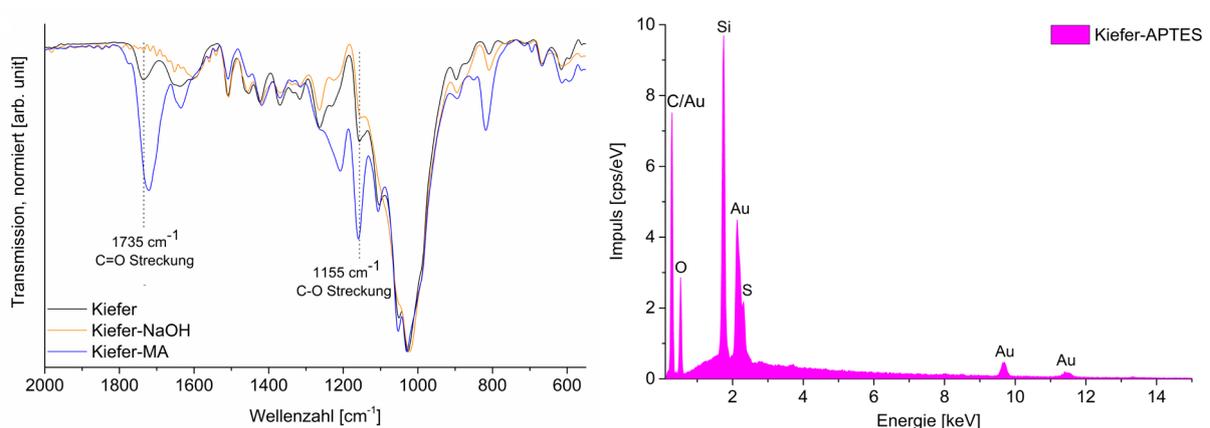
Die Komposite wurden auf gleiche Weise hergestellt, allerdings mit einem zusätzlich Quellschritt des Holzes. Das Holz (Kiefer, Kiefer-NaOH, Kiefer-MA oder Kiefer-APTES, je zwei Scheiben mit einer Dicke von 3-4 mm und einem Durchmesser von 14 mm, siehe Kapitel 3.1 für die Funktionalisierung des Holzes) wurde zunächst in einem Kolben mit Septum für eine Stunde vakuumiert. Danach wurde durch das Septum die Fe-Lösung hinzugegeben, während der Kolben weiterhin vakuumiert war, und der Kolben anschließend mit Stickstoff belüftet. Das Holz wurde so zunächst für zwei Stunden in der Fe-Lösung quellen gelassen, bevor die Lösung des Linkers hinzugegeben wurde. Anschließend verliefen die Synthese und Aufreinigung analog zur Synthese des MOFs, nur die Waschzeit wurde auf eine Stunde erhöht. Im Falle der Komposite mit den dünnen Hobelscheiben war der Quellschritt nicht notwendig.

#### 6.4 Beschichtung mit Silikophen® P50/X

Die Beschichtung der Komposite mit den Hobelscheiben wurde analog zu Jeremias *et al.* durchgeführt.<sup>151</sup> Dazu wurden zunächst 10 mL Silikophen® P50/X mit 30 mL Xylol verdünnt. Das Komposit wurde dann für 20 Sekunden in die Lösung getaucht und geschwenkt, wieder herausgenommen und bei Raumtemperatur über Nacht an Luft getrocknet. Anschließend wurde das Harz ausgehärtet. Dazu wurde das Material im programmierbaren Glasofen für zwei Stunden bei 50 °C erhitzt, danach für weitere zwei Stunden bei 105 °C und abschließend für drei Stunden bei 220 °C. Danach wurde das Komposit auf Raumtemperatur abgekühlt.

## 7 Zusammenfassung

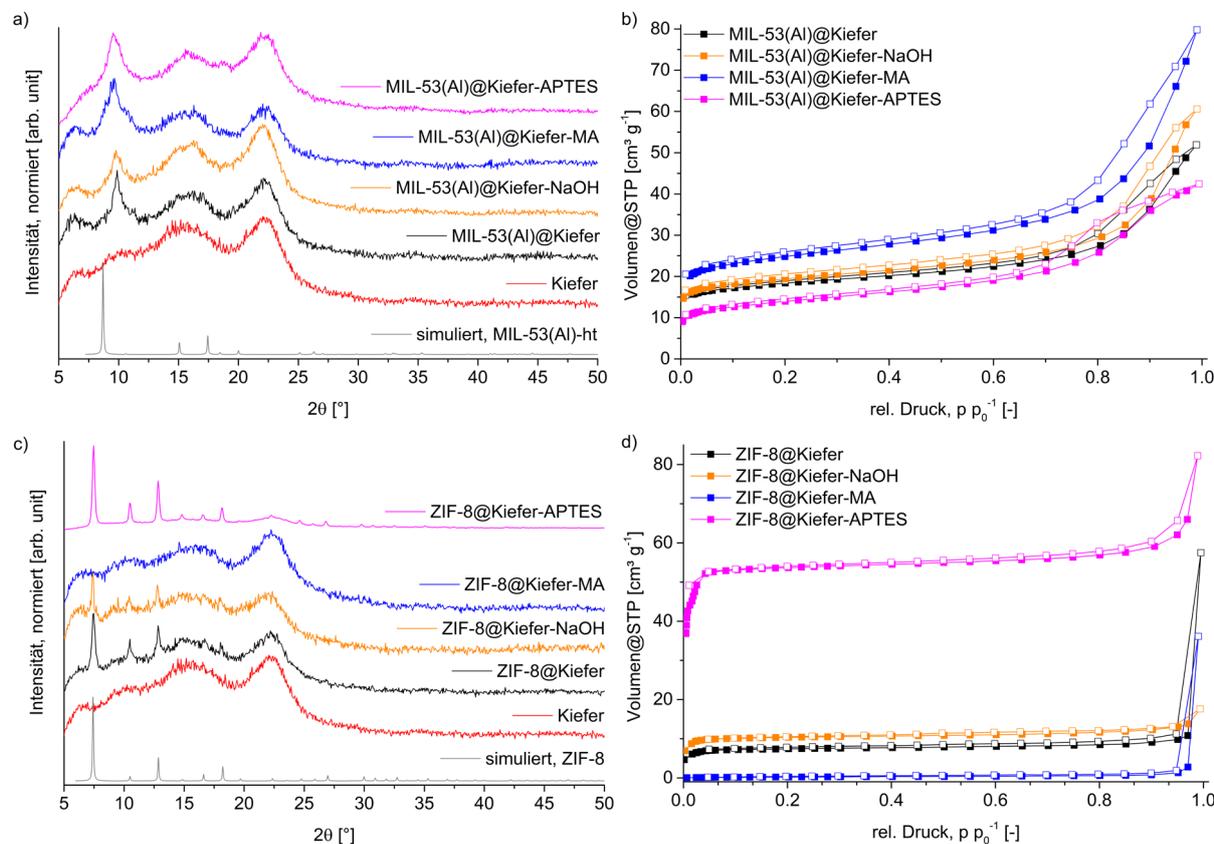
Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Synthese von Kompositmaterialien aus Metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs) mit Holz untersucht. Dabei wurde versucht, den Massenanteil des MOFs im Holz zu erhöhen, da bisher bekannte Materialien einen geringen MOF-Anteil im Komposit aufwiesen. Dazu wurde das Holz (in diesem Fall Kiefernholz) auf drei verschiedene Arten vorbehandelt. Holz besteht zu einem Großteil aus Cellulose und Hemicellulosen und verfügt daher über einen hohen Anteil an Hydroxy-Gruppen (der Cellulose und Hemicellulosen) und ebenso, wenn auch in geringerer Anzahl, über Carbonsäure-Gruppen (der Hemicellulosen). Durch eine Vorbehandlung mit Natronlauge werden die Carbonsäure-Gruppen deprotoniert, die entstehenden Carboxylate können stärker an Metallionen binden als protonierte Carbonsäuren oder Hydroxy-Gruppen (Kiefer-NaOH). Diese Methode wurde zuvor schon in anderen Veröffentlichungen genutzt. In dieser Arbeit wurden daher zwei weitere Methoden zur Funktionalisierung der Hydroxy-Gruppen untersucht, die zuvor noch nicht in Kombination mit Holz durchgeführt wurden. Zum einen war dies die Veresterung der Hydroxy-Gruppen mit Maleinsäureanhydrid (MA), wodurch die Anzahl der Carbonsäure-Gruppen im Holz deutlich erhöht wurde (Kiefer-MA). Zum anderen wurden die Hydroxy-Gruppen mit (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) silyliert, wodurch funktionelle Amino-Gruppen im Holz erzeugt werden konnten (Kiefer-APTES). Der Erfolg dieser Funktionalisierungen wurde mittel Infrarot-Spektroskopie (für Kiefer-NaOH und -MA) beziehungsweise energiedispersiver Röntgenspektroskopie (für Kiefer-APTES) nachgewiesen (Abbildung 26). Darüber hinaus konnte die erfolgreiche Funktionalisierung über den prozentualen Gewichtszuwachs bestimmt werden, welcher für Kiefer-MA bei 35 Gew.-% und für Kiefer-APTES bei 25 Gew.-% lag.



**Abbildung 26** Links: IR-Spektren von Kiefer, Kiefer-NaOH und Kiefer-MA. Rechts: EDX-Spektrum von Kiefer-APTES.

Nach der Holz-Funktionalisierung wurden Kompositmaterialien mit dem Carboxylat-verbrückten MOF MIL-53(Al) und dem Imidazolot-verbrückten MOF ZIF-8 hergestellt. Die Synthese von Kompositen mit MIL-53(Al) erfolgte unter solvothermalen Bedingungen bei

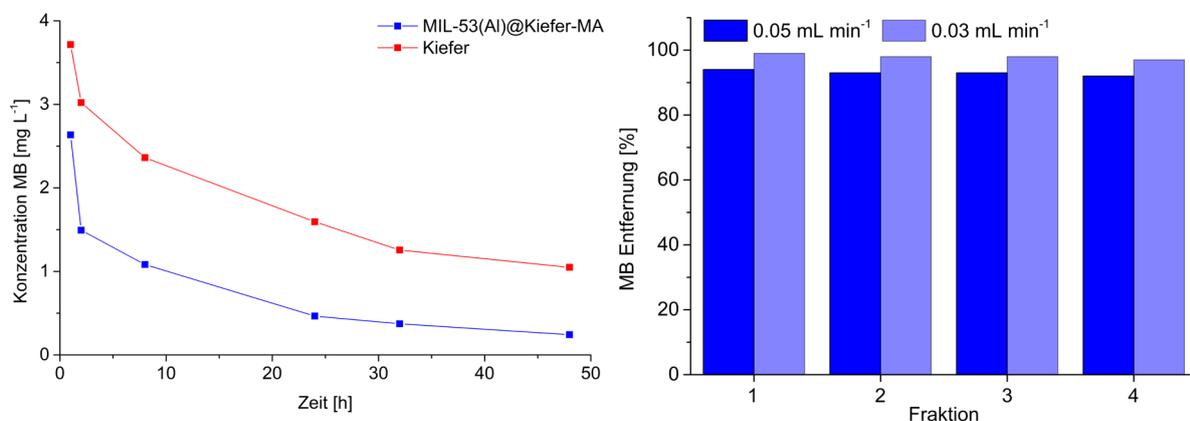
120 °C in DMF, während solche mit ZIF-8 bei Raumtemperatur in einer Mischung aus Wasser und Methanol hergestellt werden konnten. Die erfolgreiche Assemblierung der MOFs wurde mittels Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD) und Stickstoffsorptionsmessungen nachgewiesen (Abbildung 27).



**Abbildung 27** a) und c) PXRDs der MIL-53(Al)- und ZIF-8-Komposite verglichen zum Kiefernholz und den simulierten Diffraktogrammen von MIL-53(Al)-ht (CSD-Refcode: SABVUN01, Ref. 248) und ZIF-8 (CSD-Refcode: FAWCEN, Ref. 140). b) und d) N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen der MIL-53(Al)- und ZIF-8-Komposite, gefüllte Symbole stehen für den Adsorptionszweig, leere für den Desorptionszweig.

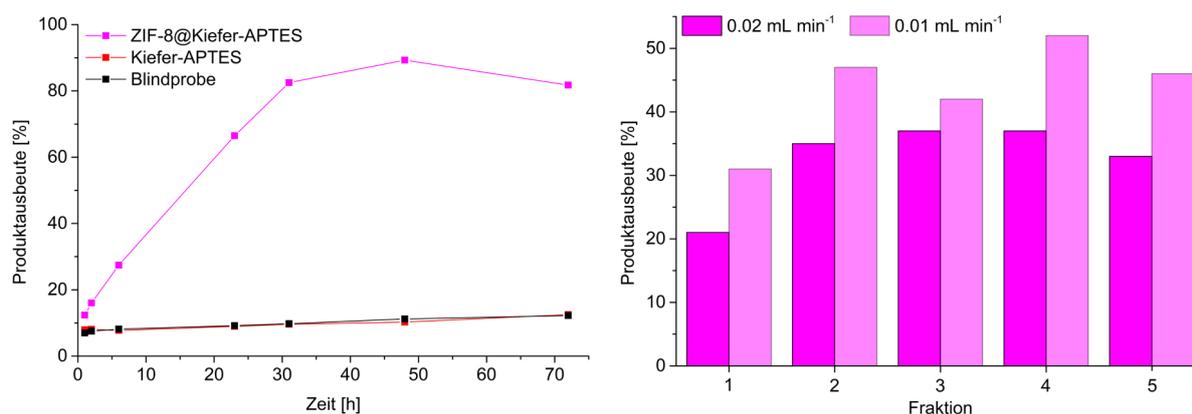
In Übereinstimmung mit den Erwartungen nach dem HSAB-Prinzip hatte das Komposit aus MIL-53(Al) mit dem Carboxylat-funktionalisiertem Holz Kiefer-MA die höchste BET-Oberfläche mit 92 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, was einem MOF-Anteil von etwa 11.0 Gew.-% entspricht. Im Falle von ZIF-8 hatte das Komposit mit dem Amino-funktionalisiertem Holz Kiefer-APTES die höchste BET-Oberfläche mit 236 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und einem entsprechenden MOF-Anteil von 11.2 Gew.-%. Umgekehrt hatten die Komposite MIL-53(Al)@Kiefer-APTES und ZIF-8@Kiefer-MA die geringsten BET-Oberflächen und MOF-Anteile. Die Ergebnisse der BET-Berechnung konnten zudem durch Atomabsorptionsspektroskopie bestätigt werden, wonach in den Kompositen MIL-53(Al)@Kiefer-MA und ZIF-8@Kiefer-APTES jeweils ein MOF-Anteil von 13.4 Gew.-% nachgewiesen werden konnte (basierend auf der Menge des nachgewiesenen Metalls). Auf rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen war zu sehen, dass die MOFs gleichmäßig auf der Oberfläche der Holzkanäle (Lumina) gewachsen sind. Bei MIL-53(Al)@Kiefer-MA bildete sich eine durchgehende Schicht vom MOF-Kristalliten kleiner als 100 nm auf den Lumina, die

Dicke dieser Schicht konnte auf etwa 700 nm geschätzt werden. In ZIF-8@Kiefer-APTES war eine durchgängige Belegung der Lumina mit Kristalliten von etwa 1  $\mu\text{m}$  Größe zu erkennen. Durch Quecksilberporosimetriemessungen konnte gezeigt werden, dass das Makroporenvolumen des Holzes (für Porendurchmesser zwischen 1 und 100  $\mu\text{m}$ ) als Folge der MOF-Einlagerung in beiden Fällen deutlich abnimmt. Für sehr kleine Porendurchmesser (kleiner als 0.01  $\mu\text{m}$ ) konnte hingegen ein höheres Porenvolumen verglichen zum Holz nachgewiesen werden, welches wahrscheinlich durch Mesoporen des MOFs beziehungsweise interpartikuläres Volumen zwischen den MOF-Kristalliten hervorgerufen wurde. Die beiden Komposite MIL-53(Al)@Kiefer-MA und ZIF-8@Kiefer-APTES wurden anschließend für die potentielle Anwendung in der Sorption von Schadstoffen aus Wasser beziehungsweise der heterogenen Katalyse untersucht. Die Sorption von Schadstoffen aus Wasser mit MIL-53(Al)@Kiefer-MA wurde durch die Sorption von Methylblau (MB) repräsentiert. Nach der Immersion in 50 mL einer MB-Lösung der Konzentration 5  $\text{mg L}^{-1}$  für 48 Stunden konnten im reinen Holz 77 % des MB adsorbiert werden. Nach der Einlagerung von MIL-53(Al) konnte die adsorbierte Menge auf 95 % erhöht werden als Folge der zusätzlichen Adsorption durch das MOF. Dies entsprach Sorptionskapazitäten von 3.2 beziehungsweise 3.9  $\text{mg g}^{-1}$  bei den gewählten Bedingungen. Die zeitaufgelöste Bestimmung der MB-Aufnahme unter denselben Bedingungen (Abbildung 28 links) und die Anpassung mit dem Modell pseudo-zweiter Ordnung ergab, dass das Komposit MIL-53(Al)@Kiefer-MA eine in etwa zweieinhalb Mal so schnelle Sorptionskinetik aufweist wie das reine Holz. Neben statischen Sorptionsexperimenten wurde auch die Sorption von MB unter kontinuierlichen Bedingungen untersucht, indem eine MB-Lösung (5  $\text{mg L}^{-1}$ ) mit Hilfe einer Spritzenpumpe durch das Komposit gepumpt wurde. Bei einer Pumprate von 0.05  $\text{mL min}^{-1}$  konnten in allen vier Fraktionen (eine Fraktion = 5 mL Lösung) 93 $\pm$ 1 % des vorhandenen MB adsorbiert werden. Wurde die Pumprate auf 0.03  $\text{mL min}^{-1}$  reduziert, lag die Entfernungseffizienz sogar bei 98 $\pm$ 1 % (Abbildung 28 rechts), obwohl die Kontaktzeit bei nur 6.5 Minuten lag.



**Abbildung 28** Links: Zeitaufgelöste MB-Sorption von MIL-53(Al)@Kiefer-MA und Kiefer bei Immersion in 50 mL einer 5  $\text{mg L}^{-1}$  MB-Lösung. Rechts: MB Entfernungsrates bei kontinuierlicher MB-Sorption durch MIL-53(Al)@Kiefer-MA mit unterschiedlichen Pumpraten.

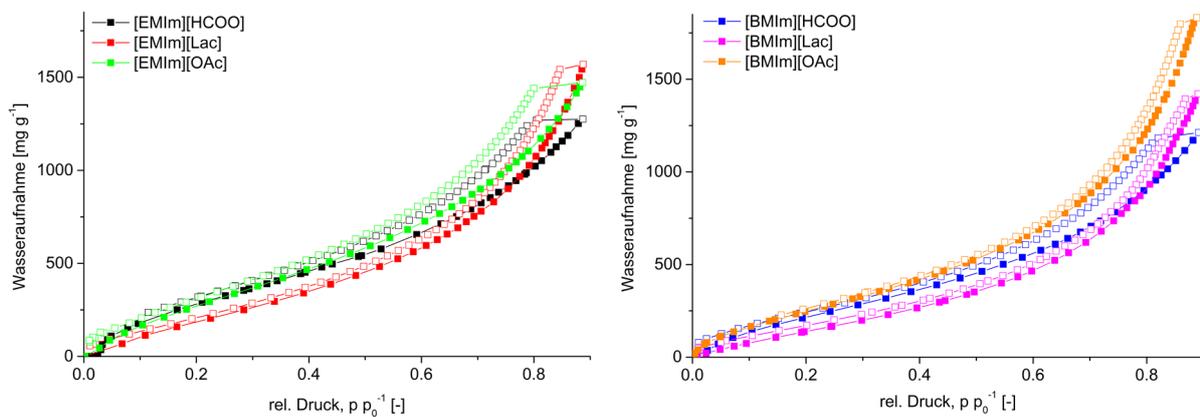
Das Komposit ZIF-8@Kiefer-APTES wurde für die Verwendung als heterogener Katalysator in der Knoevenagel-Kondensation zwischen Benzaldehyd und Malonsäuredinitril untersucht. Dabei zeigte das Komposit nach 48 Stunden Reaktion einen maximalen Umsatz von 89 %, das reine MOF ZIF-8 zeigte nach derselben Zeit einen ähnlichen Umsatz von 85 %. Für das reine Holz, beziehungsweise das funktionalisierte Holz Kiefer-APTES, konnte zwar ein Umsatz von 11 % beobachtet werden, allerdings war dieser genauso hoch wie bei der Blindprobe, die katalytische Aktivität stammte daher vom *in situ* synthetisierten MOF (Abbildung 29 links). Die Wiederverwendbarkeit des Komposit-Katalysators wurde über fünf Zyklen getestet, konnte aber bisher nicht zufriedenstellende Ergebnisse erzielen, die Produktausbeute lag nach dem fünften Zyklus bei nur noch 29 %. Auch für dieses Beispiel wurde die Anwendung unter kontinuierlichen Bedingungen untersucht, indem eine Lösung der Edukte ( $1 \text{ mol L}^{-1}$  in Toluol) mit einer Pumprate von  $0.02 \text{ mL min}^{-1}$  durch das Komposit gedrückt wurden. Dabei konnte für jede Fraktion (eine Fraktion =  $1 \text{ mL}$  Lösung), mit Ausnahme der ersten, ein Umsatz von  $35 \pm 2 \%$  erzielt werden. Wurde die Pumprate auf  $0.01 \text{ mL min}^{-1}$  reduziert, stieg der Umsatz nach der ersten Fraktion auf  $47 \pm 5 \%$ , obwohl die Kontaktzeit der Lösung mit dem Komposit nur etwa 40 Minuten betrug (Abbildung 29 rechts).



**Abbildung 29** Links: Zeitaufgelöste Produktausbeute für die Knoevenagel-Kondensation katalysiert durch ZIF-8@Kiefer-APTES, Kiefer-APTES und die Blindprobe. Rechts: Produktausbeute der Knoevenagel-Kondensation katalysiert durch ZIF-8@Kiefer-APTES unter kontinuierlichen Bedingungen bei unterschiedlichen Pumpraten.

In weiteren, unveröffentlichten Ergebnissen wurde versucht, Komposite mit dem MOF MIL-100(Fe) zu synthetisieren, da dieses in einer wässrigen Synthese bei Raumtemperatur hergestellt werden kann. Dabei traten allerdings einige Probleme auf, wie die geringe Diffusion des Linkers in das Holzinere, wodurch es zu einem Gradienten der MOF-Beladung innerhalb des Holzes kam. Der Versuch, dieses Problem durch die Verwendung dünner Holzscheiben zu umgehen, war ebenfalls wenig erfolgreich, da die resultierenden Komposite eine geringe Stabilität aufwiesen. Im Hinblick auf eine mögliche „grüne“ Synthese ist MIL-100(Fe) ein interessantes MOF, allerdings müssten zunächst Lösungen für die Probleme bei der Synthese gefunden werden.

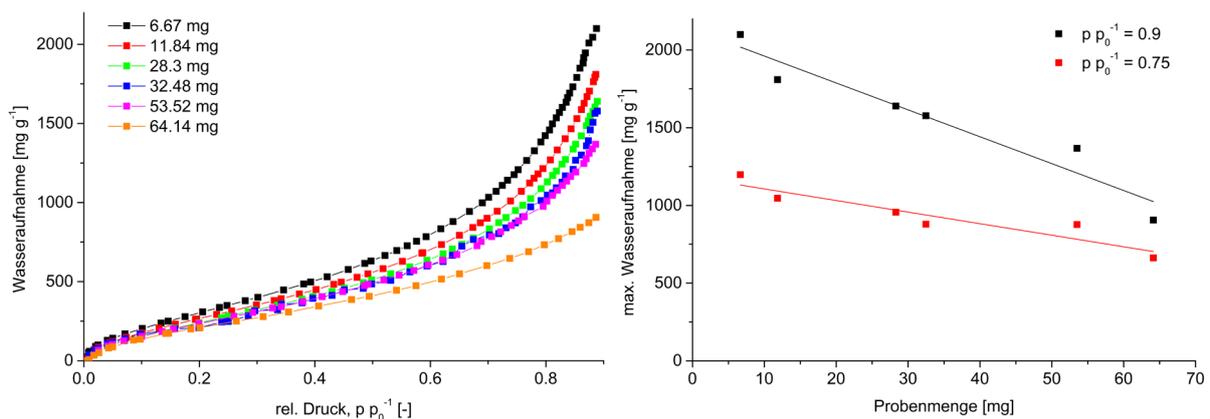
Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die Wassersorptionseigenschaften von hydrophilen ionischen Flüssigkeiten (ILs) untersucht, da hydrophile ILs als potenzielle Trocknungsmittel oder als Ersatz für Lithiumhalogenid-Lösungen in absorptionsgetriebenen Wärme-/Kältepumpen vorgeschlagen wurden. Dazu wurden Wassersorptionsisothermen bei 20 °C mit der statisch volumetrischen Methode aufgenommen, bisherige Studien untersuchten in der Regel nur die Wasseraufnahme gravimetrisch bei einer definierten relativen Luftfeuchtigkeit. Es wurden sechs ILs untersucht mit den Kationen 1-Ethyl-3-methylimidazolium [EMIm] und 1-Butyl-3-methylimidazolium [BMIm] und den Anionen Acetat [OAc], Formiat [HCOO] und Lactat [Lac]. Die ILs wurden über einen Anionenaustausch mit einem Ionenaustauscherharz aus den Halogeniden der Kationen hergestellt und mittels Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR), Ionenaustauschchromatografie, thermogravimetrischer Analyse und Karl-Fischer-Titration charakterisiert. Anschließend wurden die Wassersorptionsisothermen aufgenommen (Abbildung 30).



**Abbildung 30** Wassersorptionsisothermen der sechs ILs bei 20 °C. Links: [EMIm]-ILs; rechts: [BMIm]-ILs. Gefüllte Symbole repräsentieren den Absorptions-, leere den Desorptionszweig.

Alle ILs zeigten dabei sehr hohe Wasseraufnahmen über 1000 mg g<sup>-1</sup> bei einem relative Druck  $p/p_0 = 0.9$  mit einer stetigen Aufnahme von geringen zu hohen relativen Drücken. Zudem war die Hysterese zwischen Ab- und Desorption gering. Allerdings entsprachen die Ergebnisse nicht den Erwartungen. Zum Beispiel hatte die IL [BMIm][OAc] eine höhere Wassersorptionskapazität bei  $p/p_0 = 0.9$  als [EMIm][OAc], obwohl längere Alkylketten am Kation die Hydrophilie und damit auch die Sorptionskapazität senken sollten. Außerdem hatte die IL [EMIm][Lac] eine höhere Sorptionskapazität als die IL [EMIm][OAc], obwohl die zusätzliche Hydroxy-Gruppe im [Lac]-Anion die Anion-Kation-Wechselwirkung verstärken und damit die Sorptionskapazität verringern sollte. Auch aus Abschätzungen der molekularen Volumina wurde erwartet, dass die IL [EMIm][OAc] die höchste Sorptionskapazität aufweisen sollte. Bei wiederholter Messung der ILs fiel auf, dass die Sorptionskapazität stark von der Einwaage abhing, bei steigender Einwaage sank die maximale Sorptionskapazität. Dieser Effekt wurde für [BMIm][OAc] genauer untersucht für sechs verschiedene Einwaagen

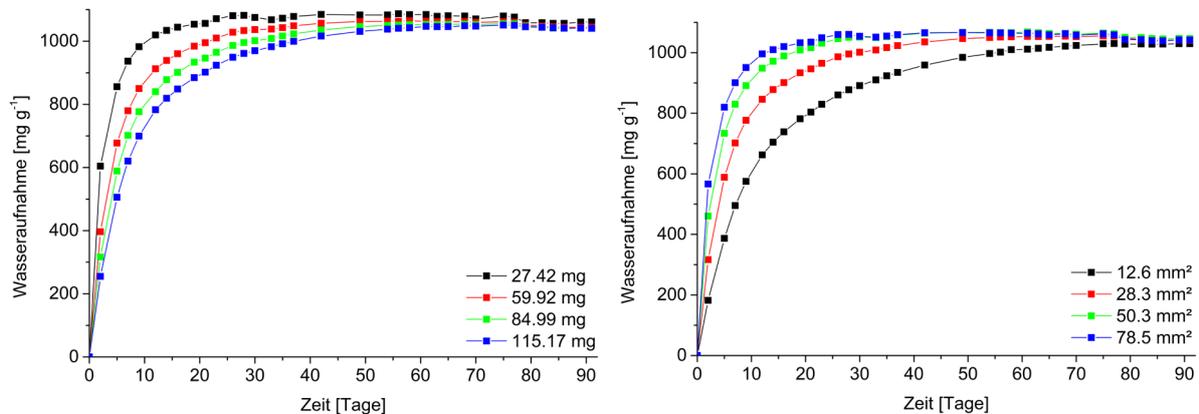
zwischen etwa 7 und 65 mg (Abbildung 31 links). Die maximale Sorptionskapazität bei  $p/p_0 = 0.9$  sank dabei von 2100 auf nur 900  $\text{mg g}^{-1}$  (von der kleinsten zur größten Einwaage). Die Ergebnisse verstärkten die Annahme eines kinetischen Effektes während des Absorptionsprozesses. Die Extrapolation der Massenabhängigkeit der Wasseraufnahme (Abbildung 31 rechts) auf unendlich geringe Einwaagen ergab eine Sorptionskapazität von etwa 2130  $\text{mg g}^{-1}$  ( $p/p_0 = 0.9$ ) beziehungsweise 1180  $\text{mg g}^{-1}$  ( $p/p_0 = 0.75$ ). In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass die maximale Sorptionskapazität durch einfaches Rühren der IL während der Messung auch signifikant erhöht werden kann, was ebenfalls für einen kinetisch Effekt spricht.



**Abbildung 31** Links: Wassersorptionsisothermen bei 20 °C von [BMIm][OAc] mit sechs unterschiedlichen Einwaage. Zur Vereinfachung ist nur die Absorption gezeigt. Rechts: Massenabhängigkeit der Sorptionskapazität von [BMIm][OAc] bei relativen Drücken von 0.9 und 0.75.

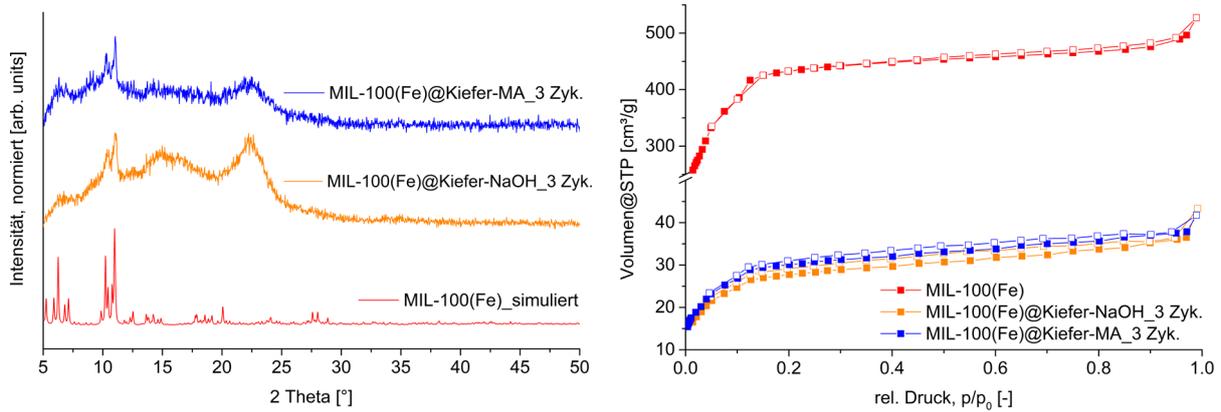
Zur weiteren Untersuchung mit [BMIm][OAc] wurden gravimetrische Sorptionsexperimente bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 75.5 % durchgeführt. Dazu wurden Proben der IL in einem geschlossenen System über einer gesättigten NaCl-Lösung aufbewahrt, die NaCl-Lösung erzeugte dabei die stabile Luftfeuchtigkeit. Es wurden zwei Experimente durchgeführt. Im ersten wurden unterschiedliche Mengen [BMIm][OAc] in Gefäßen mit dem gleichen Durchmesser vorgelegt, wodurch das Volumen bei gegebener Probenoberfläche variiert wurde. Im zweiten Experiment wurden gleiche Einwaagen der IL in Gefäßen mit unterschiedlichen Durchmessern vorgelegt, wodurch bei gegebenem Volumen die vorhandene Oberfläche der IL an der Luft-IL-Grenzfläche variiert wurde. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Abbildung 32 gezeigt. Dabei zeigte sich, dass die Absorption ein langsamer Prozess ist, das Gleichgewicht stellte sich schnellstens nach etwa 10 Tagen ein, teilweise aber auch erst nach über 50 Tagen. Bei identischer Oberfläche und variabler IL-Masse erreichte die Probe mit der geringsten Masse am schnellsten das Gleichgewicht, während bei gleicher Masse und der größten Oberfläche die Probe mit der größten verfügbaren Oberfläche das Gleichgewicht am schnellsten erreichte. Die Ergebnisse zeigten deutlich den kinetischen Effekt. Bei weiteren Messungen, in denen unterschiedliche Mengen IL in Gefäßen mit unterschiedlichen Durchmessern vorgelegt wurden, wodurch in allen Fälle ein ähnliches

Verhältnis von der Oberfläche an der Luft-IL-Grenzfläche zur IL-Masse ( $AMR = \text{Area-to-Mass-Ratio}$ ) erzielt wurde, konnte gezeigt werden, dass die Proben in nahezu identischer Zeit das Gleichgewicht der maximalen Wasseraufnahme erreichten. Zudem konnten die Ergebnisse auch mit der der IL  $[EMIm][OAc]$  reproduziert werden. Mit NMR-Diffusionsexperimenten von Wasser in  $[BMIm][OAc]$  konnte gezeigt werden, dass die Wassermoleküle in der IL etwa drei- bis viermal so hohe Diffusionskoeffizienten haben wie die IL-Ionen. In Summe zeigten diese Ergebnisse, dass die Absorption von Wasser von der IL-Oberfläche in die IL-Masse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt während des Sorptionsprozesses ist. Für potentielle Anwendungen in der Wassersorption sollten hydrophile ILs also folglich als dünne Filme angewandt werden, um solche Diffusionseffekte zu minimieren.

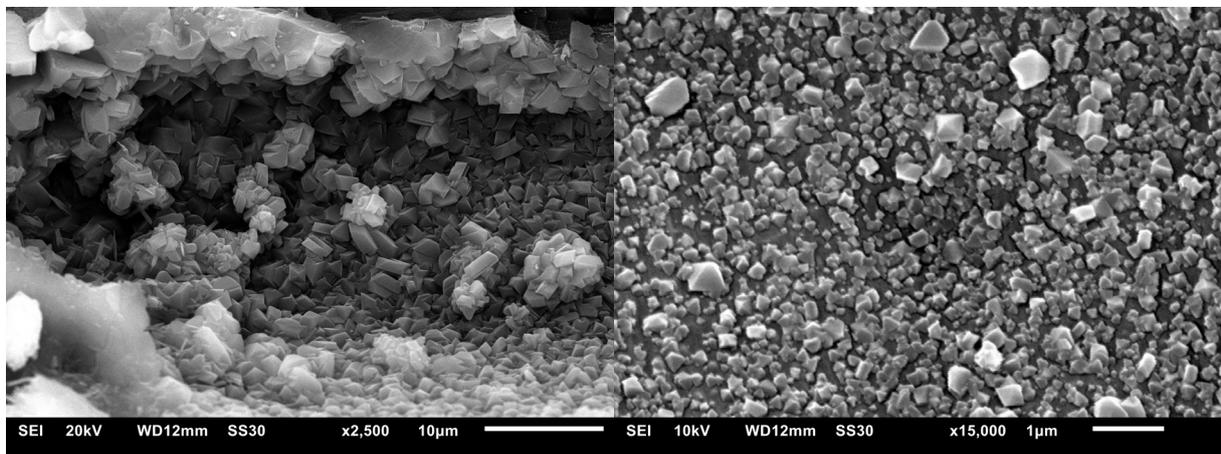


**Abbildung 32** Gravimetrische Wassersorptionskurven von  $[BMIm][OAc]$  bei 75.5 % relativer Luftfeuchtigkeit. Links: unterschiedliche Mengen IL in Gefäßen mit gleichem Durchmesser (6 mm). Rechts: gleiche Mengen IL (85 mg) in Gefäßen mit unterschiedlichen Durchmessern und daher unterschiedlicher Oberfläche.

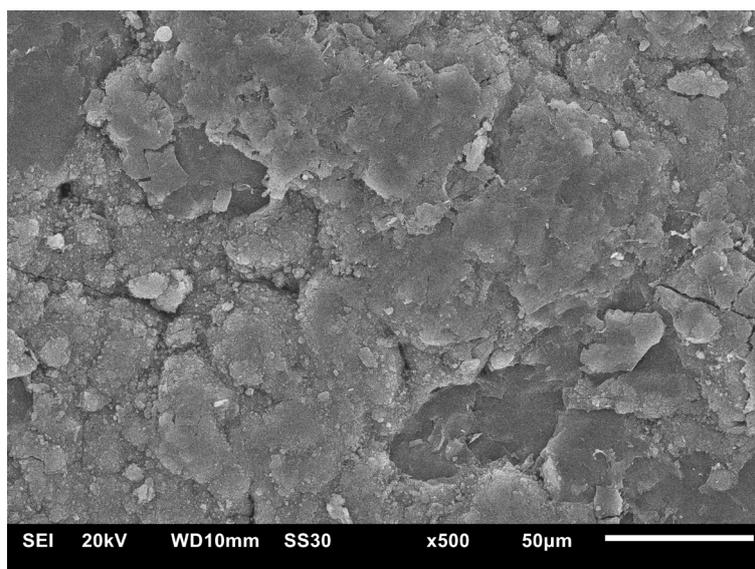
## 8 Anhang



**Abbildung 33** Links: PXRDS der MIL-100(Fe)@Kiefer-NaOH und @Kiefer-MA-Komposite nach Zyklisierung der Synthese im Vergleich zum simulierten Diffraktogramm des MOFs (CSD Refcode: CIGXIA, Ref. 246).



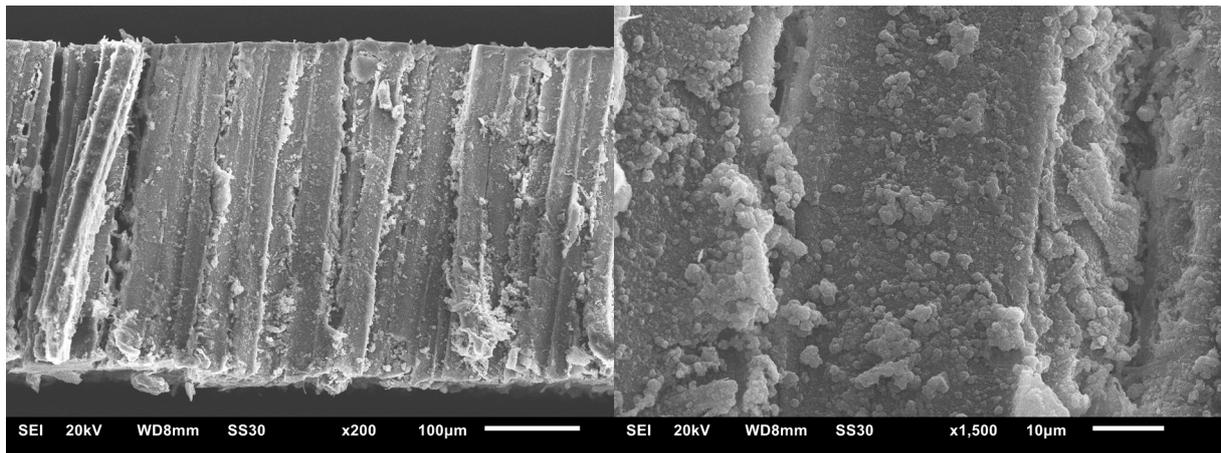
**Abbildung 34** REM-Aufnahmen des Komposites MIL-100(Fe)@Kiefer-MA nach 3 Synthesesyklen. Links: am Rand der Holzscheibe. Rechts: in der Mitte der Holzscheibe.



**Abbildung 35** REM-Aufnahme des Komposites MIL-100(Fe)@Kiefer-MA nach 3 Synthesesyklen. Blick von oben auf die Holzscheibe. Die Lumina sind vollständig blockiert und nicht mehr zu erkennen.



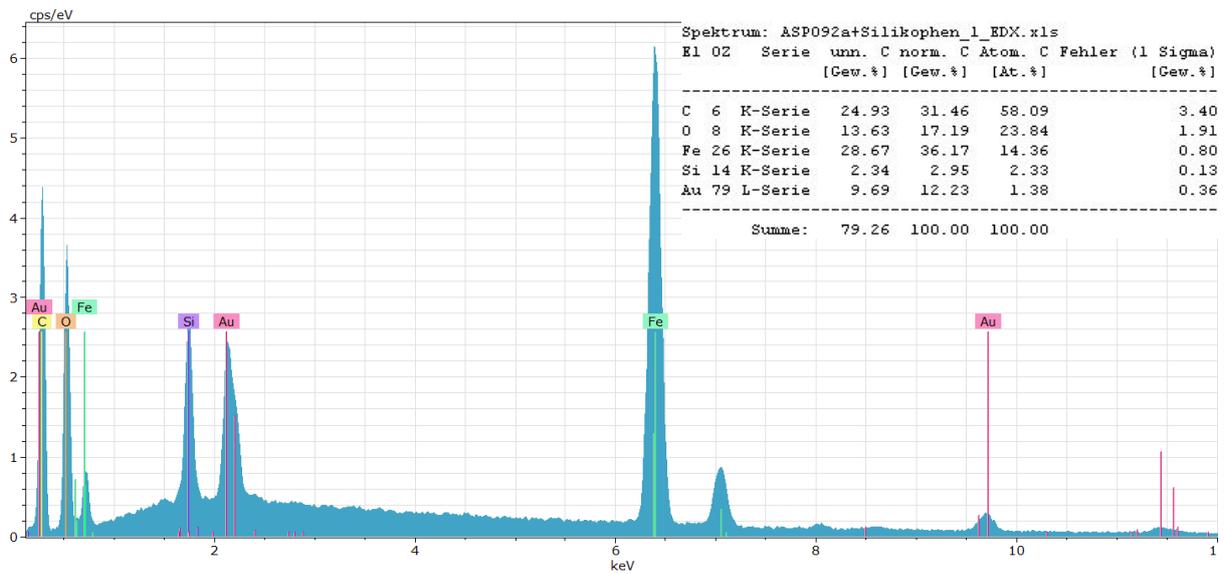
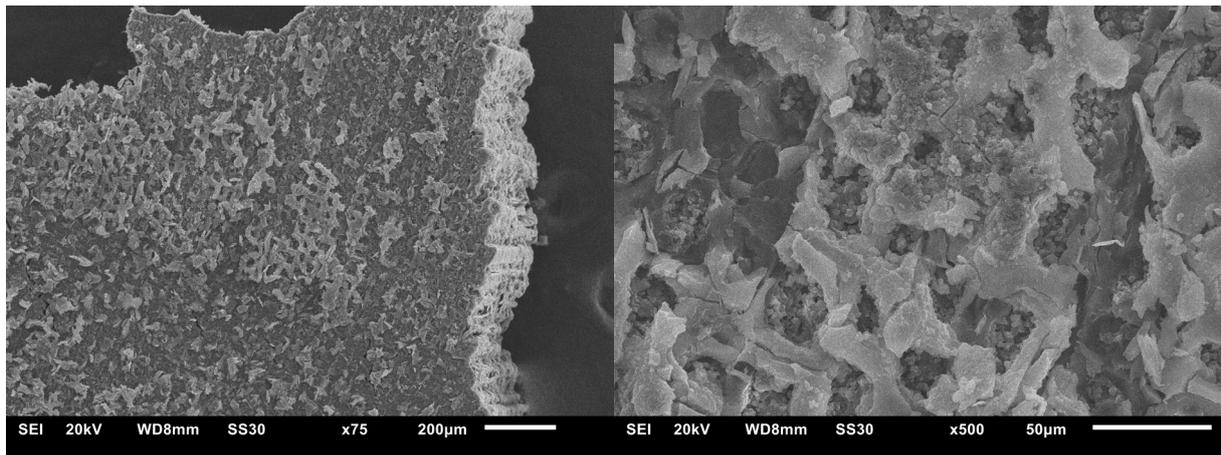
**Abbildung 36** Foto einer unbehandelten Holzscheibe (links) und eines MIL-100(Fe)@Kiefer-MA-Komposites (rechts).



**Abbildung 37** REM-Aufnahmen von MIL-100(Fe)@Tanne-NaOH in longitudinaler Ansicht (entlang der Wuchsrichtung der Lumina).



**Abbildung 38** Foto einer Tanne-MA Hobelscheibe (links) und eines MIL-100(Fe)@Tanne-MA-Komposites (rechts).



**Abbildung 39** Oben: REM-Aufnahmen der Probe MIL-100(Fe)@Tanne-MA\_3 Zykl.+Silikophen. Unten: Zugehöriges EDX-Spektrum inklusive der Auswertung atomarer Anteile.

## Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962–5964.
- <sup>2</sup> B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546–1554.
- <sup>3</sup> O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15507–15509.
- <sup>4</sup> O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401–10402.
- <sup>5</sup> O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- <sup>6</sup> S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724.
- <sup>7</sup> C. Janiak, J. K. Vieth. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2366–2388.
- <sup>8</sup> Suchergebnisse bei SciFinder<sup>®</sup> des Chemical Abstracts Service (CAS): <https://scifinder-n.cas.org/search/reference/62ecea3764bb65392fec52a4/1>; zuletzt aufgerufen am 28.07.2022.
- <sup>9</sup> K. K. Gangu, S. Maddila, S. B. Mukkamala, S. B. Jonnalagadda, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *446*, 61–74.
- <sup>10</sup> Y. Li, Y. Fu, B. Ni, K. Ding, W. Chen, K. Wu, X. Huang, Y. Zhang, *AIP Adv.* **2018**, *8*, 035012.
- <sup>11</sup> J. Lyu, X. Zhang, K.-I. Otake, X. Wang, P. Li, Z. Li, Z. Chen, Y. Zhang, M. C. Wasson, Y. Yang, P. Bai, X. Guo, T. Islamoglu, O. K. Farha, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1186–1192.
- <sup>12</sup> J. J. Perry, J. A. Perman, M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1400–1417.
- <sup>13</sup> S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- <sup>14</sup> H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- <sup>15</sup> G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.
- <sup>16</sup> O. I. Lebedev, F. Millange, C. Serre, G. Van Tendeloo, G. Férey, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6525–6527.
- <sup>17</sup> J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851.
- <sup>18</sup> H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 1230444.
- <sup>19</sup> X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1557–1559.
- <sup>20</sup> G. K. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan, J. M. Taylor, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1430–1449.
- <sup>21</sup> G. Yücesan, Y. Zorlu, M. Stricker, J. Beckmann, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *369*, 105–122.
- <sup>22</sup> G. Zahn, H. A. Schulze, J. Lippke, S. König, U. Sazama, M. Fröba, P. Behrens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *203*, 186–194.

- <sup>23</sup> C. Volkringer, T. Loiseau, M. Haouas, F. Taulelle, D. Popov, M. Burghammer, C. Riekkel, C. Zlotea, F. Cuevas, M. Latroche, D. Phanon, C. Knöfelv, P. L. Llewellyn, G. Férey, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5783–5791.
- <sup>24</sup> C. Heering, I. Boldog, V. Vasylyeva, J. Sanchiz, C. Janiak, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 9757-9768.
- <sup>25</sup> S. Millan, B. Gil-Hernández, E. Milles, S. Gökpınar, G. Makhloufi, A. Schmitz, C. Schlüsener, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8057-8067.
- <sup>26</sup> F. Zhai, Q. Zheng, Z. Chen, Y. Ling, X. Liu, L. Weng, Y. Zhou, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 2040-2043.
- <sup>27</sup> S. Ali Akbar Razavi, A. Morsali, *Coord. Chem Rev.* **2019**, *399*, 213023.
- <sup>28</sup> P. Z. Moghadam, A. Li, X.-W. Liu, R. Bueno-Perez, S.-D. Wang, S. B. Wiggin, P. A. Wood, D. Fairen-Jimenez, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8373-8387.
- <sup>29</sup> Y. Chen, X. Mu, E. Lester, T. Wu, *Prog. Nat. Sci.: Mater.* **2018**, *28*, 584-589.
- <sup>30</sup> P. Maniam, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5085-5097.
- <sup>31</sup> Z. Zhang, L. Zhang, L. Wojtas, M. Eddaoudi, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 928-933.
- <sup>32</sup> J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem Soc.* **2004**, *126*, 5666-5667.
- <sup>33</sup> X. Feng, H. S. Jena, C. Krishnaraj, K. Leus, G. Wang, H. Chen, C. Jia, P. Van Der Voort, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 60715-60735.
- <sup>34</sup> M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colón, P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9449-9451.
- <sup>35</sup> M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Watcher, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469-472.
- <sup>36</sup> S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey, *Chem. Commun.* **2006**, 284-286.
- <sup>37</sup> L. Yang, T. Zhao, I. Boldog, C. Janiak, Y.-Y. Yang, Q. Li, Y.-J. Zhou, Y. Xia, D.-W. Lai, Y.-J. Liu, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 989-996.
- <sup>38</sup> C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519-13526.
- <sup>39</sup> V. V. Butova, A. P. Budnyk, K. M. Charykov, K. S. Vetlitsyna-Novikova, C. Lamberti, A. V. Soldatov, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 901–904.
- <sup>40</sup> M. Perfecto-Irigaray, G. Beobide, O. Castillo, I. da Silva, D. García-Lojo, A. Luque, A. Mendia, S. Pérez-Yáñez, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5954–5957.
- <sup>41</sup> D. Zhu, M. Qiao, J. Liu, T. Tao, C. Guo, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 8143-8170.
- <sup>42</sup> X.-L. Luo, Z. Yin, M.-H. Zeng, M. Kurmoo, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 1208-1226.

- <sup>43</sup> A. Goldman, B. Gil-Hernández, S. Millan, S. Gökpınar, C. Heering, I. Boldog, C. Janiak, *CrystEngComm* **2020**, *22*, 2933-2944.
- <sup>44</sup> S. Xing, J. Liang, P. Brandt, F. Schäfer, A. Nuhnen, T. Heinen, I. Boldog, J. Möllmer, M. Lange, O. Weingart, C. Janiak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17998-18005.
- <sup>45</sup> A. D. Burrows, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3623-3642.
- <sup>46</sup> M. Y. Masoomi, A. Morsali, A. Shakshinamoorthy, H. Garcia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15188-15205.
- <sup>47</sup> S. Abednatanzi, P. Gohari Derakhshandeh, H. Depauw, F.-X. Coudert, H. Vrielinck, P. Van Der Voort, K. Leus, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2535-2565.
- <sup>48</sup> J.-S. Qin, S. Yuan, Q. Wang, A. Alsalmeh, H.-C. Zhou. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 4280-4291.
- <sup>49</sup> H. Reinsch, M. A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos, N. Stock, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 17-26.
- <sup>50</sup> C. Schlüsener, M. Xhinovci, S.-J. Ernst, A. Schmitz, N. Tannert, C. Janiak, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 4051-4062.
- <sup>51</sup> N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933-969.
- <sup>52</sup> D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553-8557.
- <sup>53</sup> K. Guesh, C. A. D. Caiuby, Á. Mayoral, M. Díaz-García, I. Díaz, M. Sanchez-Sanchez, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 1806–1813.
- <sup>54</sup> D. Fröhlich, E. Pantatosaki, P. D. Kolokathis, K. Markey, H. Reinsch, M. Baumgartner, M. A. van der Veen, D. E. De Vos, N. Stock, G. K. Papadopoulos, S. K. Henninger, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 11859-11869.
- <sup>55</sup> S. Kayal, A. Chakraborty, H. W. B. Teo, *Mater. Lett.* **2018**, *221*, 165-167.
- <sup>56</sup> A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 1026-1040.
- <sup>57</sup> A. K. Das, R. S. Vemuri, I. Kutnyakov, P. B. McGrail, R. K. Motkuri, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 28050.
- <sup>58</sup> S. Gökpınar, T. Diment, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 9895-9900.
- <sup>59</sup> S. H. Jhung, J.-H. Lee, J.-S. Chang, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **2005**, *26*, 880-881.
- <sup>60</sup> N. Tannert, S. Gökpınar, E. Hastürk, S. Nießing, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9850-9860.
- <sup>61</sup> N. A. Khan, S.-H. Jhung, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **2009**, *30*, 2921-2926.
- <sup>62</sup> M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132*, 121-127.
- <sup>63</sup> J. Fonseca, T. Gong, L. Jiao, H.-L. Jiang, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 10562-10611.
- <sup>64</sup> J. Marti-Rujas, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 13897–13916.
- <sup>65</sup> O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016–15021.

- <sup>66</sup> M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051-1069.
- <sup>67</sup> I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361-1403.
- <sup>68</sup> S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
- <sup>69</sup> D. A. Gómez-Gualdrón, P. Z. Moghadam, J. T. Hupp, O. K. Farha, R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 215-224.
- <sup>70</sup> J. Caro, *Chem. Ing. Tech.* **2018**, *90*, 1759-1768.
- <sup>71</sup> J. Rouquerol, O. Llewellyn, F. Rouquerol in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 160*, P. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, N. Seaton (Editoren), Elsevier, Amsterdam und Oxford, **2007**, S. 49-56.
- <sup>72</sup> K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8552-8556.
- <sup>73</sup> R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- <sup>74</sup> M. Ding, X. Cai, H.-L. Jiang, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10209-10230.
- <sup>75</sup> M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6632-6640.
- <sup>76</sup> F. Ahmadijokani, R. Mohammadkhani, S. Ahmadipouya, A. Shokrgozar, M. Rezakazemi, H. Molavi, T. M. Aminabhavi, M. Arjmand, *Chem. Eng. J.* **2020**, *399*, 125346.
- <sup>77</sup> M. Y. Zorainy, M. G. Alalm, S. Kaliaguine, D. C. Boffito, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 22159-22217.
- <sup>78</sup> J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10678-10679.
- <sup>79</sup> Y. Ming, J. Purewall, J. Yang, C. Xu, R. Soltis, J. Warner, M. Veenstra, M. Gaab, U. Müller, D. J. Siegel, *Langmuir* **2015**, *31*, 4988-4995.
- <sup>80</sup> J. Raziel Álvarez, E. Sánchez-González, E. Pérez, E. Schneider-Revueltas, A. Martínez, A. Tejada-Cruz, A. Islas-Jácome, E. González-Zamora, I. A. Ibarra, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 9192-9200.
- <sup>81</sup> C. Healy, K. M. Patil, B. H. Wilson, L. Hermanspahn, N. C. Harvey-Reid, B. I. Howard, C. Kleinjan, J. Kolien, F. Payet, S. G. Telfer, P. E. Kruger, T. D. Bennett, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *419*, 213388.
- <sup>82</sup> G. C. Shearer, S. Chavan, J. Ethiraj, J. G. Vitillo, S. Svelle, U. Olsbye, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4068-4071.
- <sup>83</sup> G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3749-3761.
- <sup>84</sup> A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chemistry* **2011**, *17*, 6643-6651.
- <sup>85</sup> B. Rungtaweevoranit, C. S. Diercks, M. J. Kalmutzki, O. M. Yaghi, *Faraday Discuss.* **2017**, *201*, 9-45.

- <sup>86</sup> H. Li, K. Wang, Y. Sun, C. T. Lollar, J. Li, H.-C. Zhou, *Mater. Today* **2018**, *21*, 108-121.
- <sup>87</sup> Z. Zhao, Z. Li, Y. S. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10015-10020.
- <sup>88</sup> L. Hamon, E. Jolimaître, G. D. Pirngruber, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 7497-7503.
- <sup>89</sup> J. Ren, H. W. Langmi, B. C. North, M. Mathe, *Int. J. Energy Res.* **2015**, *39*, 607-620.
- <sup>90</sup> B. Li, H.-M. Wen, W. Zhou, J. Q. Xu, B. Chen, *Chem* **2016**, *1*, 557-580.
- <sup>91</sup> D. Britt, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, *105*, 11623-11627.
- <sup>92</sup> P. Brandt, A. Nuhnen, S. Öztürk, G. Kurt, J. Liang, C. Janiak, *Adv. Sustainable Syst.* **2021**, *5*, 2000285.
- <sup>93</sup> N. Hanikel, M. S. Prévot, O. M. Yaghi, *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15*, 348-355.
- <sup>94</sup> E. Hastürk, S.-J. Ernst, C. Janiak, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2019**, *24*, 26-36.
- <sup>95</sup> W. Cheng, X. Tang, Y. Zhang, D. Wu, W. Yang, *Trends Food Sci. Technol.* **2021**, *112*, 268-282.
- <sup>96</sup> S. K. Panda, S. Mishra, A. K. Singh, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 7139-7155.
- <sup>97</sup> C. J. Doonan, C. J. Sumbly, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4044-4048.
- <sup>98</sup> M. Liu, J. Wu, H. Hou, *Chem. Eur. J.* **2018**, *25*, 2935-2948.
- <sup>99</sup> V. Stavila, A. A. Talin, M. D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5994-6010.
- <sup>100</sup> Y. Liu, X.-Y. Xie, C. Cheng, Z.-S. Shao, H.-S. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 10743-10763.
- <sup>101</sup> S. Keskin, S. Kızılel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 1799-1812.
- <sup>102</sup> Z. Chen, M. C. Wasson, R. J. Drout, L. Robison, K. B. Idrees, J. G. Knapp, F. A. Son, X. Zhang, W. Hierse, C. Kühn, S. Marx, B. Hernandez, O. F. Farha, *Faraday Discuss.* **2021**, *225*, 9-69.
- <sup>103</sup> T. Wu, N. Prasetya, K. Li, *J. Membr. Sci.* **2020**, *615*, 118483.
- <sup>104</sup> N. Stock in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* (Hrsg.: R. A. Scott), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2011**.
- <sup>105</sup> T. Loiseau, C. Volkringer, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *C. R. Chim.* **2015**, *18*, 1350-1369.
- <sup>106</sup> T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10223-10230.
- <sup>107</sup> C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekel, M. Haouas, F. Taulelle, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5695-5697.
- <sup>108</sup> C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, C. Mellot-Draznieks, M. Burghammer, C. Riekel, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 760-764.
- <sup>109</sup> T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373-1382.

- <sup>110</sup> A. Cadiau, J. S. Lee, D. Damasceno Borges, P. Fabry, T. Devic, M. T. Wharmby, C. Martineau, D. Foucher, F. Taulelle, C.-H. Jun, Y. K. Hwang, N. Stock, M. F. De Lange, F. Kapteijn, J. Gascon, G. Maurin, J.-S. Chang, C. Serre, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4775-4780.
- <sup>111</sup> T. Ahnfeldt, N. Guillou, D. Gunzelmann, I. Margiolaki, T. Loiseau, G. Férey, J. Senker, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5163–5166.
- <sup>112</sup> T. Steenhaut, Y. Filinchuk, S. Hermans, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 21483-21509.
- <sup>113</sup> I. Senkovska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *122*, 93–98.
- <sup>114</sup> C. Kiener, U. Müller and M. Schubert, Germany Pat. WO 2007/118841 A2, 2007.
- <sup>115</sup> D. Lenzen, J. Zhao, S.-J. Ernst, M. Wahiduzzaman, A. K. Inge, D. Fröhlich, H. Xu, H.-J. Bart, C. Janiak, S. Henninger, G. Maurin, X. Zou, N. Stock, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3025.
- <sup>116</sup> C. Volkringer, T. Loiseau, M. Haouas, F. Taulelle, D. Popov, M. Burghammer, C. Riekell, C. Zlotea, F. Cuevas, M. Latroche, D. Phanon, C. Knöfelv, P. L. Llewellyn, G. Férey, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5783-5791.
- <sup>117</sup> C. B. L. Tschense, N. Reimer, C.-W. Hsu, H. Reinsch, R. Siegel, W.-J. Chen, C.-H. Lin, A. Cadiau, C. Serre, J. Senker, N. Stock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1600-1608.
- <sup>118</sup> A. Samokhvalov, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *374*, 236-253.
- <sup>119</sup> K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 281-284.
- <sup>120</sup> F. Millange, C. Serre, G. Férey, *Chem. Commun.* **2002**, 822-823.
- <sup>121</sup> H. R. Abid, Z. H. Rada, J. Shang, S. Wang, *Polyhedron* **2016**, *120*, 103–111.
- <sup>122</sup> P. Serra-Crespo, E. Gobechiya, E. V. Ramos-Fernandez, J. Juan-Alcañiz, A. Martinez-Joaristi, E. Stavitski, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens, F. Kapteijn, J. Gascon, *Langmuir* **2012**, *28*, 12916–12922.
- <sup>123</sup> D. Himsl, D. Wallacher, M. Hartmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4639-4642.
- <sup>124</sup> V. Finsy, L. Ma, L. Alaerts, D. E. De Vos, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 221-227.
- <sup>125</sup> F. Zhang, X. Zou, X. Gao, S. Fan, F. Sun, H. Ren, G. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3583-3590.
- <sup>126</sup> D. V. Patil, P. B. Somayajulu Rallapalli, G. P. Dangi, R. J. Tayade, R. S. Somani, H. C. Bajaj, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 10516-10524.
- <sup>127</sup> C. Li, Z. Xiong, J. Zhang, C. Wu, *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 3414-3422.
- <sup>128</sup> L. Zhang, J. Wang, T. Du, W. Zhang, W. Zhu, C. Yang, T. Yue, J. Sun, T. Li, J. Wang, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 12573-12581.
- <sup>129</sup> K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 10186–10191.

- <sup>130</sup> X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang and X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1557–1559.
- <sup>131</sup> B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, Y. Xia, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 16811-16831.
- <sup>132</sup> A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58-67.
- <sup>133</sup> E.-Y. Chen, Y.-C. Liu, M. Zhou, L. Zhang, Q. Wang, *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *71*, 178-184.
- <sup>134</sup> Y. Li, F. Liang, H. Bux, W. Yang, J. Caro, *J. Membr. Sci.* **2010**, *354*, 48-54.
- <sup>135</sup> U. P. N. Tran, K. K. A. Le, N. T. S. Phan, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 120–127.
- <sup>136</sup> E. Sohoulı, M. Sadeghpour Karimi, E. Marzi Khosrowshahi, M. Rahimi-Nasrabadi, F. Ahmadi, *Measurement* **2020**, *165*, 108140.
- <sup>137</sup> S. Feng, X. Zhang, D. Shi, Z. Wang, *Front. Chem. Sci. Eng.* **2021**, *15*, 221-237.
- <sup>138</sup> K. Zhang, R. P. Lively, C. Zhang, R. R. Chance, W. J. Koros, D. S. Sholl and S. Nair; *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, *4*, 3618-3622.
- <sup>139</sup> Y.-R. Lee, M.-S. Jang, H.-Y. Cho, H.-J. Kwon, S. Kim, W.-S. Ahn, *Chem. Eng. J.* **2015**, *271*, 276–280.
- <sup>140</sup> W. Morris, C. J. Stevens, R. E. Taylor, C. Dybowski, O. M. Yaghi, M. A. Garcia-Garibay, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 13307–13312.
- <sup>141</sup> D. Fairen-Jimenez, S. A. Moggach, M. T. Wharmby, P. A. Wright, S. Parsons, T. Düren, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8900-8902.
- <sup>142</sup> R. Boada, J. Chaboy, S. Hayama, L. L. Keenan, A. A. Freeman, M. Amboage, S. Díaz-Moreno, *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 5935-5943.
- <sup>143</sup> Y. Pan, Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao, Z. Lai, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2071–2073.
- <sup>144</sup> Y. Lo, C. H. Lam, C.-W. Chang, A.-C. Yang, D.-Y. Kang, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 89148–89156.
- <sup>145</sup> R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939-943.
- <sup>146</sup> H. Dai, X. Yuan, L. Jiang, H. Wang, J. Zhang, J. Zhang, T. Xiong, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *441*, 213985.
- <sup>147</sup> J. B. James, Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.* **2017**, *532*, 9-19.
- <sup>148</sup> B. Valizadeh, T. N. Nguyen, K. C. Stylianous, *Polyhedron* **2018**, *145*, 1-15.
- <sup>149</sup> C. Xu, J. Yang, M. Veenstra, A. Sudik, J. J. Purewal, Y. Ming, B. J. Hardy, J. Warner, S. Maurer, U. Müller, D. J. Siegel, *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 3268-3274.
- <sup>150</sup> L. D. O’Neill, H. Zhang, D. Bradshaw, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5720-5726.
- <sup>151</sup> F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S. K. Henninger, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 24073-24082.
- <sup>152</sup> H. B. Tanh Jeazet, C. Staudt, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14003-14027.
- <sup>153</sup> D. Dietrich, C. Licht, A. Nuhnen, S.-P. Höfert, L. De Laporte, C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 19654-19667.

- <sup>154</sup> E. Hastürk, C. Schlüsener, J. Quodbach, A. Schmitz, C. Janiak, *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *280*, 277-287.
- <sup>155</sup> D. Bazer-Bachi, L. Assié, V. Lecocq, B. Harbuzaru, V. Falk, *Powder Technol.* **2014**, *255*, 52-59.
- <sup>156</sup> U. Betke, A. Lieb, *Adv. Eng. Mater.* **2018**, *20*, 1800252.
- <sup>157</sup> E. Hastürk, S.-P. Höfert, B. Topalli, C. Schlüsener, C. Janiak, *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *295*, 109907.
- <sup>158</sup> D. Bradshaw, A. Garai, J. Huo, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2344-2381.
- <sup>159</sup> T. Shutava, C. Jansen, K. Livanovich, V. Pankov, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 7053-7067.
- <sup>160</sup> Q. Ma, T. Zhang, B. Wang, *Matter* **2022**, *5*, 1070-1091.
- <sup>161</sup> X.-M. Liu, L.-H. Xie, Y. Wu, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2840-2866.
- <sup>162</sup> Y. Liu, Z. Ng, E. A. Khan, H.-K. Jeong, C.-B. Ching, Z. Lai, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *118*, 296-301.
- <sup>163</sup> Y. Hu, H. Lian, L. Zhou, G. Li, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 406-412.
- <sup>164</sup> V. K. Saini, J. Pires, *J. Chem. Educ.* **2012**, *89*, 276-279.
- <sup>165</sup> K. Tu, Y. Ding, T. Keplinger, *Carbohydr. Polym.* **2022**, *291*, 119539.
- <sup>166</sup> F. H. Schweingruber, U. Büntgen, *Dendrochronologia* **2013**, *31*, 187-191.
- <sup>167</sup> C. Chen, Y. Kuang, S. Zhu, I. Burgert, T. Keplinger, A. Gong, T. Li, L. Berglund, S. J. Eichhorn, L. Hu, *Nat. Rev. Mater.* **2020**, *5*, 642-666.
- <sup>168</sup> C. Jia, Y. Li, Z. Yang, G. Chen, Y. Yao, F. Jiang, Y. Kuang, G. Pastel, H. Xie, B. Yang, S. Das, L. Hu, *Joule* **2017**, *1*, 588-599.
- <sup>169</sup> L. Salmén, *Cellulose* **2022**, *29*, 1349-1355.
- <sup>170</sup> J. Ralph, C. Lapierre, W. Boerjan, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2019**, *56*, 240-249.
- <sup>171</sup> R. C. Pettersen in *The chemistry of solid wood*, *Advances in Chemistry Vol. 207*, R. Rowell (Editor), American Chemical Society, Washington, D.C., **1984**, S. 57-126.
- <sup>172</sup> H. J. Braun, *Bau und Leben der Bäume*, 4. Auflage, Rombach GmbH Druck- und Verlagshaus, Freiburg im Breisgau, **1998**, S. 49-62.
- <sup>173</sup> G. Daniel in *Wood Chemistry and Wood Biotechnology*, *Pulp and Paper Chemistry and Technology Vol. 1*, M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson (Editoren), De Gruyter, Berlin, **2009**, S. 45-70.
- <sup>174</sup> R. A. Parham, R. L. Gray in *The chemistry of solid wood*, *Advances in Chemistry Vol. 207*, R. Rowell (Editor), American Chemical Society, Washington, D.C., **1984**, S. 3-56.
- <sup>175</sup> M. Plötze, P. Niemz, *Eur. J. Wood Prod.* **2011**, *69*, 649-657.
- <sup>176</sup> A. Spieß, J. Wiebe, E. Iwaschko, D. Woschko, C. Janiak, *Mol. Syst. Des. Eng.* **2022**, *Advance Article*. DOI: 10.1039/D2ME00163B

- <sup>177</sup> J. E. Jakes, C. G. Hunt, S. L. Zelinka, P. N. Ciesielski, N. Z. Plaza, *Forests* **2019**, *10*, 1084.
- <sup>178</sup> X. Ma, Y. Xiong, Y. Liu, J. Han, G. Duan, Y. Chen, S. He, C. Mei, S. Jiang, K. Zhang, *Chem* **2022**, *8*, 2342–2361.
- <sup>179</sup> R. Guo, X. Cai, H. Liu, Z. Yang, Y. Meng, F. Chen, Y. Li, B. Wang, *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 2705–2712.
- <sup>180</sup> M. Su, R. Zhang, H. Li, X. Jin, J. Li, X. Yue, D. Qin, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 40277–40285.
- <sup>181</sup> K. Tu, B. Puértolas, M. Adobes-Vidal, Y. Wang, J. Sun, J. Traber, I. Burgert, J. Pérez-Ramírez, T. Keplinger, *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 1902897.
- <sup>182</sup> K. Tu, S. Büchele, S. Mitchell, L. Stricker, C. Liu, C. Goldhahn, J. Allaz, Y. Ding, R. Günther, Z. Zhang, J. Sun, S. Stucki, G. Panzarasa, S. C. Zeeman, I. Burgert, J. Pérez-Ramírez, T. Keplinger, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 8417–8426.
- <sup>183</sup> Z. Wang, Y. He, L. Zhu, L. Zhang, B. Liu, Y. Zhang, T. Duan, *Mater. Chem. Phys.* **2021**, *258*, 123964.
- <sup>184</sup> Z. Cui, J. Wu, Y. Xu, T. Wu, H. Li, J. Li, L. Kang, Y. Cai, J. Li, D. Tian, *Chem. Eng. J.* **2023**, *451*, 138371.
- <sup>185</sup> G. Huang, C. Huang, Y. Tao, H. Li, *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *564*, 150325.
- <sup>186</sup> L. Xu, Y. Xiong, B. Dang, Z. Ye, C. Jin, Q. Sun, X. Yu, *Mater. Des.* **2019**, *182*, 108006.
- <sup>187</sup> Y. Lu, D. Fan, Z. Shen, H. Zhang, H. Xu, X. Yang, *Nano Energy* **2022**, *95*, 107016.
- <sup>188</sup> M.-B. Wu, C. Zhang, Y. Xie, S. Huang, C. Liu, J. Wu, Z.-K. Xu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 51039–51047.
- <sup>189</sup> R. Tian, C. Duan, Y. Feng, M. Cao, J. Yao, *Energy Fuels* **2021**, *35*, 4604–4608.
- <sup>190</sup> H. Qin, Y. Zhou, Q. Huang, Z. Yang, R. Dong, L. Li, J. Tang, C. Zhang, F. Jiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 5460–5468.
- <sup>191</sup> X. Ma, S. Zhao, Z. Tian, G. Duan, H. Pan, Y. Yue, S. Li, S. Jian, W. Yang, K. Liu, S. He, S. Jiang, *Chem. Eng. J.* **2022**, *446*, 136851.
- <sup>192</sup> W. Zhang, M. Li, L. Zhong, J. Huang, M. Liu, *Mater. Today Energy* **2022**, *24*, 100951.
- <sup>193</sup> X. Zhang, Y. Liu, B. Zhu, H. Zhao, R. Mi, Z. Wang, P. He, *Appl. Phys. Lett.* **2022**, *121*, 63901.
- <sup>194</sup> A. Berthod, M.J. Ruiz-Ángel, S. Carda-Broch, *J. Chromatogr. A* **2018**, *1559*, 2–16.
- <sup>195</sup> K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *219*, 93–98.
- <sup>196</sup> T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084.
- <sup>197</sup> J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263–1264.
- <sup>198</sup> R. J. Gale, B. Gilbert, and R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2728–2729.
- <sup>199</sup> J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965–967.
- <sup>200</sup> Suchergebnisse bei SciFinder<sup>®</sup> des Chemical Abstracts Service (CAS): <https://scifinder-n.cas.org/search/reference/6331935c2b61ac0396fb8630/1>; zuletzt aufgerufen am

26.09.2022. Es wurde nach dem Begriff „ionic liquid“ gesucht innerhalb des Konzepts „Ionic liquids“. Die Suche wurde beschränkt auf Journal- und Review-Artikel veröffentlicht zwischen 1999 und 2021.

- <sup>201</sup> J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576.
- <sup>202</sup> T. Fischer, A. Sethi, T. Welton, J. Woolf, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 793–796.
- <sup>203</sup> J.-f. Liu, G.-b. Jiang, J. Å. Jönsson, *Trends Anal. Chem.* **2005**, *24*, 20–27.
- <sup>204</sup> M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnia, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567–5580.
- <sup>205</sup> B. Kosan, C. Michels, F. Meister, *Cellulose* **2008**, *15*, 59–66.
- <sup>206</sup> C. Vollmer, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2039–2057.
- <sup>207</sup> I. López-Martin, E. Burello, P. N. Davey, K. R. Seddon, G. Rothenberg, *ChemPhysChem* **2008**, *8*, 690–695.
- <sup>208</sup> N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150.
- <sup>209</sup> M. J. Earle, J. M.S.S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P.N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831–834.
- <sup>210</sup> T. Welton, *Green Chem.* **2011**, *13*, 225–225.
- <sup>211</sup> R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2003**, *5*, 361–363.
- <sup>212</sup> J. L. Anderson, J. Ding, T. Welton, D. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14247–14254.
- <sup>213</sup> J. Jacquemin, P. Husson, A. A. H. Padua, V. Majer, *Green Chem.* **2006**, *8*, 172–180.
- <sup>214</sup> J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2001**, *3*, 156–164.
- <sup>215</sup> Y. Cao, T. Mu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 8651–8664.
- <sup>216</sup> M. Kosmulski, J. Gustafsson, J. B. Rosenholm, *Thermochim. Acta* **2004**, *412*, 47–53.
- <sup>217</sup> A. A. Fernandez, M. J. A. van Dongen, D. Blanco-Ania, P. H. J. Kouwer, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 30267–30273.
- <sup>218</sup> M. G. Freire, C. M. S. S. Neves, P. J. Carvalho, R. L. Gardas, A. M. Fernandes, I. M. Marrucho, L. M. N. B. F. Santos, J. A. P. Coutinho, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13082–13089.
- <sup>219</sup> J. J. Beaulieu, J. L. Tank, M. Kopacz, *Chemosphere* **2008**, *70*, 1320–1328.
- <sup>220</sup> H. Ohno, K. Fukumoto, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1122–1129.
- <sup>221</sup> M. T. Garcia, N. Gathergood, P. J. Scammells, *Green Chem.* **2005**, *7*, 9–14.
- <sup>222</sup> S. Stevanovic, A. Podgorsek, L. Moura, C.C. Santini, A.A.H. Padua, M.F. Costa Gomes, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2013**, *17*, 78–88.
- <sup>223</sup> C. Ma, A. Laaksonen, C. Liu, X. Lu, X. Ji, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8685–8720.
- <sup>224</sup> B. D. Rabideau, A. E. Ismail, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5767–5775.
- <sup>225</sup> Y. Chen, X. Sun, C. Yan, Y. Cao, T. Mu, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 11523–11536.

- <sup>226</sup> H. Watanabe, T. Komura, R. Matsumoto, K. Ito, H. Nakayama, T. Nokami, T. Itoh, *Green Energy Environ.* **2019**, *4*, 139-145.
- <sup>227</sup> N. Merkel, M. Bücherl, M. Zimmermann, V. Wagner, K. Schaber, *Appl. Therm. Eng.* **2018**, *131*, 370–380.
- <sup>228</sup> F. Di Francesco, N. Calisi, M. Creatini, B. Melai, P. Salvo, C. Chiappe, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1712–1717.
- <sup>229</sup> A. Broderick, Y. Khalifa, M. B. Shiflett, J. T. Newberg, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 7337–7343.
- <sup>230</sup> T. Brünig, M. Maurer, R. Pietschnig, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 7228–7239.
- <sup>231</sup> L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5192–5200.
- <sup>232</sup> D. Ghoshdastidar, S. Senapati, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 10911–10920.
- <sup>233</sup> Y. Chen, Y. Cao, T. Mu, *Chem. Eng. Technol.* **2014**, *37*, 527–534.
- <sup>234</sup> Y. Cao, Y. Chen, X. Sun, Z. Zhang, T. Mu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 12252–12262.
- <sup>235</sup> D. A. Turton, J. Hunger, A. Stoppa, G. Hefter, A. Thoman, M. Walther, R. Buchner, K. Wynne, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11140–11146.
- <sup>236</sup> J. M. Slattery, C. Daguene, P. J. Dyson, T. J. S. Schubert, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5384–5388.
- <sup>237</sup> T. Brünig, K. Krekić, C. Bruhn, R. Pietschnig, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16200–16212.
- <sup>238</sup> F. Radakovitsch, F. Heym, A. Jess, *Chem. Eng. Trans.* **2018**, *69*, 667–672.
- <sup>239</sup> F. R. Radakovitsch, A. Jess, *Chem. Eng. J.* **2020**, *398*, 124689.
- <sup>240</sup> A. Wexler, S. Hasegawa, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1954**, *53*, 19–26.
- <sup>241</sup> Y. Cao, Y. Chen, L. Lu, Z. Xue, T. Mu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 2073–2083.
- <sup>242</sup> Y. Cao, X. Sun, Y. Chen, T. Mu, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *2*, 138–148.
- <sup>243</sup> Y. Chen, Y. Cao, X. Lu, C. Zhao, C. Yan, T. Mu, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 1959.
- <sup>244</sup> A. Dahi, K. Fatyeyeva, C. Chappey, D. Langevin, S. P. Rogalsky, O. P. Tarasyuk, S. Marais, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 76927–76938.
- <sup>245</sup> Z. Knor, *Catal. Rev.* **1968**, *1*, 257-313.
- <sup>246</sup> P. Horcajada, S. Surblé, C. Serre, D.-Y. Hong, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki, G. Férey, *Chem. Commun.* **2007**, 2820–2822.
- <sup>247</sup> F. Jeremias, A. Khutia, S. K. Henninger, C. Janiak, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10148-10151.
- <sup>248</sup> Y. Guo, J. Zhang, L.-Z. Dong, Y. Xu, W. Han, M. Fang, H.-K. Liu, Y. Wu, Y.-Q. Lan, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15518–15528.