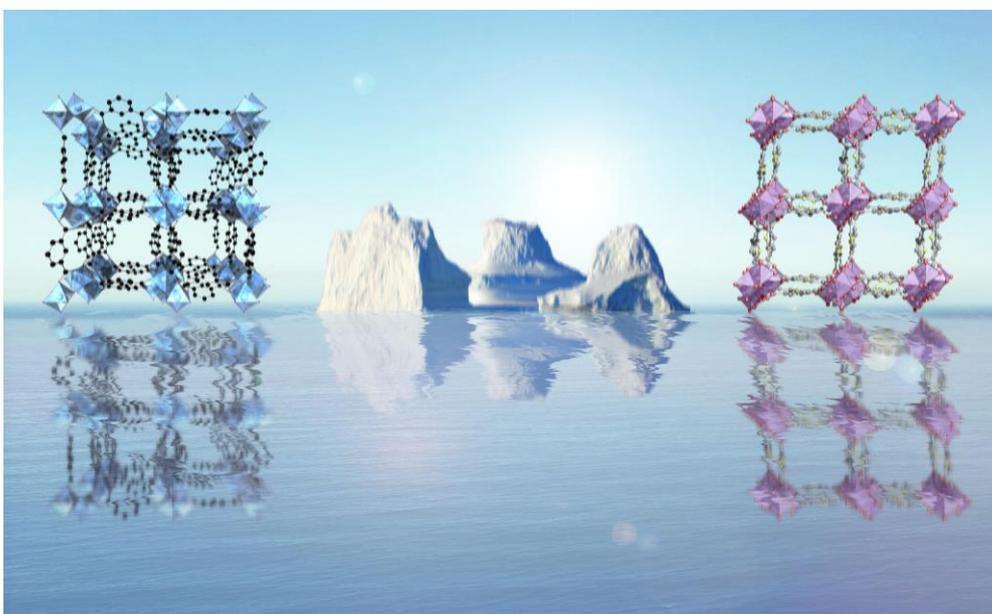


Dissertation

Erzeugung von Kälte mittels Wärme: Entwicklung neuer Adsorbentien und Anwendungsbeispiele auf Basis von 3D- Koordinationspolymeren



Zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts Universität zu Kiel

Vorgelegt von
Dirk Lenzen

Erster Gutachter: Prof. Dr. Norbert Stock

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bensch

Prüfungsdatum: 17.07.2019

Zum Druck genehmigt: 16.08.2019

Gez.: Prof. Dr. Frank Kempen Dekan

Meiner Frau Melanie und meiner Familie.

Danksagung

Ich möchte allen danken die mich während der letzten Jahre unterstützt haben und mit denen ich zusammenarbeiten durfte.

Als erstes möchte ich Herrn Prof. Stock danken. Es war nicht immer einfach aber wir haben richtig viel geschafft und großartige Ergebnisse erhalten und veröffentlicht. Danke für die Möglichkeit an diesem Thema arbeiten zu können und die immerwährende und großartige Unterstützung dabei.

Als nächstes möchte ich meinen Kollegen aus dem Arbeitskreis Stock danken. Ohne gute Kollegen wird das ganze sehr schwer und auf so manche Idee kommt man nur im Gespräch mit anderen. Die vielen Probleme die man hat lösen sich mit manch guten Tipp auch sehr schnell in Luft auf. Dank Niclas waren die DESY Aufenthalte, und das waren so einige, immer gut durchorganisiert und fruchtbar, danke für die viele Arbeit die du mit uns hattest. Danke auch Sebastian mit dem ich so manche Sache diskutieren konnte, natürlich nur Arbeit! Besonderer Dank gilt natürlich Milan und Helge, mit denen ich mir die letzten Jahre ein Labor geteilt habe, die immer geholfen haben wenn es nötig war. Es hat sehr viel Spaß gemacht.

Ein besonderer Dank gilt auch A. Ken Inge, mit dem ich die Möglichkeit hatte eine Veröffentlichung zu schreiben und der mir immer geholfen hat wenn es nötig war. Danke auch für die vielen lustigen Stunden am DESY.

Dank der Werkstatt, vor allem Ralf, und Hartmut konnte ich mein Vorführmodell für die Hannover Messe bauen und präsentieren.

Danke an die super Zusammenarbeit mit den Kooperationspartnern: dem Fraunhofer ISE und im Besonderen Stefan und Dominik, der Arbeitsgruppe von G. Maurin aus Montpellier und der Arbeitsgruppe von X. Zou aus Stockholm.

Danke auch an die F-Praktikanten (Dorothee Götz und Anna Wolf) und an meinen Bachelorstudenten Jaswant Bagiana. Auch der Spektroskopischen Abteilung möchte ich danken und allen die mal was für mich gemessen haben (z.B. Nicole oder Dana und Lisa).

Als letztes dran, aber immer noch am wichtigsten, ist die Familie. Besonderer Dank gilt natürlich meinen Eltern. Als letztes möchte ich meiner Frau Melanie danken, die immer da war wenn es mal wieder hektisch wurde und mich immer unterstützt hat egal was war. Ohne euch alle wäre es kaum zu schaffen gewesen.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Materialien welche das Herzstück der sogenannten Adsorptionswärmepumpen bzw. –kältemaschinen bilden. Diese - schon über ein Jahrhundert - bekannte Technik wurde, besonders durch neue Materialklassen, welche erst in den letzten Jahrzehnten entdeckt wurden, neu belebt. Diese Technik basiert auf der reversiblen Adsorption von Gasen wobei zusätzlich Verdampfungs- und Kondensationsprozesse eine wichtige Rollen spielen. Die Wärme bzw. Kälte die dabei freigesetzt wird, kann abgeführt und genutzt werden. Ein wichtiger Vorteil dieser Technik ist, dass die zum Betrieb benötigte Energie in Form von Wärme zur Verfügung gestellt werden kann. Noch entscheidender ist, dass mit den neuen Materialien, die in dieser Arbeit weiter betrachten oder erst entdeckt wurden, sehr niedrige Temperaturen zum Antrieb des Gerätes ausreichen. Dies eröffnet die Möglichkeit, Niedrigtemperaturabwärme oder Solarwärme direkt zu nutzen, und so erhebliche Mengen an Strom einzusparen und einen Beitrag gegen den Klimawandel zu leisten. Dies gilt insbesondere, da die Menge an Kälte die in den nächsten Jahren benötigt wird, rasant steigen wird.

Die erste untersuchte Verbindung gehört zur Klasse der Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOF, *engl. metal-organic framework*) und wurde 2013 von H. Reinsch entdeckt und auf den Namen CAU-10 ($[Al(OH)(C_8O_4H_4)] \cdot x H_2O$) getauft. In 2016 schließlich, konnte, in mehreren Arbeiten vom Fraunhofer ISE in Freiburg, die exzellente Eignung für die Anwendung (hohe Stabilität und sehr niedrige Antriebstemperaturen) dieser Verbindung gezeigt werden. Die bis dahin nur in einer Synthese mit dem giftigen Lösungsmittel Dimethylformamid erhältliche Verbindung wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine völlig neue „grüne“ Art hergestellt. Dabei gelang es, die Verbindung nicht nur unter Normaldruck sondern auch in großen Mengen (mehrere kg durch Synthese in mehreren Ansätzen) herzustellen. Es wurden verschiedene anwendungsbezogene Tests durchgeführt und abschließend ein Wärmetauscher beschichtet und dessen Leistungsdaten in einem Test gemessen. Das Material zeigt herausragende Eigenschaften welche im Rahmen dieser Arbeit, besonders bezogen auf die Anwendung, weiter präzisiert werden konnten.

Die Optimierung schon bekannter Synthesen und Verbindungen ist nicht das einzige Feld auf dem geforscht wurde. Mit der Verbindung CAU-23 ($[Al(OH)(C_6SO_4H_2)] \cdot x H_2O$), welche im Rahmen dieser Arbeit entdeckt wurde, konnte eine neue, für die Anwendung sehr interessante Verbindung entdeckt werden. Diese mit der Thiophendicarbonsäure hergestellte Verbindung enthält zusätzlich eine neue, bisher unbekannte anorganische Baueinheit für cis- und trans-eckenverknüpfte $[AlO_6]$ -Polyeder. Die Strukturaufklärung für diese nanokristallin anfallende Verbindung gestaltete sich schwierig, wodurch bei der

Strukturlösung und anschließenden Verfeinerung auf Einkristallelektronenbeugungsdaten und Röntgenpulverdiffraktometriemessungen an einer Synchrotronquelle zurückgegriffen werden musste. Nach erfolgreicher Strukturverfeinerung, wurden die Wassersorptionsdaten gemessen und der Mechanismus der Wasseraufnahme, unter Verwendung durch GCMC Simulationen ermittelt werden. Die für die Anwendung wichtigsten Parameter wurden ebenfalls berechnet. CAU-23 zeigt, insbesondere durch seine niedrige nötige Antriebstemperatur (60 °C) und seine große Aufnahmekapazität (0.35 g_{H2O}/g_{MOF}) exzellente Eigenschaften für die Anwendung in Adsorptionskältemaschinen.

Eine Besonderheit der Aluminium MOFs, welche für diese Art von Sorptionsanwendungen diskutiert werden, ist ihre strukturelle Flexibilität bei Wasseraufnahme bzw. -abgabe. Um dies weiter zu untersuchen wurde für die 2015 gefundenen Verbindung MIL-160 ([Al(OH)(C₆O₅H₂)] · x H₂O) die strukturelle Änderung bei Wasseraufnahme im Detail untersucht. Zusätzlich konnte die postulierte Kristallstruktur der wassergefüllten Form bestätigt werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass diese strukturelle Änderung durch die Adsorption von Wasser induziert ist und weder bei Stickstoffaufnahme bei 77 K noch bei Temperaturänderung auftritt.

Abstract

The present work deals with materials that form the centerpiece of so-called adsorption heat pump or chiller devices. This technique, which has been known for more than a century, has returned to the scientific focus as new classes of relevant materials have been discovered in recent decades, especially in the last few years. The performance of these materials is based on their ability to reversibly adsorb gases, which allows for the control of evaporation or condensation in these devices. The heat or cold that is generated by this process can be utilized. The most important advantage is that these devices can be driven by heat. More importantly, with the new materials, some of which have been further explored or discovered in this work, very low temperatures are sufficient to drive the device. This opens up the possibility of directly using low-temperature waste heat or solar heat, thereby saving considerable amounts of electricity and making a significant contribution to avoid grievous consequences of climate change. This is particularly true as the amount of cooling needed within the next years or decades will increase rapidly.

The first compound that was investigated in this project belongs to the class of metal-organic frameworks (MOFs) and was discovered in 2013 by H. Reinsch. It was named CAU-10 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_4)] \cdot x \text{H}_2\text{O}$). Until 2016, several studies at Fraunhofer ISE in Freiburg demonstrated the excellent suitability of this compound for heating/cooling devices (high stability and very low driving temperatures). The material, which until then could only be synthesized using the toxic solvent dimethyl formamide, was prepared in this work through a completely new "green" synthesis route. The compound could be produced under ambient pressure and in large quantities (several kg). Various application-related tests were carried out and finally a full-scale heat exchanger was coated and its performance data measured in an application related test. The material shows outstanding properties that could be further specified in the context of this work, especially in relation to the application.

The synthesis optimization of already known compounds was not the only focus of research conducted within this project. CAU-23 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_6\text{SO}_4\text{H}_2)] \cdot x \text{H}_2\text{O}$) was discovered during this project, which proved to be a very interesting compound for the targeted application. This compound, prepared with thiophene dicarboxylic acid, contains a new previously unknown inorganic structural building unit for compounds of cis- and trans-corner sharing $[\text{AlO}_6]$ -polyhedra. Structure elucidation of this nanocrystalline compound proved to be rather difficult by conventional techniques due to small crystallite size. Thus single-crystal electron diffraction was implemented for structure solution followed by structure refinement against high-resolution synchrotron X-ray powder diffraction data. After successful refinement, the water sorption data were measured and the mechanism of water uptake was simulated using Grand Canonical Monte Carlo calculations. The parameters which are important for

the application were also calculated. CAU-23 shows excellent performance characteristics, especially due to its low driving temperature requirement (60 °C) and its high sorption capacity (0.35 g_{H₂O}/g_{MOF}).

A peculiarity of the aluminum compounds, which are discussed for this type of sorption application, is their structural flexibility during water uptake. In order to examine this further, the structural changes during water uptake was investigated for the compound MIL-160 ([Al(OH)(C₆O₅H₂)] · x H₂O), first reported in 2015. This structural change is induced by the water adsorption and does not occur during nitrogen uptake at 77 K or by temperature change.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ADC	Adsorptionkältemaschine (engl. <i>adsorption driven chiller</i>)
ADH	Adsorptionwärmepumpe (engl. <i>adsorption driven heater</i>)
AIPO	Aluminiumphosphat
as	wie hergestellt (engl. <i>as synthesized</i>)
CAU	Christian Albrechts Universität zu Kiel)
CCDC/CSD	Kristallografiedatenbank Cambridge (Cambridge Crystallographic Data Centre / Cambridge Structure Database)
COP	Effizienzzahl (engl. <i>coefficient of performance</i>)
CYCU	Chung Yuan Christian University , Taiwan
DMF	N,N-Dimethylformamid
HKUST	Hong Kong university of science and technology
ht	hohe Temperatur (engl. <i>high temperature</i>)
IBU	anorganische Baueinheit (engl. <i>inorganic building unit</i>)
IR	Infrarot
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
L	Linker
lt	niedrige Temperatur (engl. <i>low temperature</i>)
MIL	Material aus dem Institut Lavoisier in Versailles (Matériaux de l'Institut Lavoisier)
MOF	Metall-organische Gerüstverbindung (engl. <i>metal-organic framework</i>)
NOTT	Universität Nottingham
SAPO	Siliciumaluminiumphosphat
UiO	Universität in Oslo (Universitetet i Oslo)
Wü	Wärmeübertrager
ZIF	Zeolith Imidazol Netzwerk (engl. <i>zeolitic imidazole framework</i>)

Verzeichnis der organischen Moleküle und ihrer verwendeten Abkürzungen

Zur Verständlichkeit sind die in der Arbeit verwendeten organischen Moleküle, alphabetisch nach ihren Abkürzungen, in **Tab. I** angegeben und ihre Struktur wird in **Abb. I** gezeigt (mit * am Namen markierte Chemikalien wurden nicht mit aufgeführt).

Tab. I: Abkürzungen, Namen bzw. Trivialnamen und Summenformel von in der Arbeit vorkommenden organischen Molekülen

Nr.	Abkürzung	Name/Trivialname	Summenformel
1	1,4-H ₂ NDC	1,4-Naphthalindicarbonsäure	C ₁₂ O ₄ H ₈
2	1H-ICA	Imidazol-2-carboxyaldehyd	C ₄ N ₂ OH ₆
3	1H-MCIM	4-Methyl-5-imidazolcarboxaldehyd	C ₅ N ₂ OH ₇
4	2,6-H ₂ NDC	2,6-Naphthalindicarbonsäure	C ₁₂ O ₄ H ₈
5	BTDD	Bis(1H-1,2,3-triazolo[4,5-b],[4',5'-l])- dibenzo-[1,4]dioxin	C ₁₂ N ₆ O ₂ H ₆
6	BTRE	1,2-Bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethan	C ₆ N ₆ H ₈
7	DMA	Dimethylammonium*	C ₂ NH ₈
8	DPSDA	Diphenyl-sulfo-3,3',4,4'-tetracarbonsäuredianhydrid	C ₁₆ SO ₈ H ₆
9	H ₂ ADB	Azo-4,4'-dibenzoesäure	C ₁₄ N ₂ O ₄ H ₁₀
10	H ₂ BPDC	4,4'-Biphenyldicarbonsäure	C ₁₆ O ₄ H ₁₀
11	H ₂ BPDC-SO ₂	5,5-Dioxo-dibenzothiophen-3,7-dicarbonsäure	C ₁₀ SO ₆ H ₈
12	H ₂ BPHDC	4,4'-Benzophenondicarbonsäure	C ₁₅ O ₅ H ₁₀
13	H ₂ BPYDC	2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure	C ₁₂ N ₂ O ₄ H ₁₀
14	H ₂ CDC	1,4-Cyclohexandicarbonsäure	C ₈ O ₄ H ₁₀
15	H ₂ FDC	2,5-Furandicarbonsäure	C ₆ O ₅ H ₄
16	H ₂ FUM	Fumarsäure	C ₄ O ₄ H ₄
17	H ₂ HDC	Adipinsäure	C ₆ O ₄ H ₁₀
18	H ₂ HFIPBB	Hexafluoro-isopropyl-2,2-bisbenzoesäure	C ₁₇ F ₆ O ₄ H ₁₀
19	H ₂ MES	Mesaconsäure	C ₅ O ₄ H ₆
20	H ₂ ODB	4,4'-Oxydibenzoesäure	C ₁₄ O ₅ H ₁₀
21	H ₂ pDBQ	2,5-Dihydroxy- <i>p</i> -benzoquinone	C ₆ O ₄ H ₄
22	H ₂ PYDC	Pyrazin-2,5-dicarbonsäure	C ₆ N ₂ O ₄ H ₄
23	H ₂ PzDC	3,5-Pyrazoldicarbonsäure	C ₅ N ₂ O ₄ H ₄
24	H ₂ SBDC	Stilben-4,4'-dicarbonsäure	C ₁₆ O ₄ H ₁₂
25	H ₂ SDB	Sulfo-4,4'-dibenzoensäure	C ₁₄ SO ₆ H ₁₀
26	H ₂ TDC	2,5-Thiophendicarbonsäure	C ₆ SO ₄ H ₄
27	H ₃ BTB	Benzol-1,3,5-trisbenzoesäure	C ₂₇ O ₆ H ₁₈
28	H ₃ BTC	Trimesinsäure	C ₉ O ₆ C ₆

Tab. I: Fortsetzung.

Nr.	Abkürzung	Name/Trivialname	Summenformel
29	H ₃ B TTC	Benzo-tris-thiophenecarbonsäure	C ₁₅ S ₃ O ₆ H ₆
30	H ₃ NTB	4,4',4''-Nitrilotribenzoesäure	C ₂₁ NO ₆ H ₁₅
31	H ₃ PTC	2,4,6-Pyridinetricarbonsäure	C ₈ NO ₆ H ₅
32	H ₃ TATB	4,4',4''-S-triazine-2,4,6-triyl-tribenzoesäure	C ₂₄ N ₃ O ₆ H ₁₈
33	H ₄ BPTC	3,3',5,5'-Biphenyltetracarbonsäure	C ₁₆ O ₈ H ₁₀
34	H ₄ BTEB	1,2,4,5-Tetrakis(4-carboxylphenyl)-benzol	C ₃₄ O ₈ H ₂₂
35	H ₄ BTEC	Pyromelithsäure	C ₁₀ O ₈ H ₆
36	H ₄ MDIP	3,3',5,5'-Tetracarboxydiphenyl-methan	C ₁₇ O ₈ H ₁₂
37	H ₄ NTC	Naphthalin-1,3,6,8-tetracarbonsäure	C ₁₄ O ₈ H ₈
38	H ₄ PTB	<i>Meso</i> -tetra(4-carboxyl-phenyl)porphyrin	C ₄₈ N ₄ O ₈ H ₃₀
39	H ₄ TCPT	3,3',5,5'-Tetrakis(4-carboxylphenyl)-terphenyl	C ₄₆ O ₈ H ₃₀
40	H ₆ BHC	Benzolhexancarbonsäure	C ₁₂ O ₁₂ H ₆
41	HAC	Essigsäure*	C ₂ O ₂ H ₄
42	HBA	Benzoessäure*	C ₇ O ₂ H ₆
43	HFA	Ameisensäure*	CO ₂ H ₂
44	HOiP	2-Propanol*	C ₃ OH ₈
45	HOME	Methanol*	COH ₄
46	<i>m</i> -H ₂ BDC	Isophthalsäure	C ₈ O ₄ H ₆
47	<i>m</i> -H ₂ PDC	3,5-Pyridindicarbonsäure	C ₇ NO ₄ H ₅
48	MTB	Tetra(4-carboxylphenyl)-methan	C ₂₉ O ₈ H ₂₀
49	<i>o</i> -H ₂ BDC	Phthalsäure	C ₈ O ₄ H ₆
50	<i>p</i> -H ₂ BDC	Terephthalsäure	C ₈ O ₄ H ₆

Abb. I: Strukturen ausgewählter in Tab. 1 aufgeführter organischer Moleküle, die als Linker zur Synthese von MOFs eingesetzt wurden.

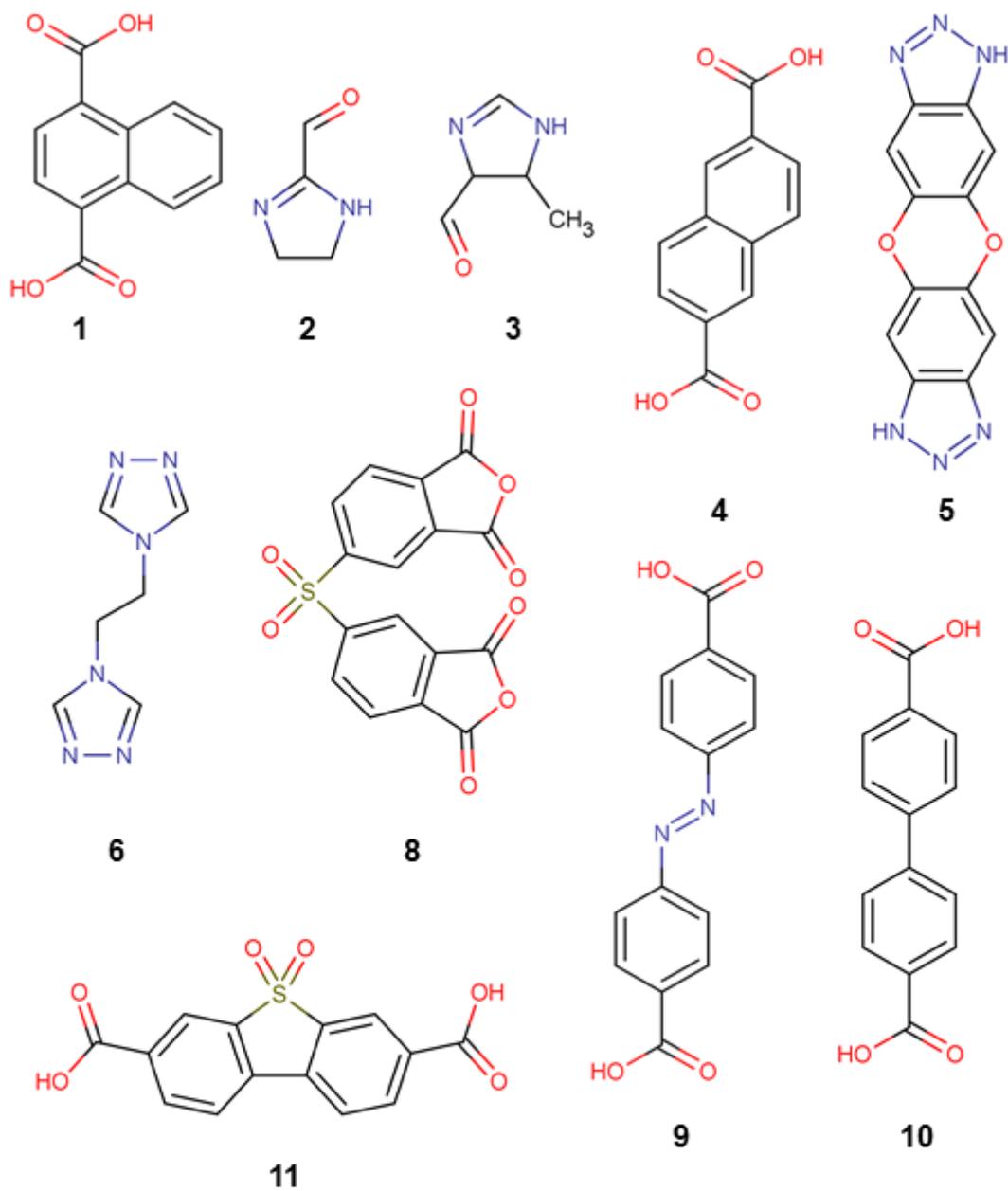


Abb. I: Fortsetzung.

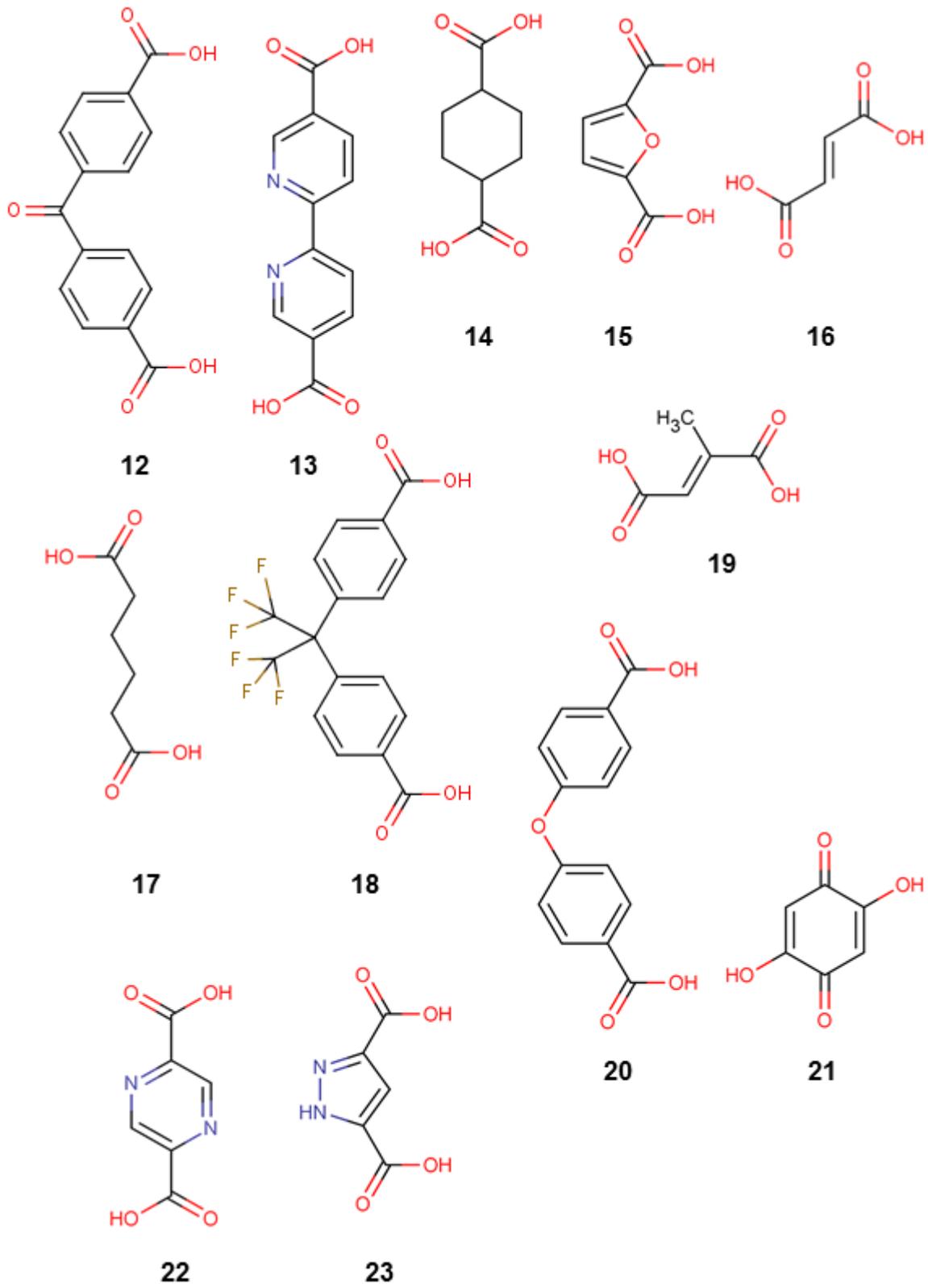


Abb. I: Fortsetzung.

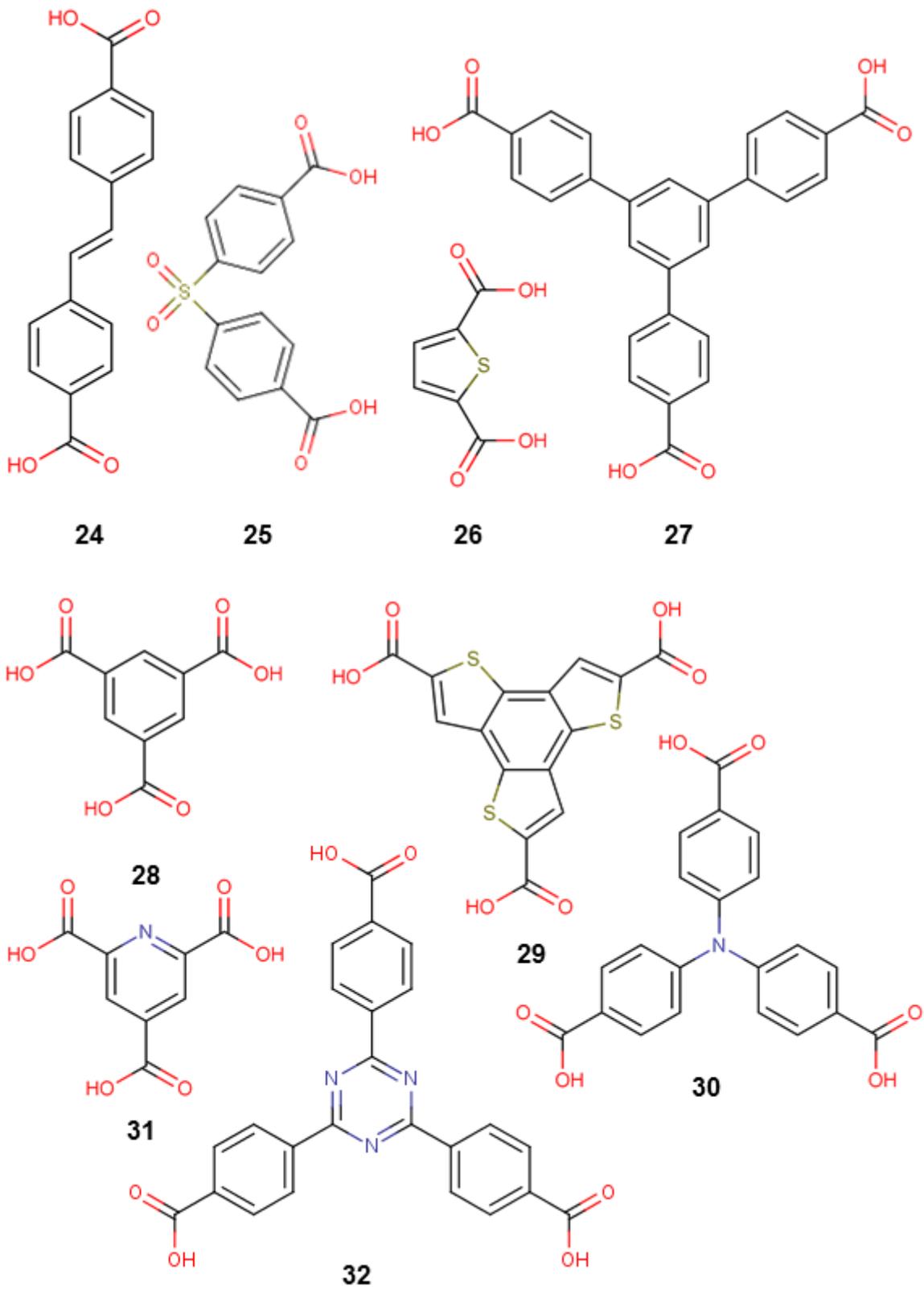
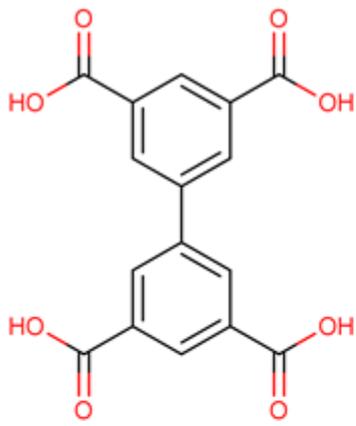
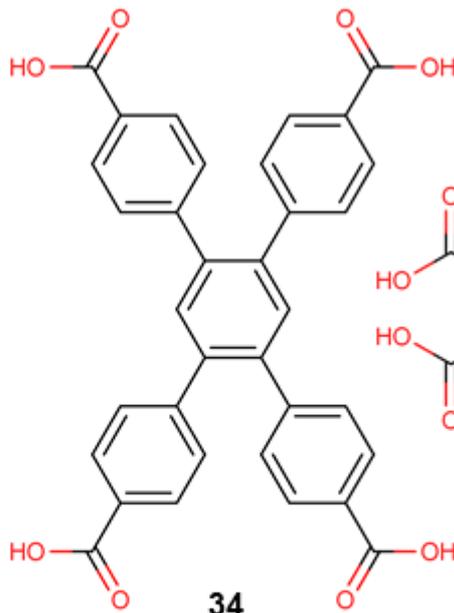


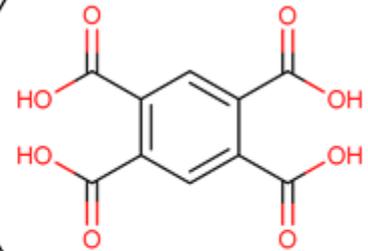
Abb. I: Fortsetzung.



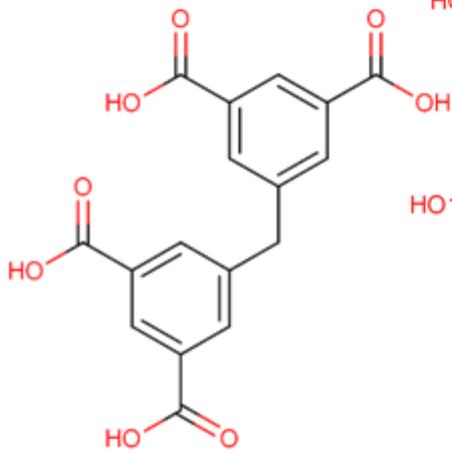
33



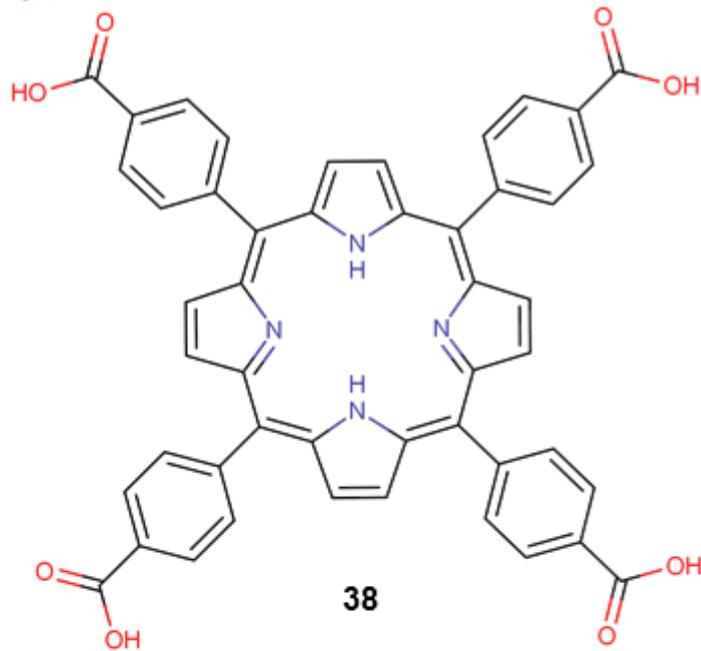
34



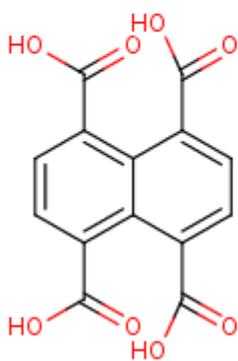
35



36

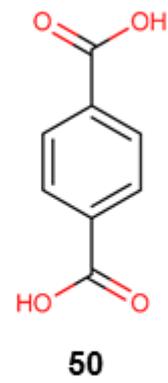
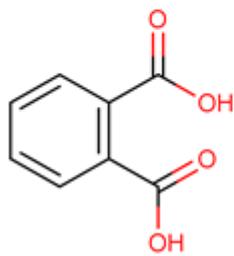
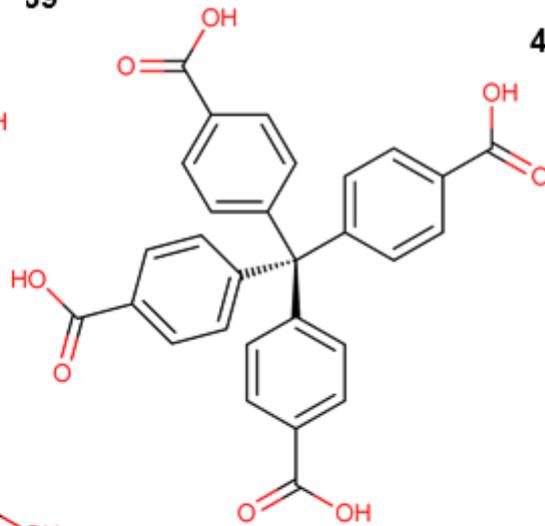
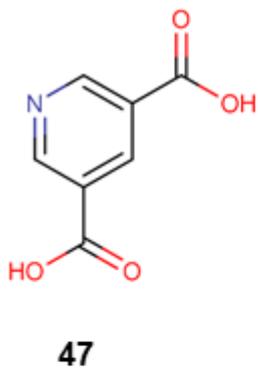
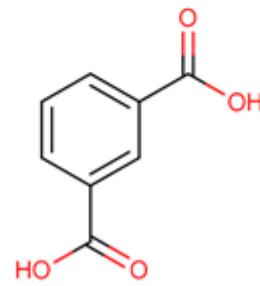
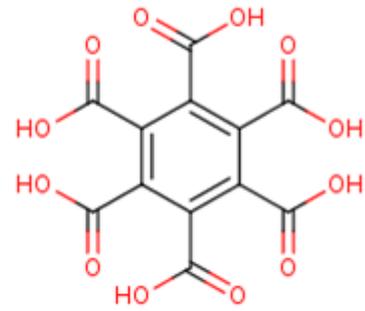
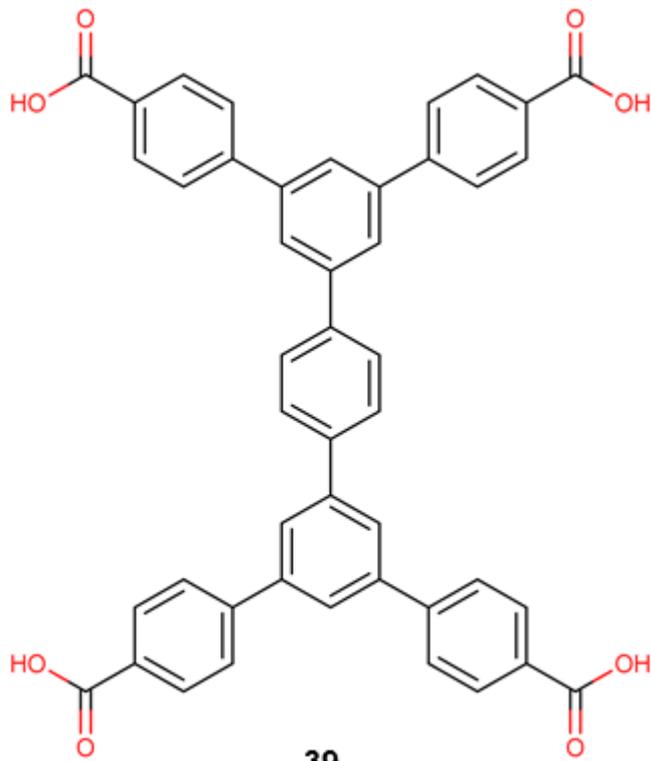


38



37

Abb. I: Fortsetzung.



Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	V
Abstract	VII
Abkürzungsverzeichnis	IX
Verzeichnis der organischen Moleküle und ihrer verwendeten Abkürzungen	XI
I Allgemeiner Teil.....	1
1. Einleitung.....	3
2. Präparative Methoden	5
2.1 Hochdurchsatzmethoden.....	6
2.2 „Grüne“ Synthese	7
3. Charakterisierungsmethoden	13
3.1 Sorption von Gasen in porösen Materialien	15
II Kumulativer Teil.....	21
4. Metall-organische Gerüstverbindungen.....	23
4.1 Anorganische Baueinheiten Metall-organischer Gerüstverbindungen.....	24
Anorganische Baueinheiten in Metall-organischen Gerüstverbindungen basierend auf Aluminium.....	25
MO-Cluster aus Aluminium-Sauerstoff-Oktaedern	25
Ketten aus Aluminium-Sauerstoff-Oktaedern	28
4.2 Organische Bestandteile von Metall-organischen Gerüstverbindungen und ausgewählte Strukturen.....	30
Polycarboxylationen welche in Aluminium-MOFs enthalten sind.....	31
Linear-verknüpfende Linker und gebildete Strukturtypen	32
Gewinkelt-verknüpfende Linker und gebildete Strukturtypen.....	39
Trigonal-verknüpfende Linker und gebildete Strukturtypen	47
Rechteckig-verknüpfende Linker und gebildete Strukturtypen.....	53
4.3 Liste aller Strukturtypen der durch Carboxylationen verknüpften Metall-organischen Gerüstverbindungen mit Aluminium als Metall und MO-Cluster oder MO-Kette als anorganischer Baueinheit.....	57
5. Energiespeicherung und Kälteerzeugung mittels Wärme.....	59

5.1 Adsorptive Wärmespeicherung und Kälteerzeugung.....	61
Grundlagen und Aufbau	61
Thermodynamische und kinetische Betrachtung von Adsorptionskältemaschinen....	66
Umsetzung in realen Systemen.....	72
5.2 Adsorptionsmaterialien.....	74
Für Anwendung als Adsorbens geeignete Verbindungen	76
6. Ergebnisse.....	81
6.1 Scalable Green Synthesis and Full-Scale Test of the Metal-Organic Framework CAU-10-H for Use in Adsorption Driven Chillers	81
6.2 Green synthesis of a new metal-organic framework for high efficient water-based ultra-low temperature driven cooling	89
6.3 Rietveld Refinement of MIL-160 and Its Structural Flexibility Upon H ₂ O and N ₂ Adsorption	101
7. Zusammenfassung	111
8. Anhang	119
8.1 Anhang zu Abschnitt 6.1	119
8.2 Anhang zu Abschnitt 6.2	147
8.3 Anhang zu Abschnitt 6.3	181
9. Literaturverzeichnis	202

I Allgemeiner Teil

1. Einleitung

Der Klimawandel und seine Folgen bergen ein nicht einzuschätzendes Risiko für die Zukunft. Um einen Beitrag zu leisten, ist es die Aufgabe der Wissenschaft über neue und nachhaltigere Vorgehensweisen nachzudenken und auch zu forschen. Besonders die Kältegenerierung, welche zumeist mit dem Einsatz der mit teilhalogenierten Fluorchlorkohlenwasserstoffen enthaltenen Kompressionskühler bewerkstelligt wird, birgt ein großes Umweltrisiko. Der Bedarf an Kälte und Wärme, welcher in industriellen Prozesse bzw. für die Gebäudeklimatisierung eingesetzt wird, steigt seit Jahren an und wird in Zukunft noch weiter wachsen.^[1] Dies ist sicherlich auch durch die Erderwärmung begünstigt, wobei, zusätzlich dazu, vor allem in Schwellenländern die Klimatisierungsquote von Gebäuden steigt, was diesen Trend weiter befeuert.^[2] Die sogenannten Adsorptionswärmepumpen bzw. -kältemaschinen, welche auf einer schon über ein Jahrhundert bekannten Technik beruhen, sind durch neue Materialklassen, welche erst in den letzten Jahrzehnten entdeckt wurden, wieder in den Fokus der Forschung gerückt. Diese neuen Materialklassen, welche besonders in den letzten Jahren viele neue interessante Materialien hervorgebracht haben, haben das Potential die Kältegenerierung in den nächsten Jahren zu revolutionieren.

Der entscheidende Vorteil dieser Technik ist es, dass, anders als bisher, Wärme anstelle von Strom als Energiequelle benutzt werden kann.^[3,4] Dies ermöglicht beim Einsatz von Solarthermie oder Abwärme eine vollkommen durch erneuerbare Energie bzw. schon vorhandene Wärme gespeiste Kühlung. Ein weiterer Vorteil ist, dass Wasser anstatt giftiger Chemikalien als Aktivstoff eingesetzt werden kann. Um all diese Vorteile effektiv nutzen zu können, bedarf es poröser Stoffe mit einer hohen Aufnahmekapazität und einer niedrigen Antriebstemperatur. Die nötigen Voraussetzungen bringen vor allem zwei Materialklassen mit. Die schon länger bekannten zeolithartigen Siliciumaluminiumphosphate (SAPOs)^[5] oder die erst 20 Jahre alte Stoffklasse der Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs).^[6] Besonders letztere sind sehr gut geeignet. Sie sind strukturell aus organischen und anorganischen Teilen aufgebaut, welche so angeordnet sind, dass sie ein Netzwerk mit Hohlräumen bilden. Dadurch, dass Baueinheiten relativ einfach durch ähnliche ersetzt werden können, sind sie sehr flexibel auf die für die Anwendung nötigen Eigenschaften anzupassen. Da sich besonders Aluminium MOFs für die Anwendung in Adsorptionskältemaschinen eignen, wurde die Synthese neuer und Syntheseoptimierung bestehender Aluminium MOFs, sowie deren anwendungsbezogene Charakterisierung für die vorliegende Arbeit als Thema gewählt.

2. Präparative Methoden

Zur Synthese von Koordinationspolymeren lassen sich unterschiedliche Methoden heranziehen. Diese lassen diese über die Aggregatzuständen der Reaktanden bzw. Lösungsmittel unterscheiden. So gibt es neben den klassischen Synthesen im flüssigen Lösungsmittel z.B. Reaktionen über die Gasphase (engl. *vapor phase crystallization* oder *dry gel conversion*) oder fest-fest Reaktionen (z.B. in einem Extruder).^[7-11] Geht man nun von der klassischen Synthese unter Zuhilfenahme eines Lösungsmittels aus, kann man weiter zwischen solvothermalen, mit Wasser als Lösungsmittel hydrothermalen, Bedingungen bei der Herstellung von Verbindungen und einer Synthese unter Normaldruck (1 bar) unterscheiden. Bei solvothermalen Bedingungen wird bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkts Lösungsmittels gearbeitet, welches eines geschlossenen Gefäßes bedarf.^[12,13] Hierbei bildet sich ein autogener Druck, welcher die Eigenschaften des Lösungsmittels selbst und im Zusammenspiel mit den Reaktanden beeinflusst (z.B. Viskosität, Mischbarkeit mit anderen Lösungsmitteln, Löslichkeit der Reaktanden, Dielektrizitätskonstante). Erst durch diese besonderen Bedingungen lassen sich viele der in der Literatur veröffentlichten metastabilen Koordinationspolymere erhalten.^[6,14] Durch den Druck sind die Anforderungen an das Reaktionsgefäß groß und eine Skalierung der Reaktion nur im eingeschränkten Maße möglich. Bei Reaktionen unter Normaldruck ist dies nicht der Fall, da hier unterhalb oder am Siedepunkt des Lösungsmittels gearbeitet wird und somit keine druckstabilen Reaktionsgefäße benötigt werden. Auf Grund des geringeren präparativen Aufwandes und der für die geplante Anwendung nötigen mutmaßlich besseren Skalierbarkeit der Synthese, wurde sich bei dieser Arbeit auf die Verwendung von drucklosen Synthesen am Siedepunkt des Lösungsmittels entschieden. Zur Auffindung der optimierten Synthese wurden Hochdurchsatzmethoden eingesetzt. Als weitere Voraussetzung sollten die Synthesen ressourcen- und umweltschonend gestaltet werden – dies wird in der Literatur unter dem Begriff „grüne“ Synthese zusammengefasst.^[15-18]

In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionen in einem Synthos 3000 Hochdurchsatzmikrowellenofen der Firma Anton Paar durchgeführt. Hierbei lassen sich in 4 mL Glasreaktoren, bei einem Füllstand von 2 mL, 24 bzw. 48 Reaktionen parallel durchführen. Der Ansatz der Synthese im Mikrowellenofen wurde gewählt, um kurze Reaktionszeiten zu ermöglichen.^[19] Es wurden hierbei Probenmengen im unteren Milligramm Bereich erhalten und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Nach der Optimierung der Syntheseparameter wurde die Reaktion mit erhöhtem Reaktionsvolumen (20 mL) im Biotage Initiator+ Mikrowellenofen durchgeführt. Es wurden ca. 100 mg Probe erhalten und weiterführende Charakterisierungen (z.B.

Infrarotspektroskopie, Thermogravimetrie, Gassorptionsmessungen) durchgeführt. Der eigentliche Skalierungsschritt hin zu großen Probenmengen von 1-500 g pro Synthese erfolgte in Glaskolben unter Raumdruck und Rühren, wobei mit einem Ölbad bzw. mit einem Heizmantel beheizt wurde. Die Aufarbeitung erfolgte durch Filtration.

2.1 Hochdurchsatzmethoden

Da das Auffinden neuer oder das Optimieren von Synthesen bekannter Verbindung im Bereich der Koordinationspolymere nur eingeschränkt planbar ist, werden explorative Verfahren, die es möglich machen einen großen Parameterraum zu untersuchen, benötigt. Hierfür sind besonders Hochdurchsatzmethoden geeignet.^[20-23] Es werden dabei mehrere Reaktionen parallel durchgeführt, um den Erkenntnisgewinn zu beschleunigen. Durch diese Vielzahl an Reaktionen ist eine Miniaturisierung der Reaktionssysteme erforderlich um den Chemikalienverbrauch zu reduzieren. Da der präparative Aufwand pro Synthese ungefähr gleich bleibt, die Anzahl aber deutlich steigt, ist eine zumindest teilweise Automatisierung erforderlich, um die Menge an Reaktionen in angemessener Zeit durchführen zu können. Bei der Hochdurchsatzmethode handelt es sich um eine Abfolge von Schritten zur systematischen Untersuchung von Reaktionssystemen. Dabei folgt auf einen Planungsschritt, die parallele Durchführung der Reaktionen und der folgenden Aufarbeitung zu den Produkten. Diese werden charakterisiert, die erhaltenen Daten ausgewertet und der Erkenntnisgewinn fließt in die Planung der nächsten Synthesen ein (**Abb. 1**).

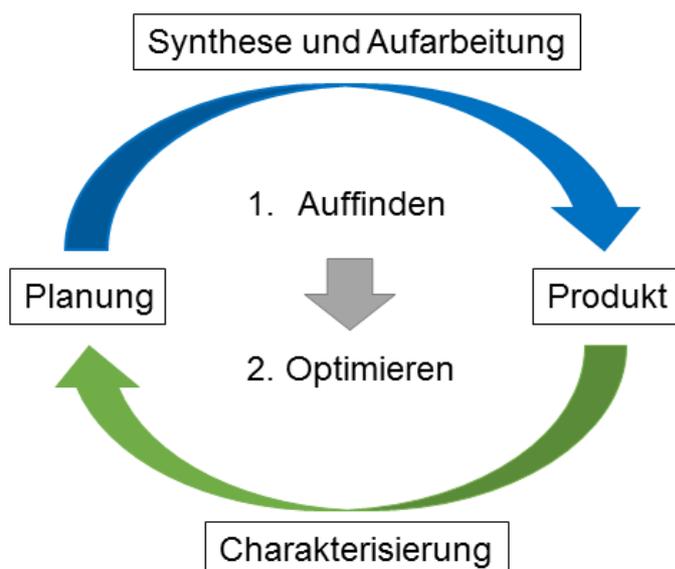


Abb. 1: Schema der allgemeinen Durchführung von Hochdurchsatzmethoden.^[21]

Dieser Prozess wird erstens zur Auffindung der gewünschten bzw. neuer unbekannter Verbindung eingesetzt. Hierbei werden z.B. unterschiedliche Edukte, Lösungsmittel, Methoden des Energieeintrags, Temperatur-Zeit-Programme und Aufarbeitungsschritte untersucht. In einem zweiten nachgeordneten Schritt werden auf gleiche Weise die gefundenen Syntheseparameter bzgl. Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Vermeidung von unerwünschten Nebenphasen, Reduzierung des Chemikalieneinsatzes und Ausbeute hin optimiert. Für eine größere Probenmenge muss allerdings, als Folge der Miniaturisierung, in einem dritten Schritt eine Skalierung der optimierten Synthese zu größeren Probenmengen erfolgen. Dies ist bei vielen Reaktionen nicht trivial und kann ein erneutes Justieren der Parameter nötig machen.

2.2 „Grüne“ Synthese

Die „grüne“ Synthese (von engl. *green synthesis*) ist ein häufig genutztes Modewort in der Literatur, wobei die dafür aufgestellten, eigentlich eindeutigen Regeln teilweise schlicht missachtet werden. So werden z.B. kleine Fortschritte hin zu einer umweltfreundlicheren Synthese, wie die Verkürzung der Reaktionszeit durch Sono- oder Mechanochemie bzw. eine Synthese bei Raumtemperatur als „grüne“ Synthese betitelt, obwohl die Synthese bzw. Aufreinigung immer noch große Mengen giftiger und umweltschädlicher Chemikalien wie N,N-Dimethylacetamid^[24] oder N,N-Dimethylformamid (DMF)^[25] benötigt. Nichts desto trotz gibt es, gerade in den letzten Jahren, viele erfolgreiche Anstrengungen, insbesondere bei für die Anwendung interessanten MOFs, diese „grün“ herzustellen. „Grüne“ Synthese beschreibt allgemein die Optimierung hin zu einer Ressourcen- (verminderter Energie und Chemikalieneinsatz) und Umweltschonenden (Substitution von Chemikalien, Vermeidung von Abfall) Herstellung von Produkten.^[26,27] Dies umfasst allerdings nicht nur die reine Synthese selbst, sondern den gesamten Herstellungs- und Entsorgungsprozess, von den Ausgangsprodukten bis zur vollständigen Entsorgung, insbesondere des Produkts selber, nachdem dieses seinen Zweck erfüllt hat. Eine von Anastas et. al. erstellte Liste^[18] weist dazu zwölf wichtige Punkte aus. Dies sind allgemeine Regeln die für jeden chemischen Prozess gelten. Unterschiedliche Veröffentlichungen widmen sich nun der Frage wie diese allgemeinen Punkte auf die Synthese der hier betrachteten Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs) anzuwenden ist.^[17,16,15] Dabei wird im Folgenden auf die einzelnen 12 Punkte näher eingegangen:

1. Müllvermeidung (*prevention of waste*)

Ein wichtiger Punkt bei Müllvermeidung ist, ihn erst gar nicht entstehen zu lassen. Dies sollte dem sinnvollen Entsorgen von Müll immer vorgezogen werden. Dies betrifft bei MOFs vor allem das verwendete Lösungsmittel. Dies wird sowohl bei der Synthese als auch der Aufreinigung verwendet und soll dabei sowohl umweltfreundlich hergestellt als auch zu entsorgen sein. Des Weiteren sollten Prozesse so gestaltet sein, dass sie einen möglichst geringen Chemikalienverbrauch haben.

2. Wirtschaftlichkeit der Reaktionen (*atom economy*)

Dieser Punkt bezieht sich vor allem um die Ausbeute der chemischen Reaktion. Es muss das Ziel einer jeden Reaktion sein, alle Edukte die eingesetzt werden auch im Endprodukt zu platzieren. Je niedriger die Ausbeute ist, desto höher ist die Menge an eingesetzten Chemikalien und die Menge an Abfall, die entsorgt werden muss. Der zweite wichtige Punkt ist, möglichst wenige Hilfschemikalien einzusetzen, welche zwar für die Reaktion benötigt, aber im Endprodukt nicht zu finden sind. Auch diese erhöhen den Chemikalienverbrauch und das Müllaufkommen.

3. Synthese mit weniger gefährlichen Chemikalien (*less hazardous chemical synthesis*)

Ziel jeder Synthese muss es sein, möglichst auf umweltschädliche Chemikalien zu verzichten. Das kann sowohl die eingesetzten Lösungsmittel als auch die eingesetzten Reaktanden betreffen. Bei MOFs betrifft dies vor allem das zur Synthese verwendete Lösungsmittel (oft DMF). Die meisten zur Synthese verwendeten organischen Moleküle wie Benzolpolyfachcarbonsäuren weisen eine schlechte bis sehr schlechte Löslichkeit in als grün geltenden Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol oder Ethanol auf, anders als in DMF. Ein weiterer Punkt ist, dass in wässrigen Lösungen viele Metalle, welche zur Synthese eingesetzt werden, eine ausgeprägte rein anorganische wässrige Chemie aufweisen.^[28] Daher kommt in wässrigen Lösungen das Verhindern dieser Nebenreaktionen als besondere Schwierigkeit hinzu.

4. Sichere Herstellungsmethode unter Funktionserhalt (*design of safer chemicals*)

Unter einer „grünen“ Reaktion darf nicht die Funktionalität des Endprodukts leiden, da hiervon, wenn es weniger Effizient in seinem Bestimmungszweck arbeitet, mehr

gebraucht wird. Dies erhöht wiederum den Chemikalienverbrauch und das Müllaufkommen.

5. Die Nutzung von Hilfsstoffen sollte möglichst vermieden werden oder diese sollten unbedenklich sein (*safer solvents and auxiliaries*)

Hilfsstoffe wie Lösungsmittel, Trennungsmittel oder Modulatoren sollten wo immer es geht vermieden werden. Kann dies nicht erfolgen, so sollte immer die harmloseste und umwelttechnisch unbedenklichste zur Verfügung stehende Chemikalie genutzt werden.

6. Möglichst energieeffiziente Reaktionen (*design for energy efficiency*)

Bei Herstellung eines MOFs ist, abgesehen von der Herstellung der Ausgangschemikalien, die Synthese und Aufreinigung zumeist der größte Energiebeitrag. Hier sollten möglichst Reaktionsparameter so gewählt werden, dass der nötige Energiebedarf klein ist. Das betrifft sowohl die Temperatur (möglichst niedrig), als auch die Menge an Chemikalien (möglichst gering) bzw. die Reaktions- oder Aufreinigungszeit (möglichst kurz). Des Weiteren können in einigen Fällen auch Alternativen wie Ultraschallsynthese, Synthesen im Mikrowellenofen oder Mechanochemie deutlich schneller und damit effizienter gestaltet werden.

7. Chemikalien aus regenerativen Quellen beziehen (*renewable feedstocks*)

Chemikalien sollten immer aus regenerativen Quellen bezogen werden. Dies ist einer der Punkte an dem man bei der MOF Synthese nur eingeschränkten Spielraum hat. Soll ein spezielles Produkt erhalten werden, werden dafür bestimmte Chemikalien benötigt. Den größten Einfluss hat man auf die Wahl der Lösungsmittel und Hilfsstoffe, aber auch die Metallquellen (z.B. unterschiedliche Salze) können variiert werden. Bei den verwendeten organischen Molekülen, die in die Struktur eingebaut werden, ist hingegen meist wenig Spielraum. Ein völlig neuer Ansatz müsste gefunden werden, würden von vorneherein andere, umweltverträglicher hergestellte, Komponenten für den MOF genutzt. Da aber die Eigenschaften eines MOFs vor dem Erhalt desselben nicht abzuschätzen sind, ist eine geplante Substitution der MOF Komponenten mindestens sehr schwierig.

8. Unnötige Nebenprodukte vermeiden (*reduce derivatives*)

Dieser Punkt widmet sich vor allem den eingesetzten Edukten. Es bezieht sich darauf, die Anzahl der Reaktionsschritte und damit mögliche Nebenprodukte

größtmöglichst zu vermeiden. Die häufigste Stoffklasse der MOFs sind die Metallcarboxylate. Die organische Baueinheit lässt sich als Carbonsäure einsetzen aber auch als Anhydrid oder Ester. Letztere werden in-situ zu den Carbonsäuren hydrolysiert und erzeugen dabei jeweils einen Alkohol und die Carbonsäure. Dies erzeugt also pro eingesetzten Linker ein weiteres Molekül, welches nach der Reaktion zusätzlich entsorgt werden muss.

9. Katalyse (*catalysis*)

Wann immer möglich, sollten möglichst enantiomerenrein arbeitende effiziente Katalysatoren zur Unterstützung der Reaktion eingesetzt werden. Dieser Punkt ist bei der MOF Synthese nur schwer umzusetzen. Im Gegensatz zu einfachen organischen Synthesen ist der Mechanismus von Synthesen zu MOFs nur wenig untersucht und meist weitaus komplexer. Daher kann im ersten Moment ein katalytischer Nutzen einer Chemikalie nur schwer abgeschätzt werden. Sollte solch ein Nutzen allerdings festgestellt werden ist er möglichst zu nutzen.

10. Nachhaltiges Design (*design for degradation*)

MOFs sollten so hergestellt sein, dass sie, nachdem sie ihren Bestimmungszweck erfüllt haben, einfach entsorgt werden können. Die Zersetzung der meisten MOFs ist chemisch weniger problematisch, da sie in starken Basen bzw. Säuren löslich sind. Nachdem sie allerdings zersetzt wurden, ist die Frage was man mit dem Müll tun muss, um ihn zu entsorgen. MOFs die aus giftigen und Umweltschädlichen Chemikalien bestehen sind hier natürlich negativ zu bewerten. Metalle, welche in MOFs eingesetzt werden, die allgemein weniger geeignet sind, sind z.B. Cd, Cr, Pb, Co oder Ni. Diese gelten als giftig und umweltschädlich. Aber auch organische Moleküle, welche Teil von MOF-Strukturen sind oder ihre Abbauprodukte, sollten auf eine gute Entsorgbarkeit ausgelegt sein.

11. Echtzeitbeobachtung der Reaktion um Umweltverschmutzungen zu vermeiden (*real-time analysis for pollution prevention*)

Reaktionen zu MOFs werden meist in geschlossenen Reaktoren oder unter Rückfluss durchgeführt. Während der Reaktion diese zu verfolgen erweist sich meist als schwierig. Ein größeres Wissen würde helfen die Reaktion effizienter durchzuführen und so Energie und Müll einzusparen. Zwar gibt es eine Reihe Messmethoden die in solchen Reaktionen verwandt werden können. Zu nennen wären hier z.B. pH-Wert, Leitfähigkeit, Infrarotspektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie. Die aussagekräftigste Untersuchungsmethode für die

meisten MOFs allerdings, die Kristallografie, lässt sich nur mit sehr großen Aufwand während Reaktionen anwenden. Des Weiteren ist dafür eine gute Kenntnis der Vorgänge während der Reaktion vonnöten. Nichts desto trotz kommt diesem Punkt in Zukunft eine besondere Bedeutung zu, da nicht bei allen relevanten Synthesen eine Substitution giftiger Stoffe möglich und daher eine effiziente Reaktionsführung essentiell ist.

12. Sichere Reaktionen entwerfen (*safer chemistry for accident prevention*)

Nicht nur die Umwelt, sondern auch der Chemiker selbst muss vor den möglichen Folgen eines Unfalls geschützt werden. In der Chemie geschehen immer wieder unvorhersehbare Dinge, welche sich nicht vollständig steuern lassen. Daher muss auch im Vorfeld der Reaktion an solche Dinge gedacht sein. Es sind solche Chemikalien zu bevorzugen, welche beim Freisetzen möglichst wenig Schaden anrichten können. Für die Reaktion sind drucklose Reaktionsgefäße, welche bei möglichst niedrigen Temperaturen betrieben werden, ideal.

Beispiele grüner Chemie von MOFs gibt es in der Literatur einige.^[26,27,29–32] Vor allem die Eisen, Aluminium und Zirkonium MOFs wurden auf diesen Punkt hin in den letzten Jahren optimiert. Diese als unbedenklich geltenden Metalle, welche zusätzlich noch sehr stabile MOFs bilden können, sind dafür ideal. Einem besonderen Punkt dem die Aufmerksamkeit geschenkt wird, ist die Reaktionszeit und -temperatur. Beides hängt untrennbar miteinander zusammen. Wichtig ist hierbei allerdings noch ein dritter Punkt. Um niedrige Reaktionszeiten und -Temperaturen zu ermöglichen, muss die Löslichkeit der Reaktanden unter diesen Bedingungen ausreichend sein. Die häufigste Art und Weise die Löslichkeit, vor allem der organischen Spezies, zu gewährleisten ist die Nutzung von DMF. Dies in vielen Reaktionen eingesetzte Lösungsmittel ist allerdings sehr giftig und nicht mit „grüner“ Chemie vereinbar. Alternative Lösungsmittel sind z.B. Alkohole oder Carbonsäuren in reiner Form oder als Gemische mit Wasser.^[33] Während in den meisten protischen, hydrophilen Lösungsmitteln, vor allem wenn sie mit Wasser gemischt sind, die Metallspezies gut löslich ist, ist für die organische Komponente eine andere Herangehensweise erforderlich. Eine Möglichkeit ist der Einsatz von Salzen der organischen Komponente, welche unter Umständen erheblich höhere Löslichkeiten aufweisen. So konnten z.B. Aluminium MOFs mit Carboxylaten als organische Baueinheit erhalten werden, wenn entweder die Salze der Linker vorher hergestellt und zur Reaktionslösung gegeben wurden,^[34,26,35,36] der Reaktionslösung stöchiometrisch Base zugegeben wurde um die eingesetzte Carbonsäure zu lösen^[37] oder es wurden basische

Metallsalze verwendet um den gleichen Zweck zu erfüllen.^[27] Diese bei Aluminium MOFs durchaus häufiger verwendete Methode lässt sich auf Eisen und Zirkonium MOFs nicht so einfach übertragen, da diese beiden Metalle sehr oft stabile anorganische Spezies im neutralen und basischen Milieu ausbilden.^[28] Nichts desto trotz gibt es Beispiele in der Literatur in denen „grüne“ Synthesen von Eisen^[38,39] und Zirkonium MOFs^[29,32,31,30] berichtet werden konnten.

3. Charakterisierungsmethoden

Die in der Arbeit vom Autor verwendeten Charakterisierungsmethoden und dafür verwendeten Gerätschaften sind in **Tab. 1** aufgeführt.

Tab. 1: Liste der in der Arbeit verwendeten Messgeräte.

Methode	Gerät	Anmerkung
Röntgenpulver- diffraktometrie	Stoe Stadi MP	Transmissionsgeometrie (Cu-K _{α1}), linearer MYTHEN Detektor, Öffnungswinkel 17°, gebogener Monochromator
	Stoe Stadi P Combi	Transmissionsgeometrie (Mo-K _{α1}), linearer MYTHEN Detektor, Öffnungswinkel 17°, gebogener Monochromator, ausgerüstet mit einem Ofen
	Bruker D8 Advance mit DaVinci™ Design	Bragg-Brentano Geometrie Reflektionsgeometrie (Cu-K _α), MRI TC-humidity chamber mit befeuchtetem Stickstoffstrom, geliefert durch einen Ansyco® Feuchtegenerator
IR-Spektroskopie	Bruker Alpha-P	4000 – 385 cm ⁻¹
Elementaranalyse	HEKAtech Euro EA Elemental Analyzer	Elemente: C, H, N, S
	Elementar vario Micro cube	Elemente: C, H, N, S
Thermogravimetrie	Netzsch STA-409CD	Luftstrom 75 mL/min
	TG-DSC 111 (SETARAM Instrumentation)	Messung unter befeuchtetem Argonstrom (20 mL/ min)
	Linseis STA PT 1600	Luftstrom 20 mL/min
Sorption	BEL Japan, Inc. Belsorpmax	Volumetrische N ₂ und H ₂ O Gassorption
	Quantachrome VStar	Volumetrische temperaturabhängige H ₂ O Gassorption
SEM	Philips ESEM XL 30	Rasterelektronenmikroskop

3.1 Sorption von Gasen in porösen Materialien

Eine wichtige Charakterisierungsmethode von porösen Stoffen ist die Gassorption. Dabei können Strukturen sowohl mit Gasen wie N_2 , Ar, H_2 , He, NH_3 , CO_2 oder H_2S als auch Flüssigkeiten wie Wasser, Methanol, Ethanol auf ihre Sorptionseigenschaften untersucht werden.^[40–43] Allgemeine Regeln und Hinweise bietet dazu die von der IUPAC 2015 veröffentlichte Handlungsanweisung.^[44]

Sorption ist die reversible Aufnahme eines Gasmoleküls in einer Struktur, wobei der Stoff mit der Wirtsstruktur mit deren (innerer) Oberfläche wechselwirken kann und dabei an der Oberfläche verbleibt, Adsorption genannt, oder in den Atomverbund aufgenommen wird, Absorption genannt. Letztere wird hier nicht betrachtet.^[44] Die Art der Wechselwirkung, unterscheidet dabei Physisorption, welches ein allgemeines Phänomen ist, das auftritt, wenn ein Stoff nah an eine Oberfläche gebracht wird, und Chemisorption, wobei sich, auf Grund der deutlich stärkeren Wechselwirkung im Vergleich zur Physisorption, zwischen Oberfläche und Gastmolekül eine chemische Bindung bildet. Die Größe der Poren der Wirtsstruktur wird dabei in vier Klassen nach ihrer Größe/ Durchmesser eingeteilt. Es gibt Mikroporen (<2 nm), Mesoporen (2 – 50 nm) und Makroporen (>50 nm), wobei man die Mikroporen noch in Ultramikroporen (<0.7 nm) und Supermikroporen (0.7 - 2 nm) unterscheiden kann. Ein von dieser Terminologie unabhängiger aber teilweise genutzter Begriff ist der der Nanopore für Poren < 100 nm.

Gemessen werden Sorptionskurven dabei meistens volumetrisch und isotherm. Es gibt auch noch isobare Messungen (siehe Abschnitt 5.1), auf die hier aber nicht näher eingegangen wird. Für die Messung wird die Probe in ein Gefäß mit definiertem Volumen gegeben und das Gefäß evakuiert. Die entleerte Probe wird nun mit einer definierten Menge Gas beaufschlagt und nach Gleichgewichtseinstellung der entstandene Relativdruck, zumeist ausgedrückt in p/p_0 , mit p als Gasdruck und p_0 als Sättigungsdampfdruck, gemessen. Durch wiederholen des Vorgangs wird eine Sorptionskurve aufgenommen und bis zu einem eingestellten (Relativ-) Druck oder bis zum Kondensationspunkt ($p/p_0 = 1$) gemessen. Nachdem die Adsorptionskurve gemessen wurde, wird der Vorgang umgedreht und eine definierte Menge Messgas aus dem Probengefäß entfernt. Durch wiederholen dieses Vorgangs und Aufzeichnen der Gleichgewichtspunkte wird die Desorptionskurve bestimmt.

Die Standardmessgase, die zur Bestimmung der Porosität benutzt werden, sind Stickstoff und Argon bei ihren Verdampfungstemperaturen von 77 bzw. 87 K. Stickstoff ist auf Grund seines sehr großen Anteils in der Luft durch Luftverflüssigung sehr leicht zugänglich und wird daher sehr häufig verwendet. Dies geschieht vor allem deshalb, da im Allgemeinen durch das Verdampfen des flüssigen, tiefkalten Messgases die Temperatur der zu

vermessenen Probe reguliert wird. Stickstoff ist ein zweiatomiges Molekül, welches ein Quadrupolmoment besitzt. Dieses sorgt dafür, dass Stickstoff bei der Adsorption eine Oberfläche nicht uniform besetzt. Es gibt verschiedene Orientierungen welche das Molekül einnehmen kann. Zusätzlich kann es Stellen in der Probe geben, die auf Grund einer polaren Wechselwirkung mit dem Messgas, bevorzugt besetzt werden. Argon als Edelgas weist diese Problematik nicht auf, da Kugeln (als idealisierte Atomform) keine Vorzugorientierung besitzen. Da Argon wesentlich aufwendiger zu beschaffen ist, waren Messungen, durch das Verdampfen des Gases zur Kühlung in großen Mengen, früher teuer. Durch technischen Fortschritt, ist es nun möglich Stickstoff zur Kühlung einzusetzen und mit Argon als Messgas die Isotherme zu bestimmen. Auf Grund der fehlenden Vorzugorientierung und der uniformen Wechselwirkung mit der Oberfläche ist eine Messung mit Argon vorzuziehen. Der Grund warum man, trotz der aufwendigen Kühlung diese Messgase anderen Gasen vorzieht, ist, dass diese beiden Gase vollständig benetzend sind. Das bedeutet, dass sie die Porenoberfläche (im Falle von Stickstoff nahezu) gleichmäßig besetzen, wohingegen z.B. Wasser, durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, zur Clusterbildung neigt.

Angegeben wird bei MOFs zumeist keine Porosität sondern eine spezifische Oberfläche als Fläche pro Masse oder Stoffmenge. Dies ist eine relative Größe. Man kann sie aus gemessenen Isothermen mit Hilfe von Gleichungen bestimmen. Es gibt eine ganze Reihe von Theorien welche sich diesem Problem widmen. Keine von ihnen ist physikalisch vollkommen korrekt und es müssen immer Annahmen getroffen werden.^[42] Daher ist die bestimmte Fläche keine absolute physikalische Größe, sondern dient dem Vergleich der Proben untereinander und kann sich je nach verwendeter Auswertemethode voneinander unterscheiden. Die bekanntesten Auswertungsmethoden sind benannt nach ihren Entdeckern als Langmuir und BET (Brunauer, Emmett, Teller) Methode. Da letztere das Problem der Mehrschichtadsorption besser abbildet, ist diese zum Standard geworden. Der Bereich welcher dafür betrachtet wird, sollte dabei mit der nach dem Ehepaar Rouquerol benannten Gleichung bestimmt werden.^[45] Im Endeffekt bestimmen die Gleichungen, angewendet auf die Punkte der Kurve, die Menge an adsorbierten Gas relativ zur Probenmenge. Mit der Menge und dem Platzbedarf der Messgase lässt sich nun die Monoschichtfläche in m^2 pro Probenmasse angeben. Argon hat eine uniforme Orientierung zur Probenoberfläche, der Platzbedarf ist also einfach abzuschätzen (0.138 nm^2). Stickstoff hat dies nicht. Um dieses Problem zu umgehen wurde der mittlere Platzbedarf eines Stickstoffmoleküls (0.162 nm^2) an unporösen Proben bestimmt. Dies ist allerdings nur ein Durchschnittswert, weswegen Sorptionsmessungen mit einem gewissen Fehler behaftet sind.

Für unterschiedliche Porengrößen in einer isothermen Messung mit Stickstoff oder Argon, wird ein unterschiedliches Verhalten bei der Aufnahme von Gasen beobachtet. Dieses Verhalten lässt sich in acht sogenannte Isothermentypen einteilen (**Abb. 2**). Diese Bilder (inkl. **Abb. 3**) wurden von der IUPAC / De Gruyter^[44] der Allgemeinheit 2015 freundlicherweise zur Verfügung gestellt und mit der erteilten allgemeinen Genehmigung hier abgedruckt.

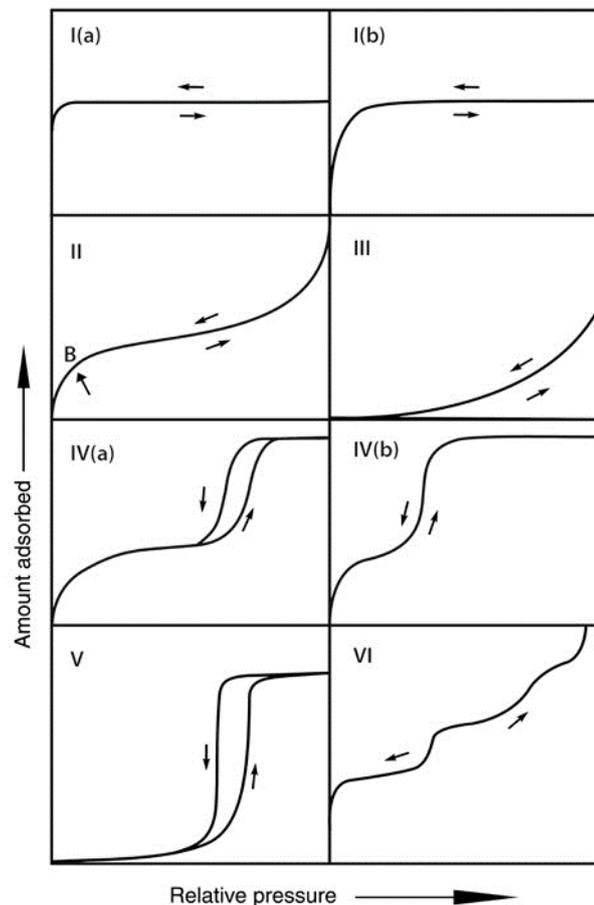


Abb. 2: Klassifizierung von Physisorptionsisothermen.©^[44]

- Typ I(a) und I(b) beschreiben mikroporöse Materialien mit einer engen (< 1 nm, a) bzw. einer etwas weiteren (< 2.5 nm, b) Porenradienverteilung.
- Typ II beschreibt unporöse oder makroporöse Verbindungen. Dabei beschreibt der Punkt B das Ende der Monoschichtbelegung und den Beginn der Mehrschichtadsorption.
- Typ III beschreibt unporöse oder makroporöse Verbindungen mit sehr schwachen Wirt-Gast Wechselwirkungen.
- Typ IV(a) beschreibt eine Pore bei der Kapillarkondensation zusammen mit einer Hysterese auftritt. Diese Hysterese tritt bei Argon (87 K) bzw. Stickstoff (77 K) bei

Porendurchmessern > 4 nm auf. Sind die Mesoporen kleiner, wird Typ IV(b) erhalten, bei dem keine Hysterese zu beobachten ist.

- Typ V beschreibt eine, ebenso wie Typ II, schwache Wechselwirkungen zwischen dem Wirt und dem Gast. Bei größeren Relativdrücken bildet der Gast allerdings Cluster, weswegen eine deutliche Aufnahme und eine Hysterese zu beobachten sind. Dies tritt vor allem bei polaren Stoffen wie Wasser als Gast in sehr unpolaren Wirtsstrukturen auf.
- Typ VI beschreibt eine Schichtweise Adsorption einer sehr uniformen unporösen Probe. Die Aufnahme der einzelnen Stufen beschreibt dabei die Aufnahme der einzelnen gebildeten Schichten.

Die Hysterese ist dabei eine Folge von einem anderen Mechanismus der Adsorption als der Desorption. Daher geschehen beide Vorgänge zum Teil bei unterschiedlichen Relativdrücken. Dies tritt vor allem bei mesoporösen Stoffen auf. Die verschiedenen Hystereseschleifen sind dabei in 6 Typen unterteilt und in **Abb. 3** gezeigt.

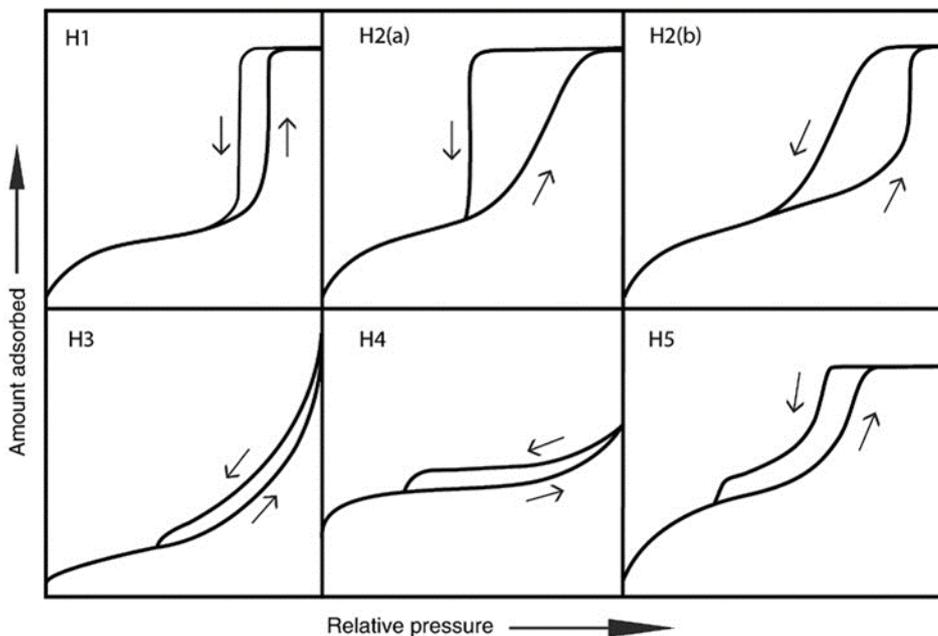


Abb. 3: Klassifizierung von Hystereseschleifen.©^[44]

- Typ H1 wird bei mesoporösen Stoffen mit uniformer Porengröße ohne einschränkende Netzwerkeffekte (z.B. kleine Porenöffnungen) gefunden
- Typ H2(a) wird bei mesoporösen Stoffen mit uniformen Netzwerkeffekten gefunden, wohingegen die Netzwerkeffekte bei H2(b) eine Größenverteilung aufweisen.

- Typ H3 treten bei teilweise ungeordneten Schichtaggregaten wie Tonerden oder makroporösen Stoffen, bei denen am Kondensationspunkt die Pore nicht vollständig befüllt ist, auf. Die Adsorption beschreibt dabei eine Typ II Isotherme.
- Typ H4 ähnelt Typ H3, wobei die Adsorptionskurve eine Mischung aus Typ I und Typ II Isotherme darstellt.
- Typ H5 ist selten und beschreibt eine Mischung aus offenen und teilweise verengten Mesoporen in einer Struktur.

II Kumulativer Teil

4. Metall-organische Gerüstverbindungen

Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs, engl. *metal-organic framework*) sind eine in der Chemie relativ neue Verbindungsklasse. Die Definition was ein MOF oder ein Koordinationspolymer bzw. -netzwerk ist, wurde 2012^[46] vorgeschlagen und 2013 von der IUPAC fest gelegt.^[47] Danach ist ein Koordinationspolymer eine ein- bis dreidimensionale repetitiv koordinativ verbundene Einheiten, wobei die erhaltene Struktur nicht kristallin sein muss. Ein Koordinationsnetzwerk ist nun eine Erweiterung davon, wobei die repetitiven Einheitenblöcke untereinander verknüpft sein müssen, so dass das entstehende Netzwerk 2 – 3-dimensional ist. Ein MOF wiederum ist ein Koordinationsnetzwerk, welches organische, verbrückende Moleküle enthält und bei dem eine potentielle Porosität vorhanden ist. Auch hier ist eine Kristallinität der Verbindung nicht notwendigerweise vorhanden. Für die in dieser Arbeit vorgestellte wassersorptionsbezogene Anwendung muss natürlich eine permanente Porosität vorliegen. Um eine definierte Umgebung mit definierten Eigenschaften, was für Anwendungen der bevorzugte Fall ist, zu erhalten, ist eine kristalline Verbindung stark bevorzugt.

Zwar wurden schon früher^[48] Materialien die unter die Kategorie MOF fallen publiziert, der Name wurde allerdings 1995 zum ersten Mal genutzt.^[49] 1998 wurde dann erstmals eine Verbindungen mit Polycarbonsäuren als organischem Bestandteil, welche Gegenstand dieser Arbeit sind, unter dem Namen MOF veröffentlicht.^[50] Auch diese Materialklasse war schon vorher bekannt.^[51] Einem breiten Publikum wurde die Materialklasse mit einem 1999 veröffentlichten Artikel bekannt.^[52] Die ersten bekannten als sehr stabil geltenden MOFs (Al-MIL-53-*p*-BDC,^[53] Cr-MIL-100-BTC^[54] und Cr-MIL-101-*p*-BDC^[55]) wurden 2004 und 2005 veröffentlicht.

MOFs sind auf Grund ihres modularen Aufbaus sehr variabel. Die Zahl der Metall-organischen Gerüstverbindungen in den letzten Jahren rasant gewachsen (knapp 70000 Einträge zu MOFS in der CCDC/CSD 2016).^[56] Sie bestehen dabei aus einem anorganischen Teil (z.B. Metallionen, -cluster, -sauerstoffcluster (0 bis 3-d)) und einem verbrückenden organischen Molekül, Linker genannt, welches zumindest theoretisch jedes koordinierende mehrfach funktionalisierte Molekül sein kann.^[57,6,14,58–61] MOF-Strukturen können allgemein als I^xO^y (x bzw. $y = 0 - 3$ als Dimensionalität des Strukturteils und $x+y =$ Dimensionalität der Struktur), wobei I für den anorganischen Teil und O für den organischen Teil, steht, beschrieben werden.^[62]

Ein Phänomen welches besonders bei MOFs auftritt ist, dass viele Strukturen bzw. Strukturmuster mit unterschiedlichen Metallen bzw. organischen Molekülen erhalten werden können. Man spricht hierbei je nach Übereinstimmungsgrad von isostrukturellen

bzw. isoretikulären (gleiches Verknüpfungsmuster) MOFs oder einfach von einer strukturellen Verwandtschaft.^[6]

Eine Besonderheit Metall-organischer Gerüstverbindungen ist, dass sich mit unterschiedlichen, aber geometrisch gleichen, organischen Molekülen eine Verbindung herstellen lässt, welche beide Moleküle anteilig enthält.^[63] Damit ist es möglich, die Eigenschaften dieser Verbindungen zu variieren ohne die Struktur selbst zu verändern.^[64] Dies ist unter dem Begriff „mixed linker“ zusammengefasst.

Es gibt viele Anwendungen für die MOFs als potentielle Materialien diskutiert werden. So sind sie z.B. auf ihre katalytischen Eigenschaften getestet worden,^[65,66] auf ihre Eignung als Wirkstofftransporter in der Medizin,^[67] als Gasspeicher und zur Gastrennung,^[68] als Fluoreszenzmaterialien,^[69] als Sensormaterialien,^[70,71] als selektive Adsorptionsmaterialien von giftigen Stoffen^[72,73] und als Protonenleiter z.B. in Brennstoffzellen.^[74] Eine weitere mögliche Anwendung, welche Teil dieser Arbeit ist und im Späteren (Abschnitt 5) noch ausführlich dargestellt wird, ist die reversible Adsorption von z.B. Wasser zur Trocknung, Wassergewinnung, Wärmespeicherung oder Kühlung.^[4]

4.1 Anorganische Baueinheiten Metall-organischer Gerüstverbindungen

Anorganische Baueinheiten (IBU, engl. *inorganic building unit*) von MOFs können eine Vielzahl von verschiedenen Metallen, auch als Mischung unterschiedlicher Metalle, enthalten.^[57,6,75] Neben den häufig genutzten Übergangsmetallen der 4ten (häufig),^[76,54,77] 5ten (weniger häufig, außer Zr und Cd)^[78,79,76] und 6ten (z.B. Hf)^[29] Periode werden auch Alkalimetalle,^[80,81] Erdalkalimetalle,^[82,83] Lanthanoide^[84,85] und Actinoide^[86,87] sowie Metalle der dritten Hauptgruppe (meist Al,^[53,88] Ga,^[89–91] In^[89,91]) sowie Blei^[92,93] und Bismut^[94,95] als Metalle eingesetzt. Die einfachste Form der IBUs sind isolierte Metallionen wie sie z.B. in MOF-2 (Zn^{2+} , $[Zn(\rho\text{-BDC})(H_2O)]$)^[50] vorkommen. Die nächst größeren Baueinheiten sind z.B. isolierte Metallsauerstoffcluster mit dem bekannten Vertreter UiO-66 (Zr^{4+} , $[Zr_6O_4(OH)_4(\rho\text{-BDC})_6]$),^[78] wobei auch Halogenide, Sulfate oder andere Ionen an das Metall gebunden sein können.^[96] Hierbei kann es sowohl zu direkten Metallion-Metallion Bindung wie im HKUST-1 (Cu^{2+} , $[Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3]$)^[97] kommen als auch, sehr viel häufiger, reine zu Sauerstoff verbrückende Bindungen wie z.B. bei UiO-66 oder MIL-59 (V^{3+} , $[V_3O(OH/Cl)(m\text{-BDC})_3(H_2O)_2]$).^[98] Die nächst größere IBU wären 1-D (Cluster-) Kette, wie sie im CAU-10 (Al^{3+} , $[Al(OH)(m\text{-BDC})]$)^[88] CAU-22 (Zr^{4+} , $[Zr_6O_4(OH)_8(H_2O)_2(FA)_2(PYDC)_3]$)^[99] oder MIL-53 (z.B. Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , $[M(OH)(\rho\text{-BDC})]$)^[53] vorkommen. Des Weiteren gibt es noch 2-d und 3-d anorganische Baueinheiten.^[100,101]

Anorganische Baueinheiten in Metall-organischen Gerüstverbindungen basierend auf Aluminium

Das in dieser Arbeit verwendete Metallion war das Aluminiumion welches in der Oxidationsstufe +3 in Metall-organischen Gerüstverbindungen zum Einsatz kommt. Meistens werde zwei Aluminiumionen durch Oxid- bzw. Hydroxidionen, seltener auch Alkoholatgruppen oder einfach gebundene Carboxylationen (z.B. Formiat), und die funktionelle Gruppen am Linker verbrückt.^[102] Die Koordinationsgeometrie des Aluminiumions in MOFs ist dabei immer ein Oktaeder. Diese Koordinationsgeometrie können auch andere trivalente Metallionen wie z.B. V^{3+} , Sc^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} bzw. In^{3+} aufweisen, wodurch es immer wieder zu isoretikulären bzw. isostrukturellen Verbindungen mit unterschiedlichen trivalenten Metallionen kommt.^[6] Im Folgenden werden die vorgestellten IBUs nach den bekanntesten MOFs benannt, bei denen sie das erste Mal beschrieben wurden, es wird sich dabei an den in der Literatur gebräuchlichen Namen orientiert.

MO-Cluster aus Aluminium-Sauerstoff-Oktaedern

Aluminium MOFs weisen, trotz der Limitierung auf die Oktaedergeometrie, eine große Variabilität an IBUs auf. Isolierte Oktaeder sind im CAU-4 ($[AlL]^{[103]}$ oder CAU-20 ($((CH_3)_2NH_2)_3[Al_4L_1L'_3] \cdot 3 DMF$, $L = pDBQ^{2-}$)^[104] zu finden (L steht dabei für den Linker und ' für ein Radikal). Zweidimensionale Schichten sind z.B. im MIL-96 ($[Al_{14}O(OH)_{22}(H_2O)_3L_6] \cdot n H_2O$)^[105] zu finden, wobei hier die Schichten aus hexagonalen 18er-Ringen bestehen und untereinander über Linker und trimere MO-Cluster verbrückt sind. Weit verbreitet sind allerdings zwei andere Struktur motive: Metallsauerstoff-Cluster (MO-Cluster, **Tab. 2, Abb. 4**) und eindimensionale Ketten (**Tab. 3, Abb. 5**).

Der trinuclearen AlO-Cluster ist ein häufiges Strukturmotiv bei Aluminium-MOFs. Er ist z.B. in MIL-100 ($[Al_3O(OH)(H_2O)_2L_2]^{[106]}$ und MIL-101 ($[Al_3O(OH)(H_2O)_2L_3]^{[107]}$ zu finden (**Abb. 4a**). Bei dieser IBU sind drei Oktaeder über ein μ_3-O^{2-} Ion verbrückt. Jeweils vier Sauerstoffatome pro Oktaeder kommen von Carboxylatresten der Linker und die letzte Stelle des Oktaeders besetzt ein Wassermolekül bzw. Hydroxidion. Jeder dieser trinuclearen Cluster ist folglich mit sechs Carboxylatreste verbunden was zu folgender Summenformel führt $\{(AlO_{1/3}(OH)_{1/3}(O_2C-)_2(H_2O)_{2/3})_3\}$ bzw. $\{Al_3(\mu_3-O)(OH)(O_2C-)_6(H_2O)_2\}$. Der octanucleare MO-Cluster der in der Verbindung MIL-110 ($[Al_8(OH)_{15}(H_2O)_3L_3]^{[108]}$ beobachtet wurde weist sowohl Kanten- als auch Eckenverknüpfungen der $[AlO_6]$ -Polyeder auf (**Abb. 4b**). Er besteht aus zwei endständigen Oktaedern, die untereinander, über eine jeweils eine Eckenverknüpfung, über drei Dimere aus kantenverknüpften $[AlO_6]$ -Polyedern verbunden sind. Jedes Dimer weist ein verbrückendes Carboxylation zwischen

den beiden Polyedern aus denen das Dimer besteht auf und je ein verbrückendes Carboxylation zu jeden der beiden endständigen Oktaedern auf. Die letzten 2 Stellen der Dimeroktaeder sind mit Wassermolekülen und Hydroxidionen abgesättigt. Daraus ergibt sich folgende Summenformel: $\{(Al(OH)_{3/2}(O_2C^-)_{3/2})_2(Al_2(OH)_4(O_2C^-)_2(H_2O)_3)\}$ bzw. $\{Al_8(OH)_{15}(O_2C^-)_9(H_2O)_3\}$.

Tab. 2: Ausgewählte $[AlO_6]$ -Cluster, ihre Verknüpfungen und Beispielverbindungen.

Nr.	Geometrie	Σ Oktaeder	Verknüpfung über	Beispielverbindung
a	MO-Cluster	3	Ecken	MIL-100 ^[106] , [Al ₃ O(OH)(H ₂ O) ₂ BTC ₂]
b	MO-Cluster	8	Ecken, Kanten	MIL-110 ^[108] [Al ₈ (OH) ₁₅ (H ₂ O) ₃ BTC ₃]
c	Ring	8	Ecken, Kanten	CAU-1 ^[109] [Al ₄ (OH) ₂ (OME) ₄ (<i>p</i> -BDC-NH ₂) ₃]
d	Ring	8	Ecken	MOF-520 ^[110] [Al ₈ (OH) ₈ BTB ₄ (BA) ₄],
e	Ring	8	Ecken	CAU-21 ^[111] [Al(OH)ODB]
f	Ring	12	Kanten	CAU-3 ^[112] [Al ₂ (OME) ₄ BDC]

Der ringförmige octanucleare AlO-Cluster, wie er in CAU-1 ($[Al_4(OH)_2(OME)_4L_3]$)^[109] vorkommt, ist ein planarer Ring aus alternierend ecken- und kantenverknüpften Oktaedern (**Abb. 4c**). Die Kantenverknüpfungen erfolgen über Methoxygruppen und die Eckenverknüpfungen über Hydroxidgruppen. Die restlichen drei Koordinationsstellen pro Oktaeder sind von, die Oktaeder untereinander verbrückenden, Carboxylationen besetzt. Die Summenformel des 8er-Rings lautet somit $\{(Al(OH)_{1/2}(OME)(O_2C^-)_{3/2})_8\}$ bzw. $\{Al_8(OH)_4(OME)_8(O_2C^-)_6\}$.

Erfolgt nun die Absättigung bzw. Verbrückung des 8er-Rings nicht über Methoxygruppen sondern ausschließlich über Carboxylatreste und Hydroxidionen, so bildet sich ein verzerrter ovaler Ring wie er im MOF-519 bzw. MOF-520 ($[Al_8(OH)_8L_4(L')_4]$, mit $L' =$ Carboxylatrest) zu finden ist (**Abb. 4d**).^[110] Jeder der Oktaeder ist zu zwei anderen Oktaedern über je ein Hydroxid eckenverknüpft. Die vier andern Koordinationsstellen sind von Carboxylaten besetzt, wobei jeweils zwei zu einem benachbarten Oktaeder verbrücken. Die Summenformel des 8er-Rings ergibt sich damit zu $\{(Al(OH)(O_2C^-)_2)_8\}$ bzw. $\{Al_8(OH)_8(O_2C^-)_{16}\}$.

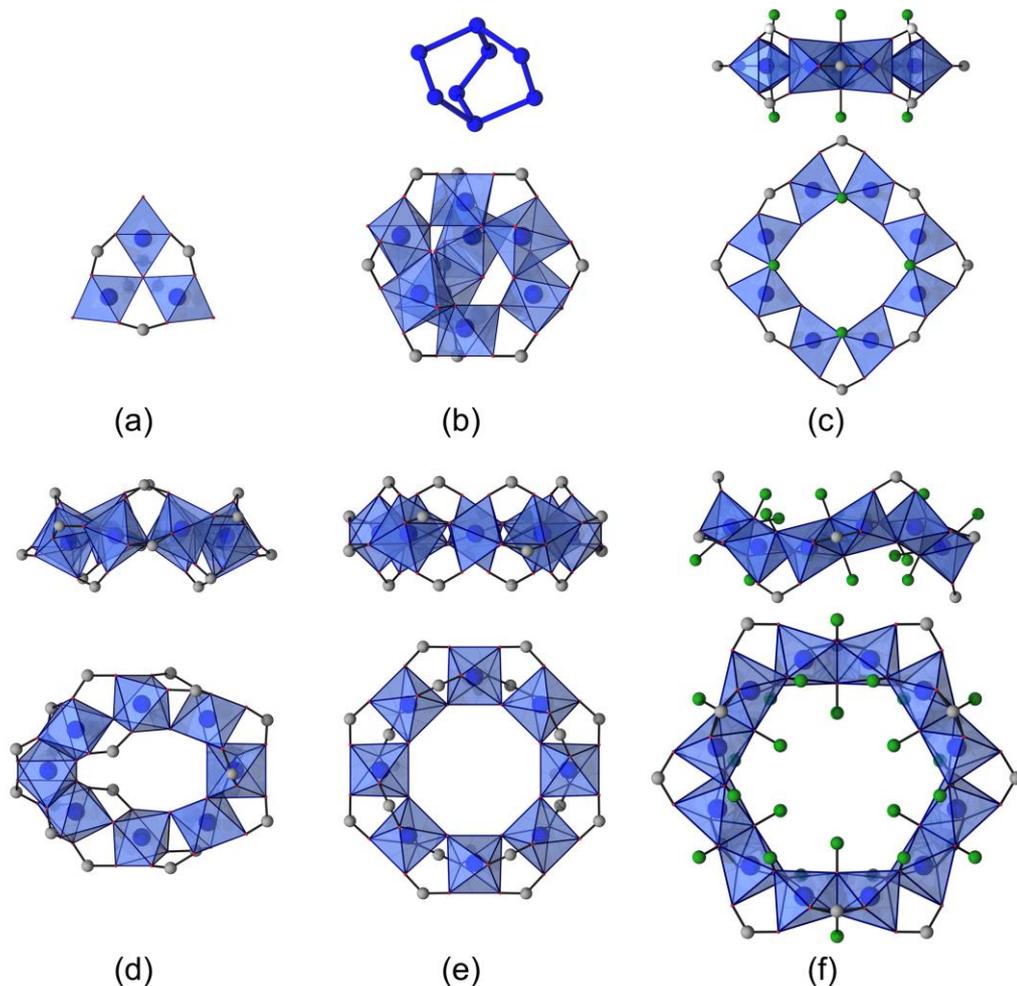


Abb. 4: Anorganische Baueinheiten verschiedener aluminiumhaltiger Metall-organischer Gerüstverbindungen. Die Grünen Atome stehen dabei für Kohlenstoffatome von verbrückenden Methoxygruppen.^[106,108–112]

Ein weiterer octanuclearer Ring aus eckenverknüpften $[AlO_6]$ -Polyedern wird im CAU-21 ($[Al(OH)L]$) gefunden (**Abb. 4e**).^[111] Hierbei ist der Ring deutlich symmetrischer weist aber das gleiche Verknüpfungsmuster der Polyeder und somit die gleiche Summenformel wie im MOF-519/520 auf: $\{(Al(OH)(O_2C-)_2)_8\}$ bzw. $(Al_8(OH)_8(O_2C-)_{16})$.

Der 12er-Ring wiederum, wie er im CAU-3 ($[Al_2(OME)_4L]$)^[112] vorkommt, enthält keine Hydroxidionen, sondern ausschließlich Methoxygruppen. Dabei wird eine Kantenverknüpfung der $[AlO_6]$ -Polyeder beobachtet. (**Abb. 4f**). Die zwei anderen Koordinationsstellen des Oktaeders sind über Carboxylationen zu jeweils einem anderen Oktaeder verknüpft. Die Summenformel für den 12er-Ring lautet somit $\{(Al(OME)_2(O_2C-))_{12}\}$ bzw. $(Al_{12}(OME)_{24}(O_2C-)_{12})$.

Ketten aus Aluminium-Sauerstoff-Oktaedern

Geht man nun zum anderen häufigen Strukturmotiv der IBUs von Aluminium MOFs, den Ketten, über, so gibt es fünf (**Tab. 3**) verschiedene Ketten die sich in der Konnektivität der Oktaeder untereinander unterscheiden. Im Falle des CAU-6 bildet sich eine Kette aus kondensierten Al_{13} MO-Clustern.

Tab. 3: Ausgewählte (Cluster-)Ketten aus $[\text{AlO}_6]$ -Polyedern, ihre Verknüpfungen und Beispielverbindungen.

Nr.	Muster	Verknüpfung über	Beispielverbindung
g	rein trans	Ecken	MIL-53 ^[53] [Al(OH)L] · n H ₂ O
h	rein cis	Ecken	CAU-10 ^[113,88] [Al(OH)L] · n H ₂ O
i	4-cis,4-trans	Ecken	CAU-23 [Al(OH)L] · n H ₂ O
j	cis, trans	Ecken	AIPF-1 ^[114] [Al(OH)L] · n H ₂ O
k	cis, trans	Kanten	MIL-120 ^[115] [Al ₄ (OH) ₈ (L)] · n H ₂ O
l	Kondensierte Al ₁₃ -Cluster	Ecken und Kanten	CAU-6 ^[116] [Al ₁₃ (OH) ₂₇ (H ₂ O) ₆ L ₃ Cl ₆ (HOiP) ₆]

In MIL-53 ([Al(OH)L] · n H₂O) wird eine AlO-Kette aus über Hydroxydionen allseits *trans* eckenverknüpfte $[\text{AlO}_6]$ -Polyedern beobachtet.^[53] Dies führt zu einer sehr regelmäßigen geraden Kette (**Abb. 5g**). Die andern vier Koordinationsstellen sind von Carboxylatgruppen besetzt, wobei je zwei zu einem der beiden benachbarten Oktaeder verbrücken. Die Summenformel der IBU lautet somit $\{(\text{Al}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-)_2)_x\}$, mit x als Kettenlänge (x ist sehr groß).

Die nächsten drei Ketten (h, i, j) in der Liste in **Tab. 3** weisen dabei die gleiche Summenformel, allerdings ein anderes Verknüpfungsmuster der Oktaeder untereinander auf. Hier wird ebenfalls jeder der Oktaeder zu seinen beiden Nachbarn jeweils durch ein Hydroxidion und zwei verbrückende Carboxylatgruppen verknüpft. In CAU-10 ([Al(OH)L] · n H₂O)^[88] werden AlO-Ketten beobachtet, wobei $[\text{AlO}_6]$ -Polyeder über Hydroxidgruppen *cis* ständig eckenverknüpft werden. Dadurch bildet sich eine Helix mit einer Wiederholeinheit von vier (**Abb. 5h**).

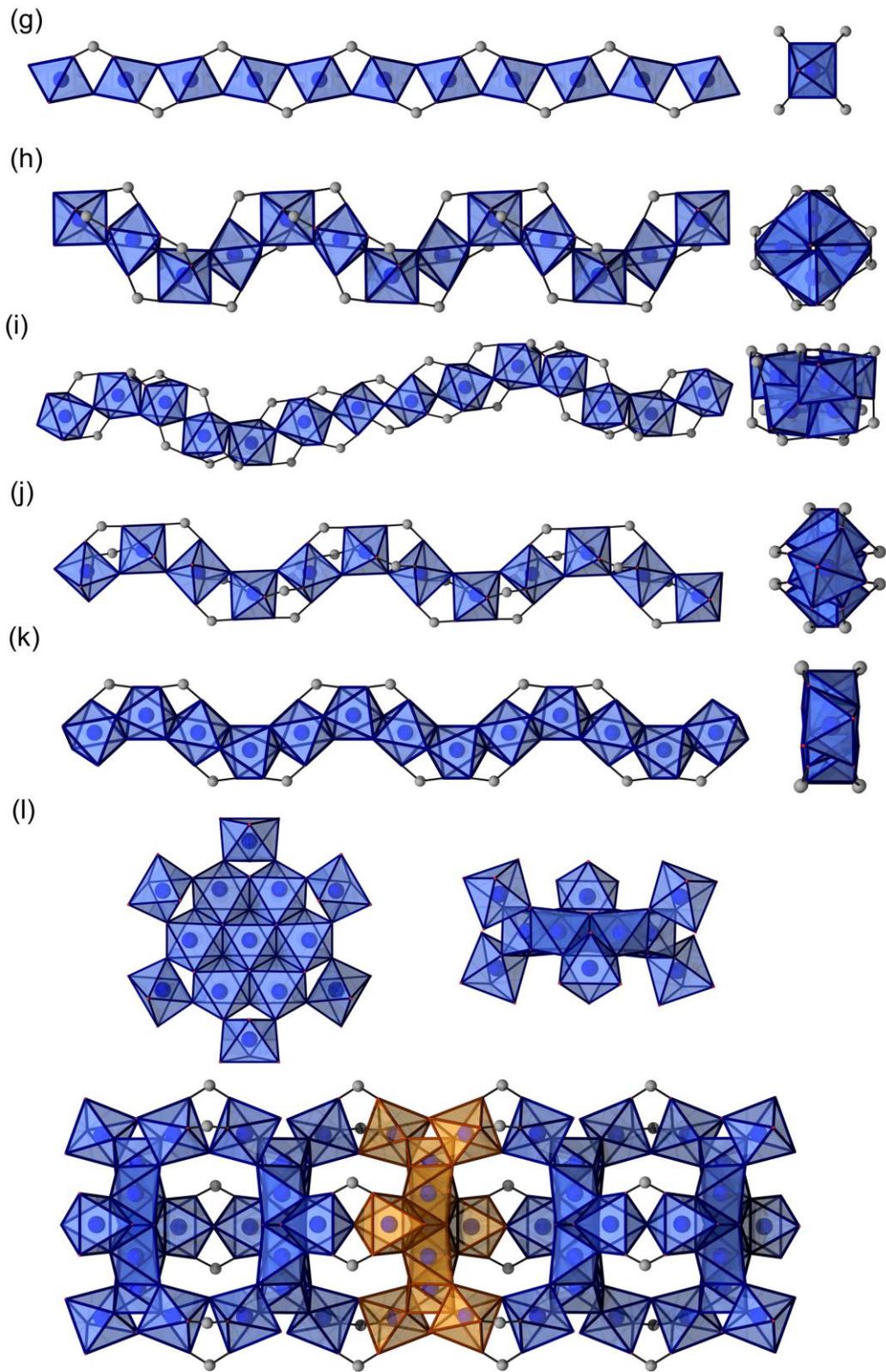


Abb. 5: Ketten von verknüpften Oktaedern (MO-Clustern) in der Seitenansicht (links) und entlang der Kette (rechts).^[53,88,113–116]

In CAU-23 ($[\text{Al}(\text{OH})\text{L}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$) werden AIO-Ketten erhalten, welche im Rahmen dieser Arbeit erstmals beobachtet wurden (Abschnitt 6.2). Dabei wechselt sich eine helikale Einheit aus vier *cis* eckenverbrückten Oktaedern mit einer linearen Einheit aus vier *trans* eckenverknüpften $[\text{AlO}_6]$ -Polyedern ab. Dadurch bildet sich eine 8er Wiederholeinheit aus vier *cis* und vier *trans* Einheiten (**Abb. 5i**). Bei der in AIPF-1 ($[\text{Al}(\text{OH})\text{L}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$)^[114] beobachteten AIO-Kette wiederum wechseln sich *cis* und *trans* eckenverknüpfte $[\text{AlO}_6]$ -Polyeder ab, wobei die Länge der Wiederholeinheit vier beträgt (**Abb. 5j**).

Die AIO-Kette in MIL-120 ($[\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{L})]$)^[115] besteht aus über je zwei Hydroxidionen kantenverknüpften Oktaedern, und bildet ein Wellenmuster (**Abb. 5k**). Die zwei anderen Koordinationsstellen werden von Carboxylgruppen, welche die Oktaeder zu je einem Nachbaroktaeder verknüpfen, besetzt. Die Summenformel der IBU lautet $\{(\text{Al}(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{C}-))_x\}$.

Eine Besonderheit unter den Aluminium-MOFs stellt die IBU von CAU-6 ($[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{27}(\text{H}_2\text{O})_6\text{L}_3\text{Cl}_6(\text{HOiP})_6]$) dar.^[116] Sie besteht dabei aus kondensierten MO-Clustern (**Abb. 5l**). Diese Al_{13} MO-Cluster, die auch als isolierte tridecanucleare AIO Cluster bekannt ist,^[117] bestehen aus einer planaren Grundeinheit aus sieben über Hydroxidgruppen kantenverbrückten Oktaedern. Diese heptanuclearen Baueinheiten werden senkrecht zur Ebene über insgesamt sechs Oktaeder und es werden so eindimensionale Ketten gebildet. Die verbrückenden $[\text{AlO}_6]$ -Polyeder werden untereinander über $\mu\text{-OH}$ und zwei Carboxylatgruppe verbrückt. Die sechste Koordinationsstelle der verknüpfenden $[\text{AlO}_6]$ -Polyeder besetzt ein Wassermolekül. Daraus folgt die Summenformel $\{((\text{Al}_7(\text{OH})_{18})(\text{Al}(\text{OH})_{3/2}(\text{O}_2\text{C}-)(\text{H}_2\text{O}))_6)_x\}$ bzw. $\{\text{Al}_{13}(\text{OH})_{27}(\text{O}_2\text{C}-)_6(\text{H}_2\text{O})_6\}$. Die positive Gerüstladung wird durch Chloridionen, welche in den Poren lokalisiert sind, ausgeglichen.

4.2 Organische Bestandteile von Metall-organischen Gerüstverbindungen und ausgewählte Strukturen

Ebenso reichhaltig wie die IBUs der Aluminium-MOFs ist die Vielfalt der verbrückenden, organischen Moleküle. Als Linker werden die unterschiedlichsten Verbindungsklassen eingesetzt, z.B. Imidazole (Spezialfall der ZIFs, engl. *zeolitic imidazol frameworks*), Polycarbonsäuren, -sulfonsäuren, -phosphonsäuren, -amine, -hydroxide oder Gemische davon.^[57,6,14,58-61] Das Grundgerüst der organischen Moleküle ist dabei sehr variabel. Es sind sowohl (hetero)aromatische, aliphatische als auch gemischte Grundgerüste der Linker literaturbekannt, welche auch Nichtkohlenstoffteile wie Azobrücken^[118,119] enthalten können. Im Folgenden werden einige organische Linker, beschränkt auf Polycarbonsäuren wie sie in der Arbeit vorkommen, und die zugehörigen Aluminium MOF

Strukturtypen vorgestellt. Die Benennung richtet sich dabei nach der in der Literatur gebräuchlichen Namen.

Polycarboxylationen welche in Aluminium-MOFs enthalten sind

Man kann nun die eingesetzten Polycarbonsäuren anhand ihrer möglichen Verknüpfungsmuster unterscheiden. Erstens nach der Anzahl an Carbonsäurefunktionen, also Di-,^[53,88] Tri-,^[106,108] oder Tetracarbonsäuren,^[120,121] wobei höhere Anzahlen auch möglich aber sehr selten sind.^[122] In den Strukturen müssen nicht alle Carbonsäuregruppen auch an der Bildung des koordinativen Netzwerks teilnehmen. Es gibt beispielsweise bei CAU-10 ($[Al(OH)L] \cdot n H_2O$), welches normalerweise mit dem Isophthalation (*m*-BDC²⁻) gebildet wird,^[88] eine verlängerte funktionalisierte Tricarbonsäurevariante, welche dann über das einfach protonierte HTATB²⁻-Ion verbrückt ist.^[123] Ein anderes Beispiel das hier zu nennen wäre ist MIL-121 ($[Al(OH)(H_2BTEC)]$).^[124] Hierbei wird ein zweifach protoniertes linear verbrückendes Pyromellitation (H_2BTEC^{2-}) anstelle eines Terephthalations^[53] in die MIL-53 Struktur eingebaut. Diese nicht koordinierenden Carbonsäuregruppen werden auch als zusätzliche, nicht koordinierende funktionelle Gruppen bezeichnet. Es gibt eine große Anzahl weiterer möglicher funktioneller Gruppen, welche zusätzlich zu den koordinierenden Carbonsäuregruppen am organischen Teil des Gerüsts gebunden sein können. Dies sind z.B. Halogenatome, Hydroxidgruppen, Amine, Nitrogruppen, Alkoxygruppen, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Aliphaten oder Aromaten.^[6,14] Teilweise werden Strukturen auch nur mit den funktionalisierten Varianten der Linker erhalten, ohne dass diese an der Koordination zu den Metallzentren teilnehmen.^[107] Es gibt auch Beispiele wo mehrere unterschiedliche funktionelle Gruppen an einem Linker in einer Struktur vorkommen.^[125] Funktionalisierungen am organischen Gerüstteil können dabei auch nachträglich durch eine sogenannte postsynthetische Modifizierung erzeugt oder verändert werden.^[126] Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit zwischen den verschiedenen Linkern ist deren Koordinationsgeometrie (**Abb. 6**). So gibt es bei Dicarboxylaten sowohl eine lineare als auch eine gewinkelte Anordnung (mit δ als Winkel zwischen den Carboxylatfunktionen). Bei Tricarboxylaten wird meist eine dreieckige und bei den Tetracarboxylaten meist eine rechteckige Geometrie erhalten.

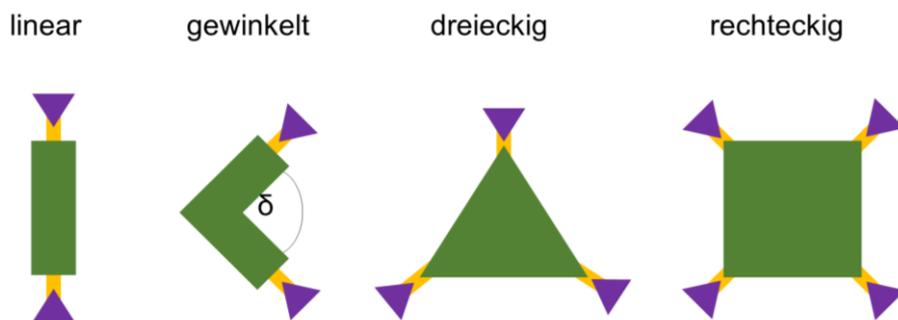


Abb. 6: Allgemeine Darstellung der häufigsten Geometrien von mit Carbonsäure funktionalisierten Linkern in Metall-organischen Gerüstverbindungen.

Linear-verknüpfende Linker und gebildete Strukturtypen

Der am häufigsten anzutreffende Strukturtyp bei Aluminium MOFs mit linear verbrückenden Linkern ist der MIL-53 Strukturtyp. Die Verbindung weist die Allgemeine Summenformel $[Al(OH)L]$ auf (L = Linker). Er wird mit den meisten der in **Abb. 7** gezeigten linearen Linkern erhalten ((a) *p*-H₂BDC^[53], (b) H₂BPDC (DUT-5)^[127], (c) 2,6-H₂NDC (MIL-69, DUT-4),^[127,128] (d) H₂BPYDC (MOF-253),^[129] (e) H₂BPDC-SO₂,^[130] (f) H₂FUM^[131] (g), 1,4-H₂NDC^[132] (h) *trans*-H₂CDC (CAU-13)^[133]). Des Weiteren kann dieser Strukturtyp auch mit aliphatischen Linkern wie der Adipinsäure (H₂HDP) erhalten werden.^[134]

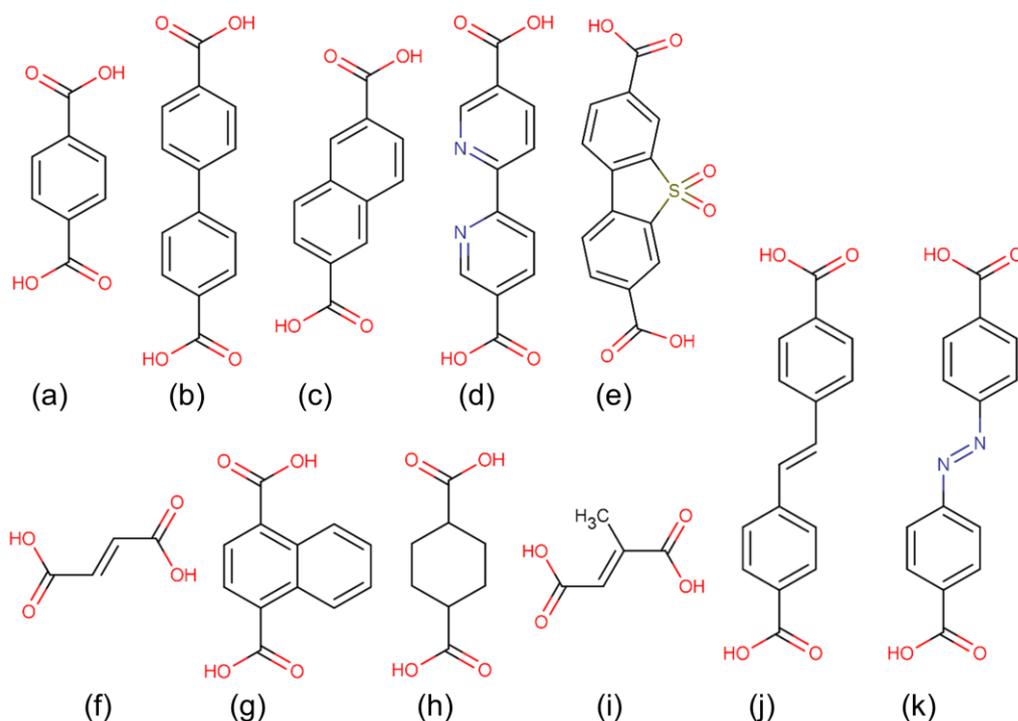


Abb. 7: Liste linear verknüpfender Dicarbonsäure Linkermoleküle, welche in Metall-organischen Gerüstverbindungen mit Aluminium gefunden werden können.

Eine Besonderheit des H₂CDC Linkers ist, dass die beiden Carboxylatgruppen am Cyclohexanring, auf Grund der Sesselkonformation, *cis* bzw. *trans* stehen können und damit entweder eine Schichtverbindung (*cis*) oder einen MIL-53 (*trans*) Strukturtyp ergeben.^[133] Eine weitere besondere Verbindung die im MIL-53 Strukturtyp kristallisiert ist die CAU-16 welche mit Pyridintricarboxylationen (PTC³⁻) gebildet wird.^[135] Hierbei besteht der verbrückende lineare Teil nicht aus einem organischen Molekül, sondern aus einem linearen zweikernigen Komplex ($\{Al_2(\mu-OH)_2(H_2O)_2(PTC)_2\}$), der aus je zwei Linkern, Al³⁺-Ionen, verbrückenden Hydroxiden und Wassermolekülen aufgebaut ist. Bei diesem Komplex nimmt der Stickstoff aus dem Heteroaromaten ebenfalls an der Koordination an die Al³⁺ Ionen teil (**Abb. 8**). Der Komplex hat linear endständig zwei freie Carboxylatgruppen welche dann die verknüpfende Koordination ausbilden.

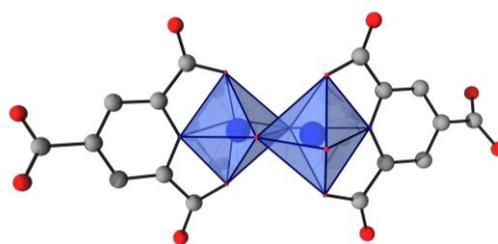


Abb. 8: Zweikerniger Komplex, der als Linker in der Struktur von CAU-16 enthalten ist.^[135]

Die Struktur von MIL-53 ist aus den schon beschriebenen *trans* eckenverknüpften Ketten (**Abb. 5g**) aufgebaut, welche über die linearen Linker zu je vier anderen Ketten verknüpft sind (**Abb. 9**). Dabei ergibt sich ein Muster mit rechteckigen eindimensionalen Poren hier gezeigt an der namensgebenden Struktur mit Terephthalationen.^[53] In der *as* (engl. *as synthesized*) Form, welche als direktes Reaktionsprodukt erhalten wird, sind 0.7 Terephthalsäuremoleküle pro Summenformel eingelagert. Werden diese entfernt, bilden sich zwei verschiedene Strukturen, welche von den Umgebungsvariablen, Luftfeuchtigkeit und Temperatur abhängig sind. Bei Raumtemperatur nimmt die Struktur Wasser auf und wird zur sogenannten *lt* (engl. *low temperature*) Form. Beim Erhitzen wird das Wasser ausgetrieben und die Struktur geht in die *ht* (engl. *high temperature*) Form über. Diese strukturelle Umwandlung ist reversibel. Diese Besonderheit wird unter dem Begriff *Atmung* (engl. *breathing*) zusammengefasst. Durch eine Flexibilität des Winkels zwischen den verbrückenden Linkern ist es möglich, dass die Struktur, je nach Gast der eingelagert ist, eine andere Porengröße und Zellparameter bzw. Symmetrie aufweist. Durch diese Änderung des Winkels wird jedoch die Kette verzerrt. Das Atmungsverhalten lässt sich durch die Wechselwirkung der Gastmoleküle mit dem Gerüst erklären. Eine mögliche Anwendung für solche einen Effekt wäre z.B. der Einsatz als Schockabsorber.^[136]

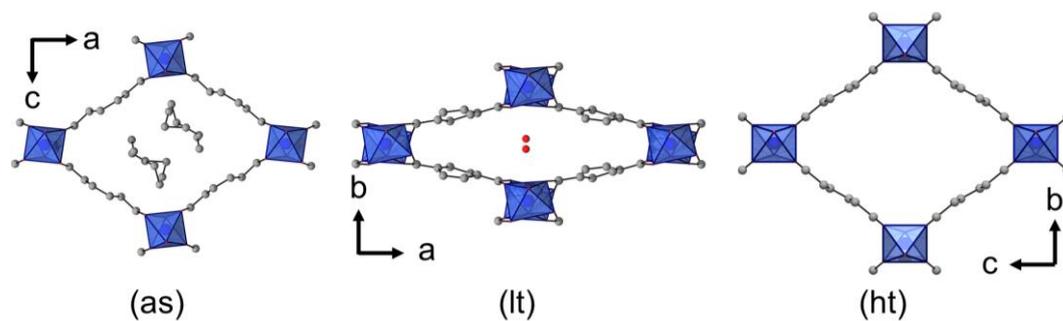


Abb. 9: MIL-53 Struktur aufgebaut mit Terephthalationen in unterschiedlichen Konformationen, jeweils gezeigt entlang der Kettenausbreitungsrichtung.^[53]

Derart ausgeprägte Atmungseffekte treten nicht bei allen Verbindungen mit MIL-53 Struktur auf. Mit Fumarationen (FUM^{2-} , **Abb. 7f**) gebildetes MIL-53 zeigt nur eine geringe Strukturänderung bei Wasseraufnahme bzw. -abgabe.^[131] Ein anderes Beispiel für eine Gastinduzierte reversible strukturelle Änderung in MIL-53 Strukturen ist CAU-13 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{CDC})]$). Hier kann, z.B. durch Einlagerung unterschiedlich mit Methylgruppen funktionalisierter Pyrazinmoleküle, zusätzlich zur Winkeländerung zwischen den Linkern auch eine Konformationsänderung am Linker selbst (CDC^{2-} , **Abb. 7h**) erreicht werden.^[137] Ein weiterer bekannter Strukturtyp welcher mit linear verknüpfenden Linkern erhalten wird ist MIL-68 ($[\text{Al}(\text{OH})\text{L}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$). Dieser wurde erstmals mit Vanadium^[138] erhalten und erst später die isostrukturelle Verbindung mit Aluminium.^[139] Diese Struktur (**Abb. 10**) wird z.B. mit den Linkern *p*- H_2BDC (**Abb. 7a**),^[139] (i) H_2MES ^[35] und (j) H_2SBDC (CYCU-3)^[140] erhalten. Die Struktur von MIL-68 besteht dabei aus der bekannten in MIL-53 beobachteten AIO-Kette (**Abb. 5g**). Die Struktur weist dabei, betrachtet entlang der Kanäle, eine Verknüpfung der Ketten durch die Linker auf, wie sie auch in den $[\text{MO}_6]$ -Polyedernetzwerken der Kagomé Strukturen zu finden ist. Dieses Strukturmotiv kommt z.B. in hexagonaler Wolfram Bronze (M_xWO_3 , $\text{M} = \text{Alkalimetall}$, $x < 1$)^[141] oder in dem natürlich vorkommenden Mineral Jarosit (z.B. $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) vor.^[142] Die entstehenden Hohlräume sind eindimensionale hexagonale (grün) und trigonale Poren (rosa).

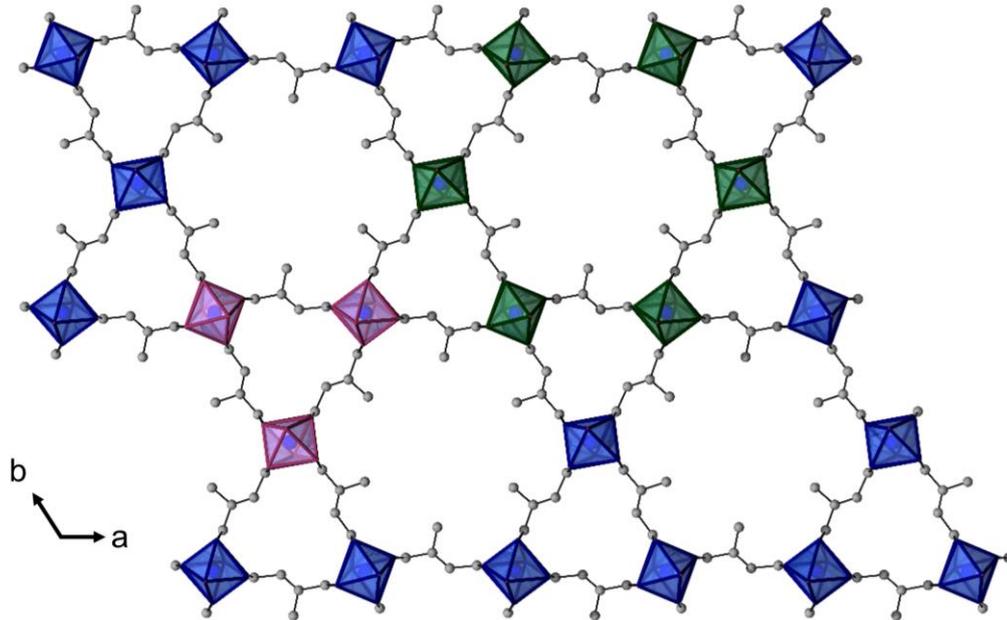


Abb. 10: Struktur von MIL-68 mit dem Mesaconationen (MES^{2-}) als verknüpfender Linker, gezeigt entlang [001].^[35] Ein 3er-Ring (rosa) und ein 6er-Ring (grün) des Kagome Netzwerkes ist farblich hervorgehoben.

Eine weiterer Strukturtyp welche auf Ketten trans eckenverknüpfter $[\text{AlO}_6]$ -Polyeder (**Abb. 5g**) basiert ist die MIL-129 Struktur ($[\text{Al}(\text{OH})\text{L}]$, **Abb. 11**).^[119] Die Ketten sind dabei mit je zwei Azodibenzoationen (ADB^{2-} , **Abb. 7k**) zu zwei anderen Ketten verknüpft. Der Winkel zwischen den beiden Linkern ist dabei deutlich kleiner als im MIL-53, wodurch sich die Kette verzerrt. Die so entstehenden Schichten sind, auf eine Weise die π - π -Wechselwirkungen zulassen, gestapelt.

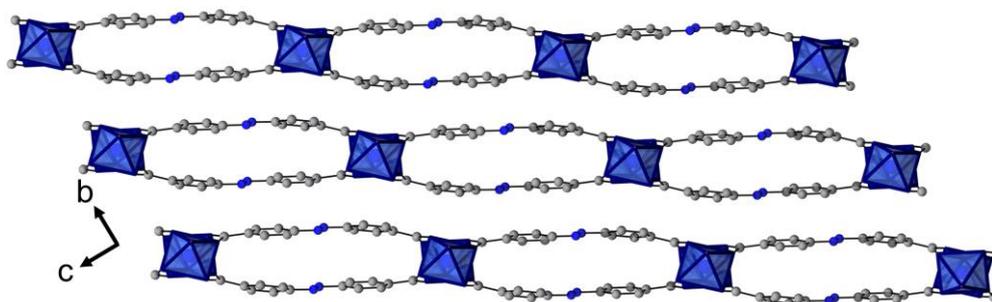


Abb. 11: Struktur von MIL-129, gezeigt entlang [100].

Die zweite lineare IBU, welche mit linear verknüpfenden Linkern eine dreidimensionale Gerüststruktur bildet, ist die CAU-6 Kette ($[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{27}(\text{H}_2\text{O})_6\text{L}_3\text{Cl}_6(\text{HOiP})_6]$, **Abb. 5i**) mit gleichnamigem Strukturtyp (**Abb. 12**).^[116] Der eingesetzte Linker ist das Aminoterephthalation (p -BDC- NH_2^{2-} , **Abb. 7a**). Die funktionelle Gruppe ist dabei in der

Struktur statistisch über alle vier möglichen Positionen verteilt. Die Clusterkette ist zu sechs benachbarten Clusterketten über jeweils zwei Stellen verbrückt, was zu dreieckigen eindimensionalen Poren führt.

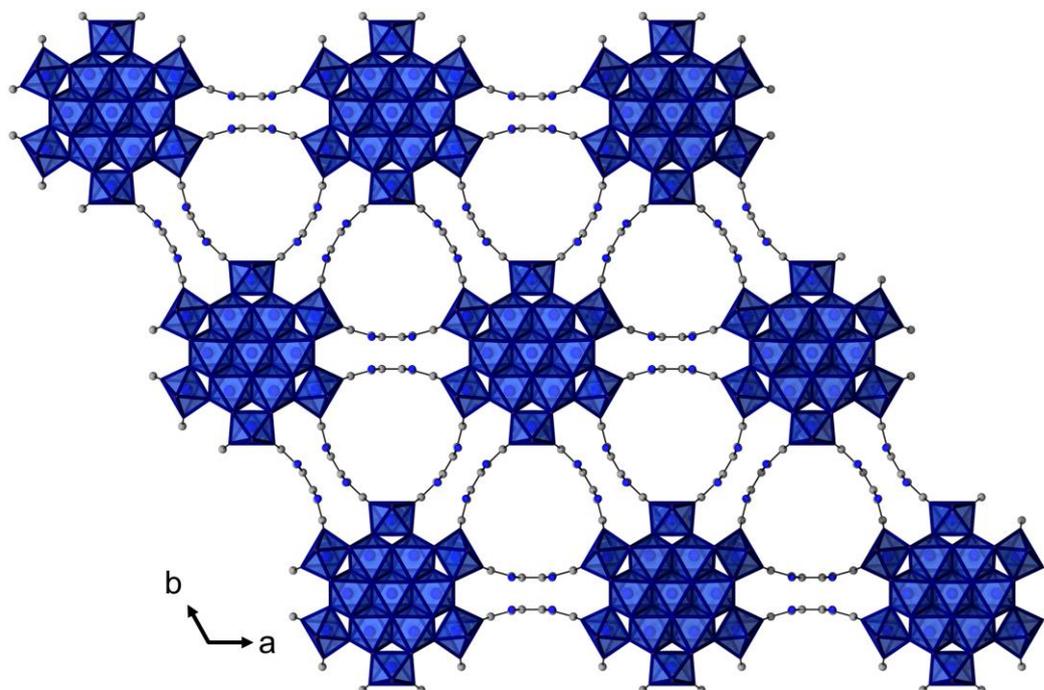


Abb. 12: Struktur von CAU-6 gezeigt entlang [001].

Zusätzlich zu den Strukturtypen mit Ketten gibt es noch Strukturen mit MO-Clustern als IBU welche mit linear verknüpfenden Linkern gebildet werden. Das bekannteste Beispiel ist die MIL-101 Struktur ($[Al_3O(OH)(H_2O)_2L_3] \cdot n H_2O$) welche ebenfalls mit Aminoterephthalationen (p -BDC-NH₂²⁻, **Abb. 7a**) gebildet wird.^[107] Die Struktur wurde allerdings noch nicht aus Röntgenpulverdaten verfeinert, sondern, auf Grund der ähnlichen Eigenschaften und des ähnlichen Röntgenpulverdiffraktogramms wie die Cr-MIL-101 Struktur, als isostrukturelle Verbindung postuliert. Daher wird an dieser Stelle die mit Terephthalationen (p -BDC²⁻) gebildete Cr-MIL-101-Struktur vorgestellt. (**Abb. 13**).^[55] In dieser Struktur wird ein sogenannter Supertetraeder aus vier trinuclearen Baueinheiten (**Abb. 4a**) und sechs Terephthalationen gebildet. Diese Supertetraeder (**Abb. 13a**) bilden ein dreidimensionales Netzwerk (**Abb. 13b**; wobei als Knotenpunkte die μ_3 -verbrückenden Sauerstoffatome der IBU gewählt wurden). Es ergeben sich dabei drei kristallographisch unabhängige Tetraeder, welche in **Abb. 13b** farbig voneinander abgehoben sind. Nimmt man nun die Mittelpunkte der Tetraeder als Knotenpunkte, so ergibt sich die MTN Topologie (**Abb. 13c**), die zwei unterschiedliche Käfige (violett und grün) aufweist. Diese Topologie wird auch in der Struktur des Zeolithen ZSM-39^[143] beobachtet. Eine

Besonderheit der MIL-101-Struktur ist die enorme Größe der Elementarzelle (C-MIL-101: kubisch, $Fd\bar{3}m$, $a = 88.869 \text{ \AA}$) mit 12336 Atomen pro Elementarzelle im Gerüst und einem Elementarzellvolumen von über $700\,000 \text{ \AA}^3$.

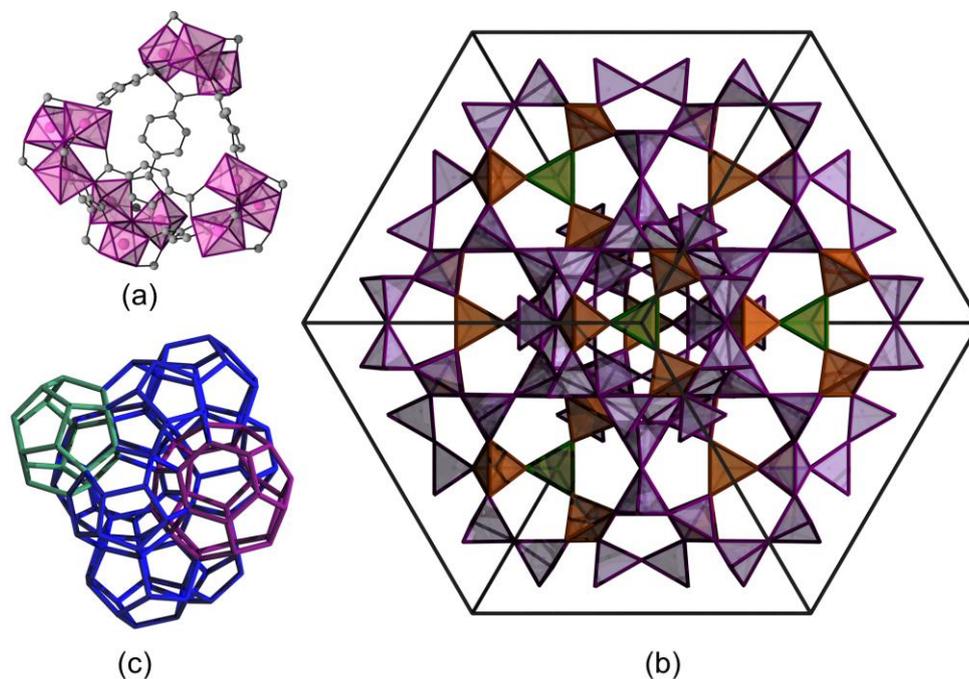


Abb. 13: (a) Supertetraeder, (b) reduzierte Tetraederdarstellung (entlang $[111]$) und (c) topologisches Netzwerk der Cr-MIL-101 Struktur.^[55]

Eine weiterer Strukturtyp mit Aluminium, welcher die trinuclearen AlO-Cluster (**Abb. 4a**) und z.B. Terephthalationen (**Abb. 7a**) enthält ist MOF 235,^[144] welches auch als MIL-88A^[145] bekannt ist. Dieser zuerst mit Eisen als Metall gefundene Strukturtyp, kann bei der Aluminium MIL-101 Synthese als Intermediat gefunden werden.^[146,147] Allerdings wurde er mit Aluminium als Metall nie isoliert und kristallografisch charakterisiert. Daher wird er hier nicht weiter vorgestellt.

Die anderen Aluminium MOF Strukturtypen mit linearem Verknüpfungsmuster der Linker, welche im Folgenden gezeigt werden, basieren auf ringförmigen IBUs. In CAU-1 ($[\text{Al}_4(\text{OH})_2(\text{OME})_4\text{L}_3]$)^[109] wird der gleichnamige schon beschriebene 8er-Ring (**Abb. 4c**) zu zwölf anderen 8er-Ringen verbrückt. Die Anordnung der 8er Ringe in der Struktur entspricht dabei einem innenzentriert angeordnetem Netzwerk. In diesem ist theoretisch eine 14-fache Verknüpfung (8+6) möglich (**Abb. 14a**). Wird in eine der drei Raumrichtungen nicht zur nächsten IBU verknüpft, ergibt sich eine zwölffache Verknüpfung (8+4, **Abb. 14b**), bei zwei Raumrichtungen in die nicht zur nächsten IBU verknüpft wird eine zehnfache Verknüpfung (8+2, **Abb. 14c**) und besteht in alle drei

Raumrichtungen keine Verknüpfung zur nächsten IBU eine achtfache Verknüpfung (8+0, **Abb. 14d**).

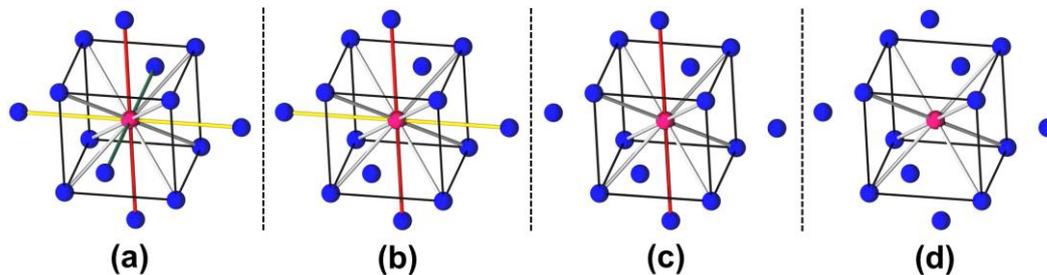


Abb. 14: Innenzentrierte Anordnung von anorganischen Baueinheiten (Kugeln) mit 14-facher (8+6, **a**), zwölf-facher (8+4, **b**), zehnfacher (8+2, **c**) und achtfacher (8+0, **d**) Verknüpfung der Baueinheiten untereinander.

Die Verbrückung der einzelnen Ringe im CAU-1 (**Abb. 15**) untereinander entspricht einer 8+4 Verknüpfung (**Abb. 14b**) und geschieht ebenfalls über mit Aminoterephthalationen (**Abb. 7a**). Auch hier ist die Position der Aminofunktion statistisch über die vier möglichen Positionen verteilt. Die Poren die sich dadurch bilden, sind kugelförmige Kavitäten, welche durch die Fenster in den 8er-Ringen zu einem eindimensionalen Porensystem verknüpft werden.

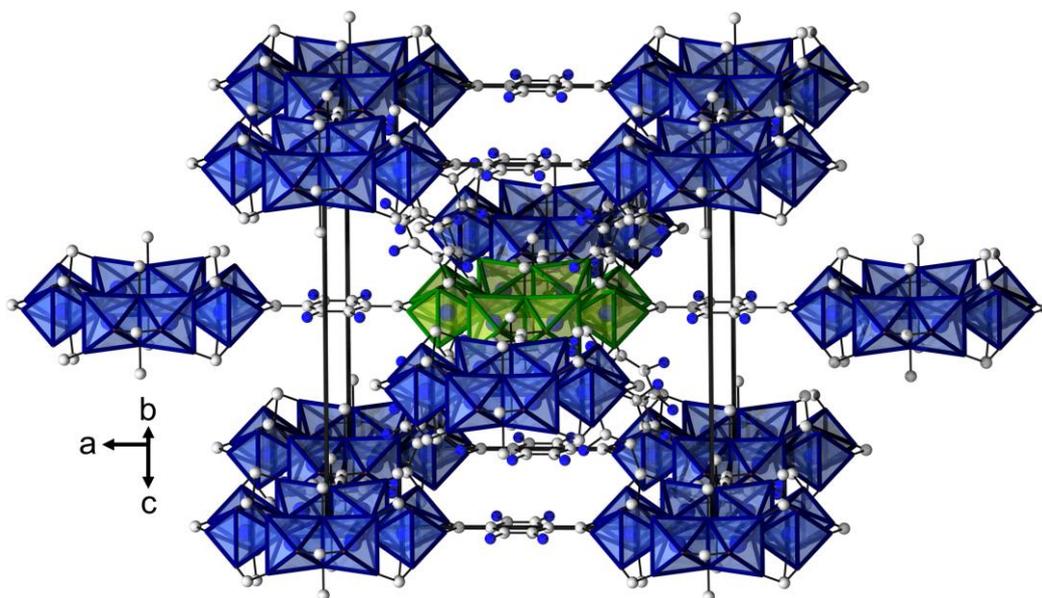


Abb. 15: Struktur von CAU-1 mit Aminoterephthalat. Die Elementarzelle ist in schwarz eingezeichnet.^[109]

Im CAU-3 ($[Al_2(OME)_4L]$)^[112] Strukturtyp wird der 12er-Ring (**Abb. 4f**) zu zwölf anderen 12er-Ringen über Terephthalationen (**Abb. 7a**) verbrückt (**Abb. 16**). Die Anordnung der

12er-Ringe im Netzwerk entspricht dabei der Anordnung wie sie in einer hexagonal dichtesten Packung zu beobachten ist. Die Poren die sich bilden, sind kugelförmige Kavitäten, welche durch die Fenster in den 12er-Ringen zu eindimensional unendlichen Poren verknüpft werden.

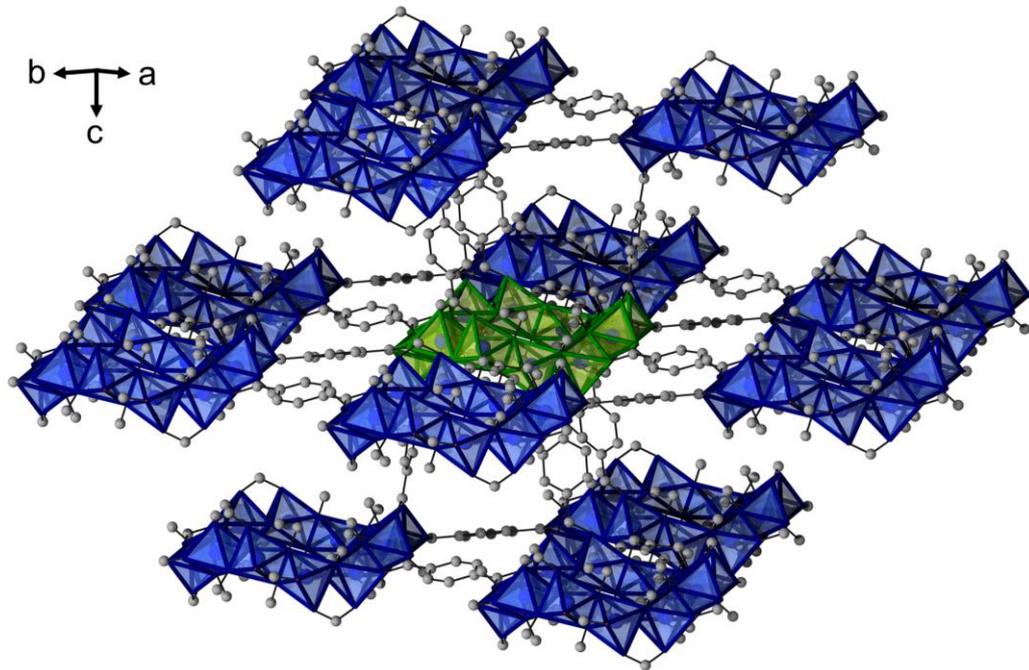


Abb. 16: Struktur von CAU-3.^[112]

Eine Besonderheit von CAU-1^[109] und CAU-3^[112] ist, dass die Poren anders als in den meisten anderen MOFs nicht nur durch Fenster, die die Linker aufspannen, zugänglich sind, sondern auch durch das Fenster der anorganischen Baueinheit (im Ring) selbst. Daher hängt die Größe des Porenzugangs nicht nur vom Linker sondern auch vom eingesetzten Metallion und dessen Größe ab.

Gewinkelt-verknüpfende Linker und gebildete Strukturtypen

Bei gewinkelten Linkern (**Abb. 17**) gibt es kein dominierendes Strukturmotiv. Es sind verschiedenste Strukturen bekannt. Dies hängt auch mit der Variabilität des Winkels δ zwischen den Funktionalitäten, welche die Verknüpfung erzeugen, zusammen. So besitzt Phthalsäure (*o*-H₂BDC) ein Winkel von $\delta = 60^\circ$, Isophthalsäure (*m*-H₂BDC) von $\delta = 120^\circ$ und Thiophendicarbonsäure (H₂TDC) von $\delta = 146^\circ$. Dies beeinflusst massiv welche Strukturen sich bilden.

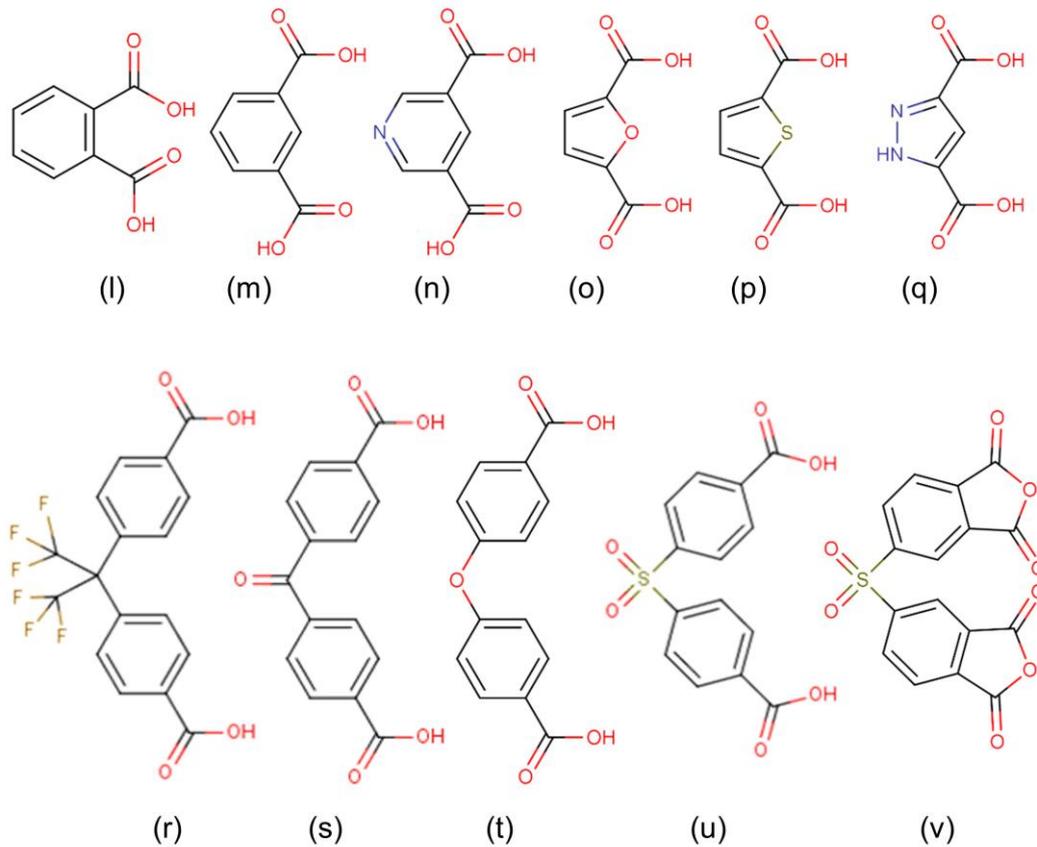


Abb. 17: Liste gewinkelt-verknüpfender Polycarbonsäure- oder Polycarbonsäureanhydrid-Linkermoleküle, welche in Metall-organischen Gerüstverbindungen mit Aluminium gefunden werden können.

Der vorgestellte gewinkelte Linker mit dem geringsten Öffnungswinkel ist das Phthalation (o-BDC^{2-} , **Abb. 17l**) und es bildet sich die CAU-15 Struktur ($[\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{L}_2]$). Mit diesem Linker wird eine Schichtstruktur, welche aus über Linker verknüpfte MIL-120 Ketten (**Abb. 5k**) besteht, gebildet (**Abb. 18**). Es werden Schichten beobachtet, die in [010] Richtung in einer AA Abfolge gestapelt sind. Zwischen den Schichten werden kleine Hohlräume beobachtet.

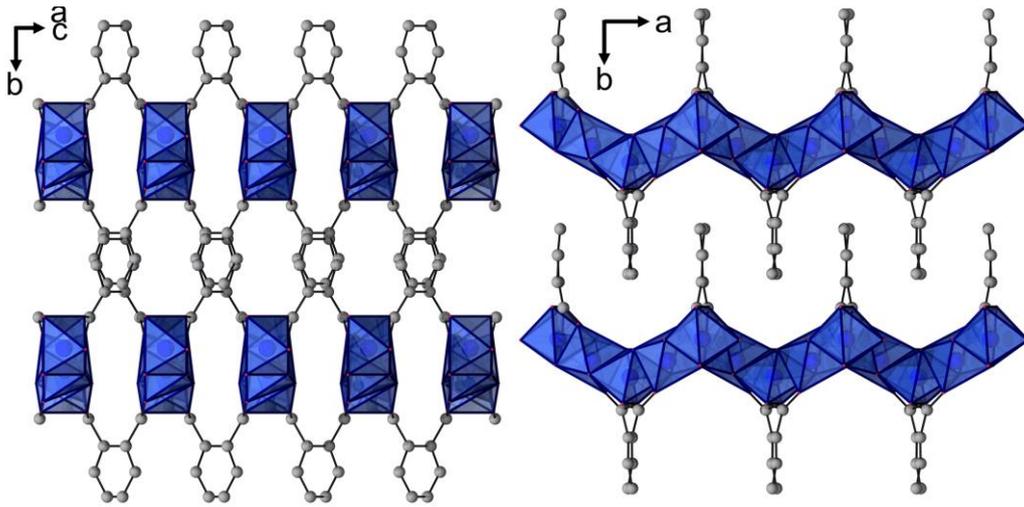


Abb. 18: Die Struktur von CAU-15 entlang $[10-1]$ und $[001]$ gezeigt.^[148]

Mit der Isophthalsäure als Edukt (**Abb. 17m**) wird CAU-10 ($[Al(OH)L]$), welches Bestandteil dieser Arbeit (Abschnitt 6.1) ist, erhalten. Die Struktur wurde allerdings schon 2013 von Reinsch et. al. beschrieben.^[88] Im Jahr 2016 konnte dann von Fröhlich et al. die Struktur der wassergefüllten Form veröffentlicht werden.^[113] Auch hier gibt es, ähnlich wie bei MIL-53-FUM,^[131] eine reversible strukturelle Flexibilität bei der Wasseraufnahme bzw. -abgabe. Die Struktur besteht aus der nach ihr benannten Kette (**Abb. 5h**). Eine Kette, welche in der Struktur entlang der Kanäle verläuft, wird dabei über die Linkerionen zu vier benachbarten Ketten verknüpft (**Abb. 19**). Es entstehen dabei rechteckige eindimensionale Poren. Der CAU-10 Strukturtyp konnte bisher nur mit Aluminium als Metall erhalten werden.

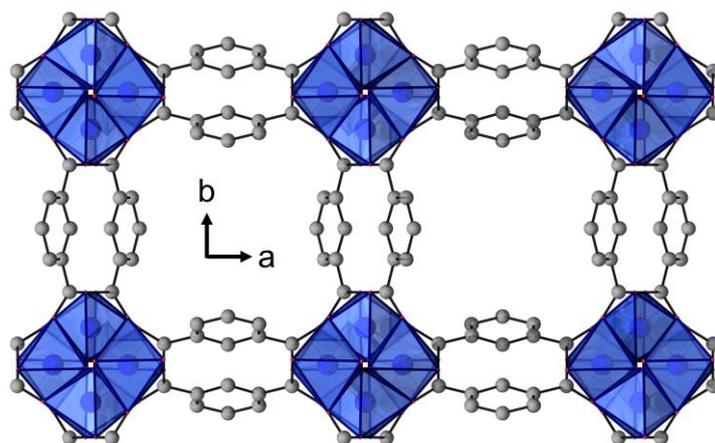


Abb. 19: Struktur von CAU-10-H gezeigt entlang $[001]$.^[113]

Eine Besonderheit dieser Struktur ist, dass sie auch mit vielen *meta* funktionalisierten Isophthalatderivaten erhalten wird. So ist CAU-10 z.B. mit Amino,^[88] Nitro,^[88] Hydroxy,^[88]

Methoxy,^[88] Methyl,^[88] Brom,^[149] und Azid^[150] Funktionen darstellbar. Des Weiteren wurden Versuche mit gemischten Linkern durchgeführt und folgende Paare konnten erhalten werden: Fluoro / unfunktionalisiert (CAU-10-F/H),^[123] Amino / Nitro (CAU-10-NH₂/NO₂),^[151,149] Brom / unfunktionalisiert (CAU-10-H/Br),^[149] Methyl / unfunktionalisiert (CAU-10-CH₃/H)^[149] und Sulfonsäure funktionalisiert in Kombination mit der nitro-, hydroxy- und unfunktionalisierten Variante des Isophthalats (CAU-10-SO₃/NO₂, CAU-10-SO₃/OH, CAU-10-SO₃/H).^[64] CAU-10-H kann außerdem direkt auf Aluminiumplatten bzw. -schäume aufkristallisiert werden.^[152–154] Des Weiteren wurde die CAU-10 Struktur mit einem verlängerten heteroaromatischen Linker, dem HTATB²⁻, erhalten.^[123] Weitere Strukturen des CAU-10 Typs konnten mit der Furandicarbonsäure (H₂FDC, **Abb. 17o**), welches MIL-160^[37,155] genannt wurde, und mit 3,5-Pyridindicarbonsäure (H₂PDC, **Abb. 17n**)^[155] erhalten werden. Sowohl MIL-160 als auch CAU-10-H werden intensiv auf ihre Tauglichkeit in wassersorptionsbasierten Anwendungen, welche in Abschnitt 5 dieser Arbeit genauer beschrieben werden, untersucht.^[156,26,27] Unter anderem wegen der herausragenden Eigenschaften der Verbindungen in diesem Anwendungsfeld, wurden theoretische Berechnungen durchgeführt und für andere potentielle gewinkelte Linker wie Thiophendicarbonsäure (H₂TDC, **Abb. 17p**) und Pyrazoldicarbonsäure (H₂PZDC, **Abb. 17q**) von Damasceno Borges et al. theoretische CAU-10 Strukturen berechnet.^[157] Es ist allerdings bisher nicht gelungen weitere vorhergesagte CAU-10 Verbindungen mit diesen Linkern zu synthetisieren. Allerdings kann eine MIL-53 Typ Struktur mit TDC²⁻-Ionen^[158] erhalten werden. Dieser ansonsten bevorzugt von linearen Linkern gebildete Strukturtyp kann erhalten werden, da bei H₂TDC der Winkel δ mit ca. 146° deutlich größer ist als bei den anderen gezeigten gewinkelten Linkern. Mit Thiophendicarbonsäure kann außerdem eine neue Verbindung (CAU-23, [Al(OH)L]) erhalten werden, welche 2019 von Lenzen et. al. veröffentlicht wurde und Teil dieser Arbeit ist. Die Struktur enthält eine neue IBU (**Abb. 5i**). Eine genaue Beschreibung dieser Struktur wird in Abschnitt 6.2 gegeben.

Eine zweite Gruppe an gewinkelt-verknüpfenden Linkermolekülen welche MOFs mit Aluminiumionen bilden sind die über unterschiedliche Gruppen (z.B. -CH₂-, -C(O)-, -C(CF₃)-) verknüpften Dibenzooesäuren.

Mit dem Linker H₂HFIPBB (**Abb. 17r**) bildet sich die AIPF-1 Struktur ([Al(OH)L] · n H₂O, **Abb. 20**).^[114] Diese enthält die gleichnamige Kette (**Abb. 5j**). Jede der Ketten ist zu vier anderen Ketten kreuzförmig verbrückt (in der gewählten Projektion [001] ist jeweils die Verbrückung zur den nächsten Ketten in Richtung [100] zu erkennen, aber nicht zu den Ketten in Richtung [010]). Die Struktur bildet senkrecht zum Kettenverlauf (entlang [010]) schlitzförmige Poren aus. Durch die Tetraedergeometrie und den sterischen Anspruch der CF₃-Gruppen am verbrückenden Kohlenstoff ist δ mit ca. 105° relativ klein.

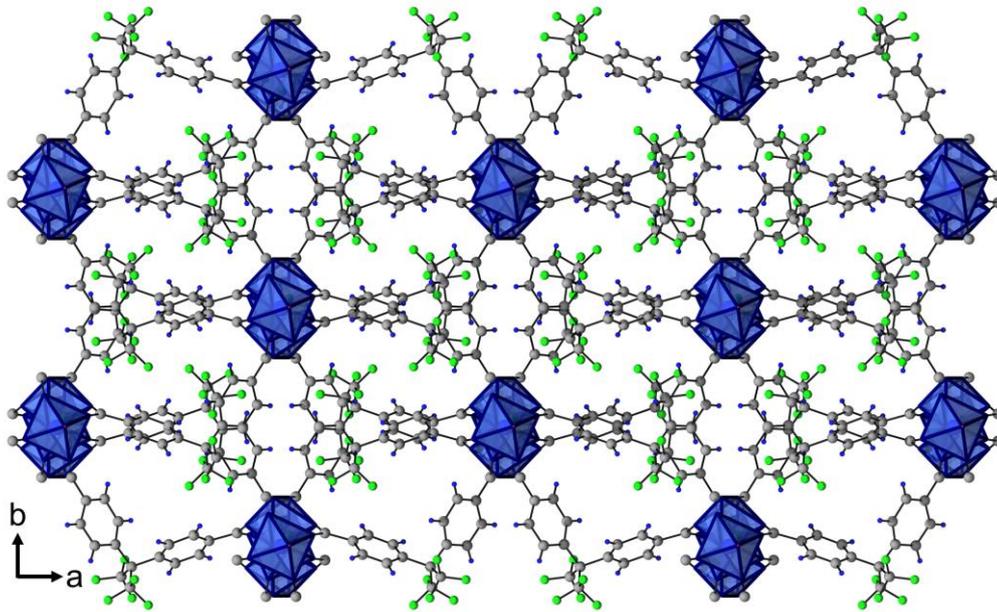


Abb. 20: Struktur von AIPF-1 gezeigt entlang [001].^[114]

Mit der Benzophenondicarbonsäure (H_2BPHDC , **Abb. 17s**) entsteht der CAU-8 Strukturtyp ($[Al(OH)L]$).^[159] Dabei sind Ketten *trans* eckenverknüpfte $[AlO_6]$ -Polyeder (**Abb. 5g**) abwechselnd in zwei Raumrichtungen $[100]$ und $[010]$ ausgerichtet. Es ergeben sich jeweils Ebenen parallel angeordneter Ketten, welche sich entlang $[001]$ um jeweils 90° gedreht stapeln (**Abb. 21**, die Ketten entlang $[100]$ sind violett eingefärbt und die entlang $[010]$ blau). Jede Kette einer Ebene ist zu jeder Kette der Ebenen daneben vierfach über die Linker verknüpft. Untereinander sind die Ketten einer Ebene nicht verknüpft. Durch dieses Motiv ergeben sich eindimensionale rechteckige Poren welche sich parallel zu den Kettenebenen in zwei Raumrichtungen ($[100]$ und $[010]$) durch die Struktur ziehen. Die Poren sind dabei untereinander nicht verbunden. Zusätzlich bilden sich zwischen den Schichten durch die Linker begrenzte Käfige, welche allerdings nicht zugänglich sind. Durch die Ketofunktion am die Phenylringe verbrückenden Kohlenstoff ist dieser planar. Daraus ergibt sich ein δ von ca. 122° . Des Weiteren lässt sich die Struktur von CAU-8 auch mit der Oxodibenzoesäure (H_2ODB , **Abb. 17t**) erhalten, wobei δ bei diesem Linker ca. 118° beträgt.^[111]

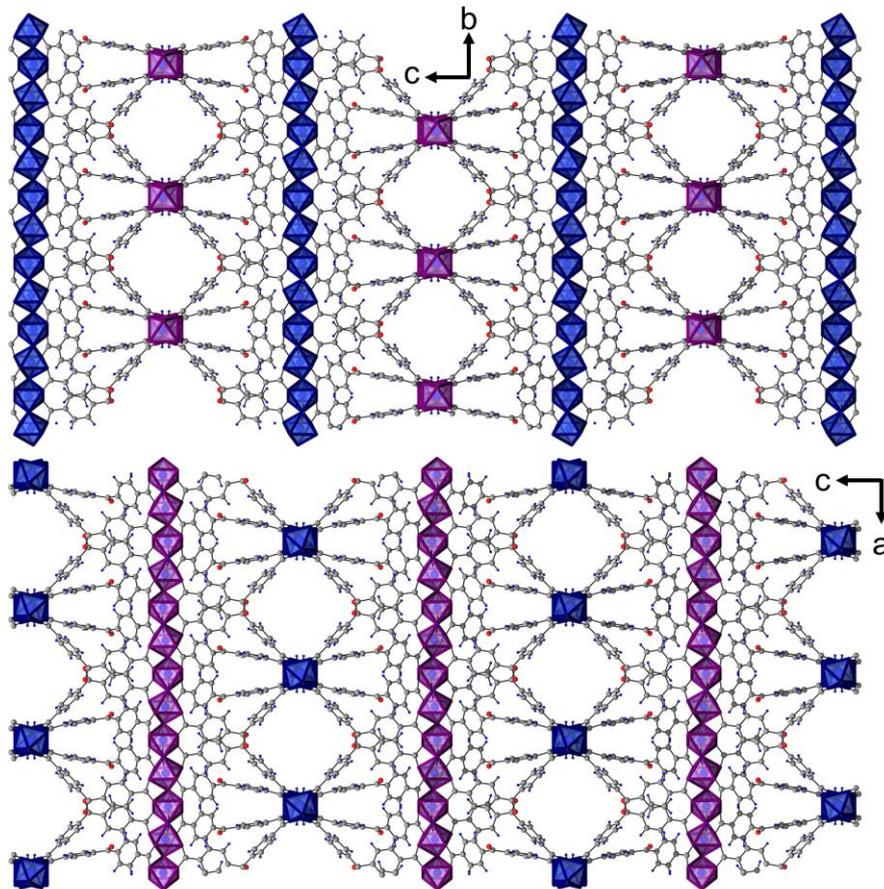


Abb. 21: Struktur von CAU-8 gezeigt entlang [100] (oben) und [010] (unten). Die Ketten *trans* eckenverknüpfte $[AlO_6]$ -Polyeder entlang [100] sind violett eingefärbt und die entlang [010] blau.^[159]

Eine weiterer Strukturtyp, welcher sowohl mit dem H_2BPHDC (**Abb. 17s**), welche hier gezeigt wird (**Abb. 22**), als auch mit dem H_2ODB (**Abb. 17t**) erhalten werden kann ist der CAU-21 Strukturtyp ($[Al(OH)L]$).^[111] Die Anordnung im Netzwerk der gleichnamigen octanuclearen CAU-21 Ringe (**Abb. 4e**) entspricht dabei einer innenzentrierten Anordnung. Diese sind zu acht anderen Ringen jeweils zweifach verknüpft, so dass das entstehende Muster einer (8+0) Verknüpfung (**Abb. 14d**) entspricht. Die Anordnung Die Poren die sich dadurch bilden, sind kugelförmige Kavitäten, welche durch die Fenster in den 8er-Ringen zu eindimensionalen Poren entlang [001] verknüpft werden.

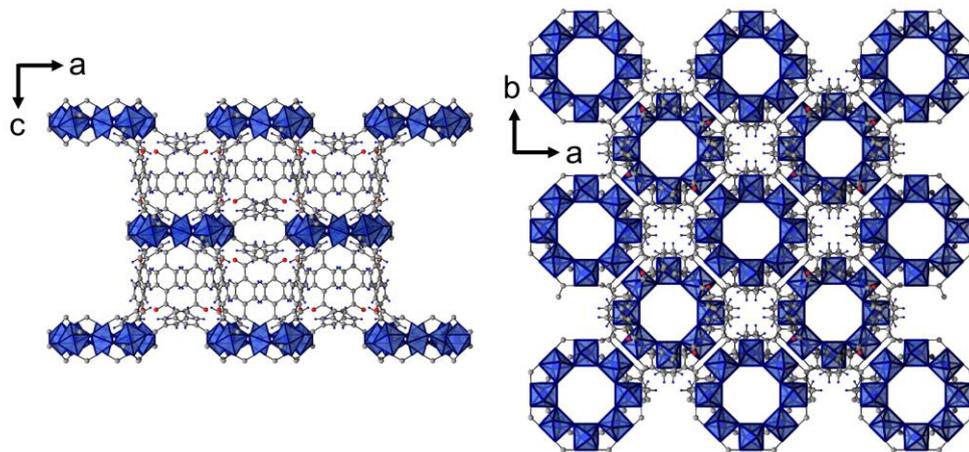


Abb. 22: Struktur von CAU-21 entlang [010] (links) und [001] (rechts) gezeigt.^[111]

Der Strukturtyp von CAU-11 ($[\text{Al}(\text{OH})\text{L}]$, **Abb. 23**) besteht aus entlang [001] AB gestapelten Schichten. Diese bestehen aus über den Linker (H_2SDB , **Abb. 17u**) verknüpfte, entlang [100] verlaufenden Ketten *trans* eckenverknüpfte $[\text{AlO}_6]$ -Polyeder (**Abb. 5g**).^[160] Der Winkel δ des Linkers ist dabei mit 102° relativ klein. Als Besonderheit bildet diese Struktur rechteckige eindimensionale Intralichtporen aus. Zusätzlich kann die Struktur mit DPSDA (**Abb. 17v**), also dem Tetracarbonsäuredianhydridanalogon von H_2SDB , erhalten werden. Während der Reaktion werden die beiden Anhydridfunktionen hydrolysiert und nur zwei der vier dann vorhandenen Carboxylatgruppe nehmen an der Reaktion teil. Die anderen beiden Carboxylatgruppen liegen protoniert vor, so dass in der Struktur formal das Dicarbonsäure funktionalisierte $\text{SDB}-(\text{COOH})_2^{2-}$ eingebaut ist.^[160]

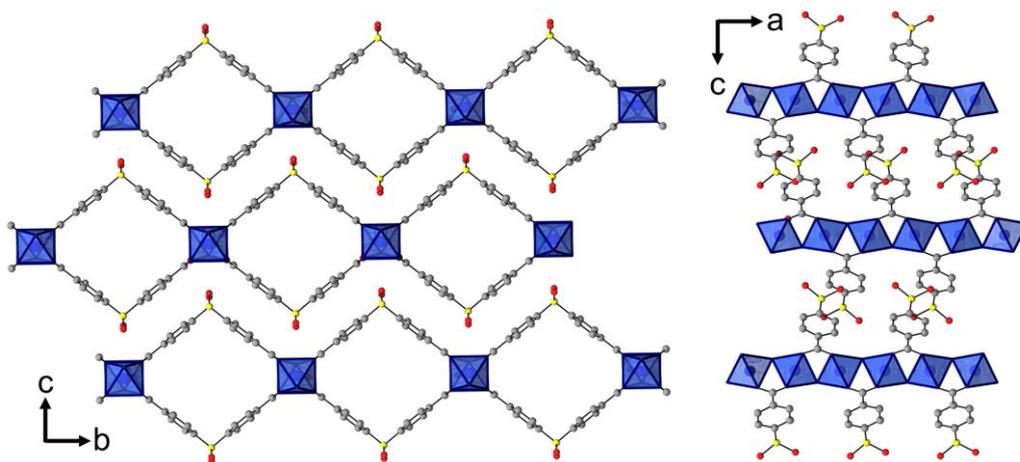


Abb. 23: Struktur von CAU-11, gezeigt entlang [100] (links) und [010] (rechts).^[160]

Der letzte vorgestellte Strukturtyp mit gewinkelt-verknüpfenden Linkern ist das CAU-12 ($[\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]$, **Abb. 24**).^[160] Auch dieser Strukturtyp wird mit dem Linker DPSDA

(**Abb. 17v**) und der *trans* eckenverknüpften $[AlO_6]$ -Polyederkette, wie sie in MIL-53 beobachtet wird, welche entlang $[-110]$ verlaufen (**Abb. 5g**), gebildet. Auch hier wird die Anhydridgruppe der Linker während der Reaktion hydrolysiert. Von den durch Hydrolyse entstandenen zwei Carboxylatgruppen pro Phenylring bindet jeweils eine mit beiden Sauerstoffatomen und die andere mit nur einem Sauerstoffatom an die AlO-Ketten. Dabei bindet jedes Linkermolekül an vier unterschiedliche Ketten. Des Weiteren kann der Linker zwei Orientierungen in der Struktur einnehmen, welche statistisch halb besetzt sind. Es bilden sich dabei entlang $[100]$ schlitzförmige eindimensionale Poren aus. Der Winkel δ ist bei dem in dieser Struktur verwendeten Linker mit 116° deutlich größer als der vom SDB²⁻ im CAU-11.

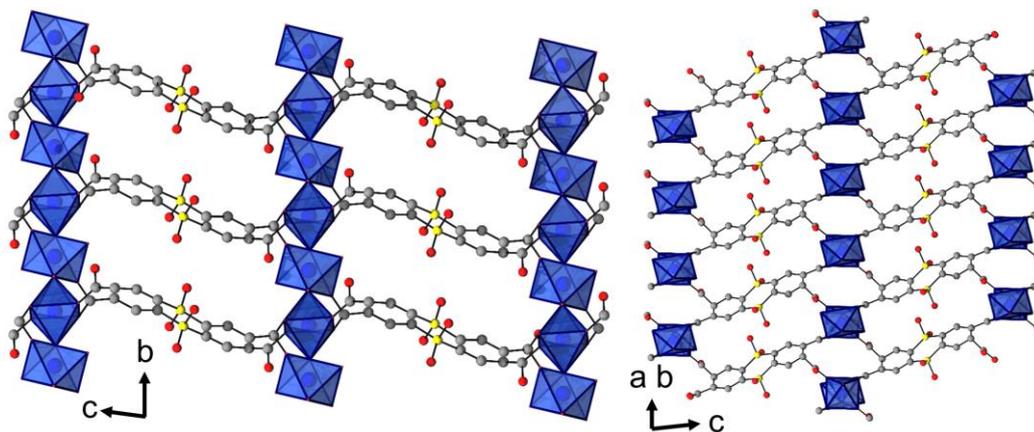


Abb. 24: Struktur von CAU-12, gezeigt entlang $[100]$ (links) und $[-110]$ (rechts).^[160]

Trigonal-verknüpfende Linker und gebildete Strukturtypen

Die nächste Gruppe an Strukturtypen die hier vorgestellt wird, wird mit trigonal verknüpfenden Linkern gebildet (**Abb. 25**).

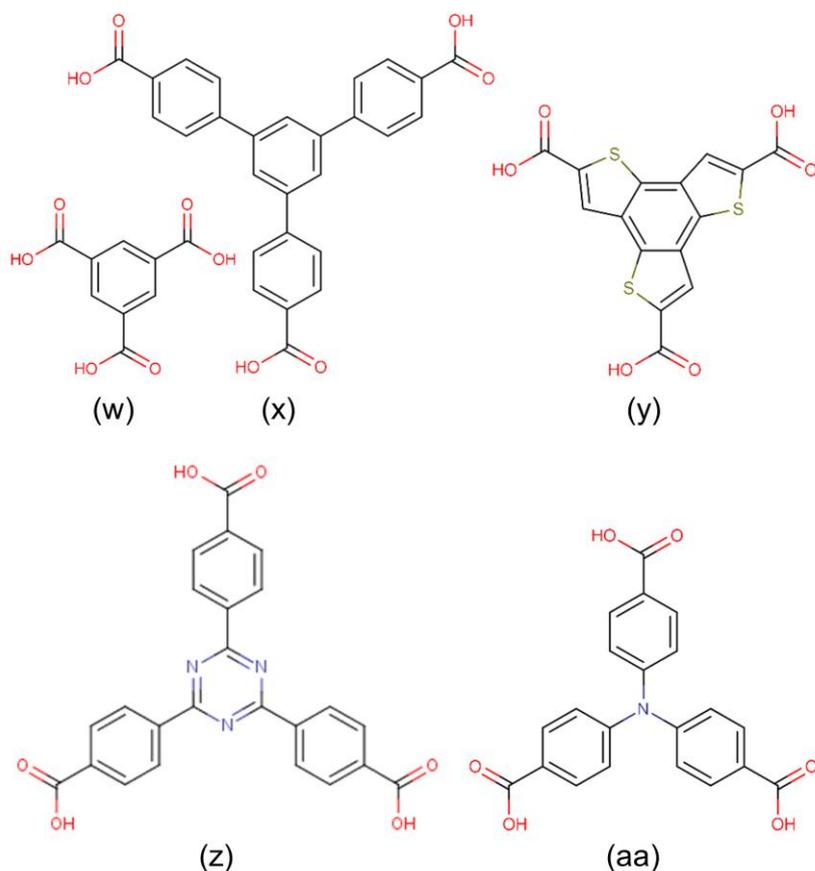


Abb. 25: Liste trigonal-verknüpfender Tricarbonsäuren, welche in Metall-organischen Gerüstverbindungen mit Aluminium gefunden werden können.

Das erste vorgestellte Linkermolekül, H₃BTC (**Abb. 25w**) wird sowohl im MIL-96,^[105] welches auf Grund seiner zweidimensionalen IBU hier nicht präsentiert wird, als auch in MIL-100 ([Al₃O(OH)(H₂O)₂L₂])^[106] als Linker beobachtet. Der MIL-100 Strukturtyp hat dabei eine starke strukturelle Verwandtschaft zum MIL-101 Strukturtyp. Dabei wurde MIL-100 ebenfalls als erstes mit Chrom als Metall erhalten.^[54] In MIL-100 bildet sich ebenfalls ein Supertetraeder (**Abb. 26a**) aus vier Linkermolekülen und vier trimeren Baueinheiten (**Abb. 4a**). Die Trimere werden nicht mehr über die Kanten des Tetraeders (MIL-101) sondern trigonal über die Flächen verknüpft. Der so gebildete Supertetraeder hat eine geringere Kantenlänge (μ_3 -O- μ_3 -O-Abstand zweier Trimere eines Supertetraeders) von 9.3 - 9.6 Å im Gegensatz zum MIL-101 (Cr-MIL-101: μ_3 -O- μ_3 -O-Abstand = 11.7 - 12.0 Å). Folglich ist auch die Länge der Elementarzelle, wobei beide Strukturen in der einem MTN Gerüst

kristallisieren. Die Raumgruppe der beiden Strukturen ist jeweils $Fd\bar{3}m$, wobei die Elementarzelllänge mit „nur“ $71.687 \text{ \AA}^{[106]}$ deutlich kürzer als im Cr-MIL-101 ($88.869 \text{ \AA}^{[54]}$) ist. Dieser Supertetraeder ist das verknüpfende Element zwischen beiden Strukturen, denn die Anordnung der Supertetraeder in der Elementarzelle ist bei beiden gleich (**Abb. 26b**). Auch hier gibt es, farblich kenntlich gemacht, drei symmetrieunabhängige Supertetraeder und beide Strukturen bilden die MTN Topologie aus (siehe **Abb. 13c**). Der MIL-100 Strukturtyp kann ebenfalls mit Linkern H_3BTTC (PCN-332, **Abb. 25y**) und H_3TATB (PCN-333 **Abb. 25z**) erhalten werden.^[161]

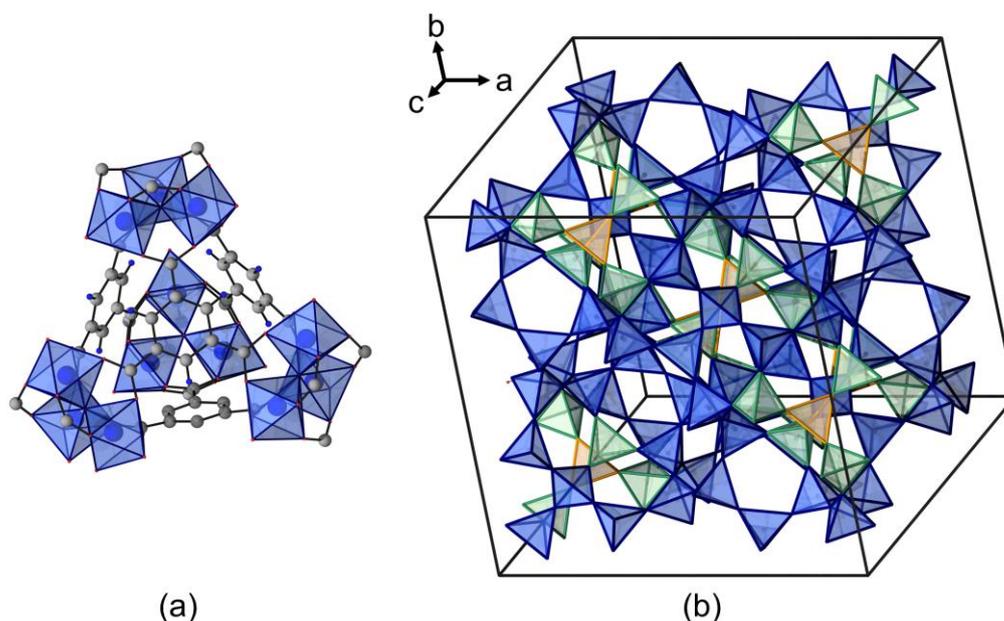


Abb. 26: (a) Supertetraeder und (b) Reduzierte Tetraederdarstellung (entlang $[112]$) von MIL-100.^[106]

Eine weiterer Strukturtyp mit trigonal verknüpfenden Linkern und der trimeren IBU ist die 515-MOF Struktur ($[Al_3OL_2(H_2O)_3]NO_3$).^[162] Auf Grund der völlig inkonsistenten Namensgebung quasi aller MOFs muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass 515-MOF nicht zu der von der Arbeitsgruppe um Yaghi verwendeten Namensgebung MOF-[Nummer] gehört. In 515-MOF sind die trinuclearen AlO-Cluster (**Abb. 4a**) in einer Weise angeordnet, die einer innenzentrierten Struktur entspricht (**Abb. 27**). Dabei sind gibt es vier verschiedenen Orientierungen der IBU im Raum. Je zwei Orientierungen wechseln sich entlang der $[100]$ und $[001]$ Richtung ab. Entlang $[010]$ haben die trinuclearen AlO-Cluster die gleiche Orientierung im Raum. Die IBUs sind über NTB^3 -Ionen (**Abb. 25aa**) verbrückt. Dabei wird jeder trinucleare AlO-Cluster über sechs Linker zu zwölf anderen IBUs auf eine Weise verknüpft, die einer 8+4 Verknüpfung in einer

innenzentrierten Anordnung entspricht (**Abb. 14b**). Es bilden sich kugelförmige Kavitäten welche dreidimensional, durch Fenster die die Linker aufspannen, in der Struktur verbunden sind.

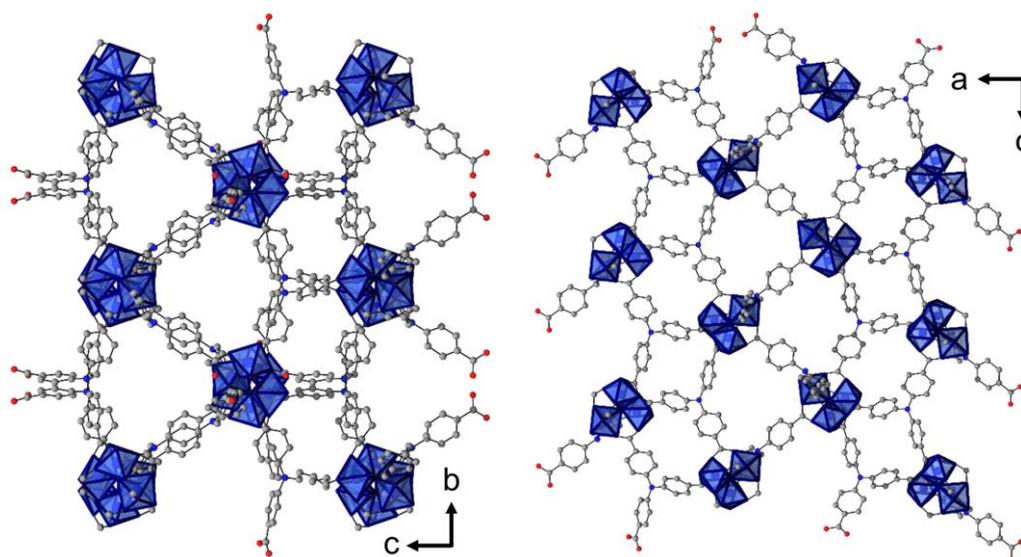


Abb. 27: Struktur von 515-MOF, gezeigt entlang [100] (links) und [010] (rechts).^[162]

Mit dem gleichen Linker, H₃NTB (**Abb. 25aa**) wird auch die 516-MOF Struktur ([Al₄(OH)₄(H₂O)L₂(FA)₃] gebildet.^[162] Diese enthält allerdings den aus dem CAU-21 bekannten 8er-Ring (**Abb. 4e**), allerdings strukturell leicht verzerrt, als IBU (**Abb. 28**). Die Anordnung der IBUs in der Struktur entspricht einer innenzentrierten Anordnung. Die IBU weist dabei zwei Orientierungen im Raum auf. Dabei wird jeder 8er-Ring über zehn Linker Moleküle zu zehn anderen Ringen verknüpft. Diese Verknüpfung entspricht dem 8+2 Verknüpfungsmuster (**Abb. 14c**). Die anderen zwölf Koordinationsstellen am Ring, welche nicht von den Linkern besetzt sind, werden durch einfach gebundene Formationen und vier Wassermoleküle besetzt. Es bilden sich kugelförmige Kavitäten welche dreidimensional, durch Fenster die die Linker aufspannen, in der Struktur verbunden sind.

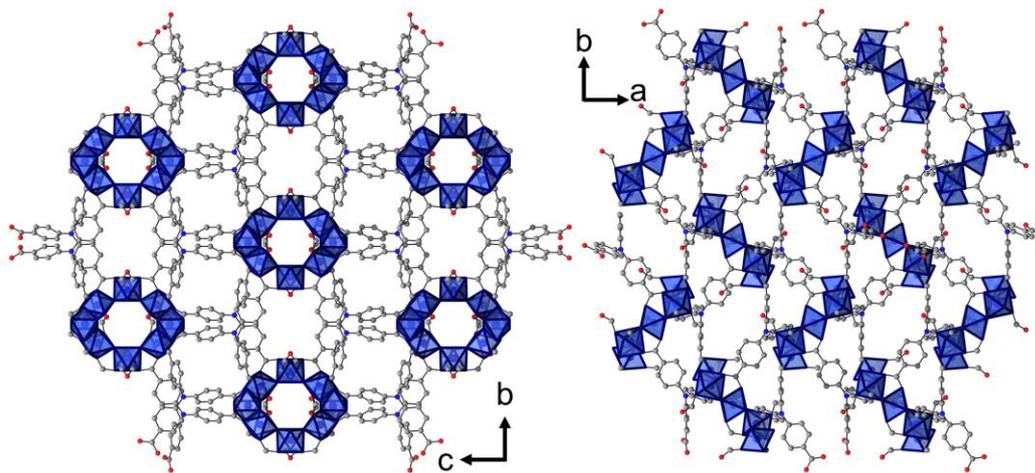


Abb. 28: Struktur von 516-MOF, gezeigt entlang [100] (links) und [001] (rechts).^[162]

Die gleiche innenzentrierte Anordnung der IBUs weist MOF-519 bzw. MOF-520 auf ($[\text{Al}_8(\text{OH})_8\text{L}_4(\text{L}')_4]$, $\text{L}' = \text{Carboxylation}$).^[110] Diese beiden MOFs unterscheiden sich von 516-MOF einerseits durch einen deutlich verzerrteren 8er-Ring und zusätzlich durch die Absättigung der am Ring nicht von den verbrückenden Linkern besetzten Koordinationsstellen. Während im 516-MOF einfach gebundene Formationen und Wasser an die Al^{3+} -Ionen koordinieren, ist es im MOF-519 der Linker BTB^{3-} (**Abb. 25x**). Dieser verbrückt nun allerdings nicht die 8er-Ringe untereinander, sondern liegt, zweifach protoniert als H_2BTB^- in der Struktur vor. MOF-520 unterscheidet sich von MOF-519 dadurch, dass Formationen die H_2BTB^- -Ionen ersetzen. Der Übersicht halber wird MOF-520 gezeigt. Der Ring welcher im MOF-519/520 zu finden ist, ist im Gegensatz zu CAU-21 bzw. 516-MOF derart stark verzerrt, das er eine neue IBU darstellt (**Abb. 4d**). Der Unterschied zur Struktur von 516-MOF liegt in der Verknüpfung der Ringe durch die Linker untereinander. Es wird jeder 8er-Ring über zwölf Linkermoleküle zu zwölf anderen Ringen doppelt verknüpft. Das Verknüpfungsmuster entspricht einer 8+4 Verknüpfung (**Abb. 14b**). Es bilden sich kugelförmige Kavitäten welche dreidimensional, durch Fenster die die Linker aufspannen, in der Struktur verbunden sind.

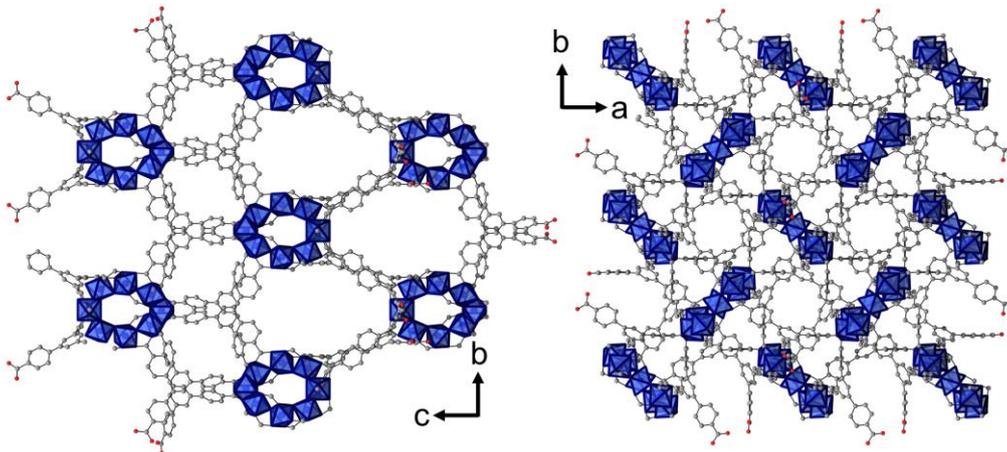


Abb. 29: Struktur von MOF-520, gezeigt entlang [100] (links) und [001] (rechts).^[110]

Der Strukturtyp MIL-110 ($[Al_8(OH)_{15}(H_2O)_3L_3]$) hat als IBU einen MO-Cluster mit acht Aluminiumatomen (**Abb. 4b**) welche in der Struktur über Trimesationen (**Abb. 25w**) untereinander verknüpft werden.^[108] Dabei liegen die Oktamere in zwei Orientierungen vor, die statistisch besetzt sind. Der Übersicht halber wird nur eine der Orientierungen gezeigt. Jeder AIO-Cluster ist dabei über neun Linker zu acht anderen AIO-Clustern verbrückt (**Abb. 30**). Zwei IBUs zu denen verknüpft wird sind *c*- Richtung die nächste IBU. Die anderen sechs verknüpften IBUs bilden eine trigonal prismatische Anordnung. Es entstehen dabei untereinander nicht verbundene hexagonale eindimensionale Poren.

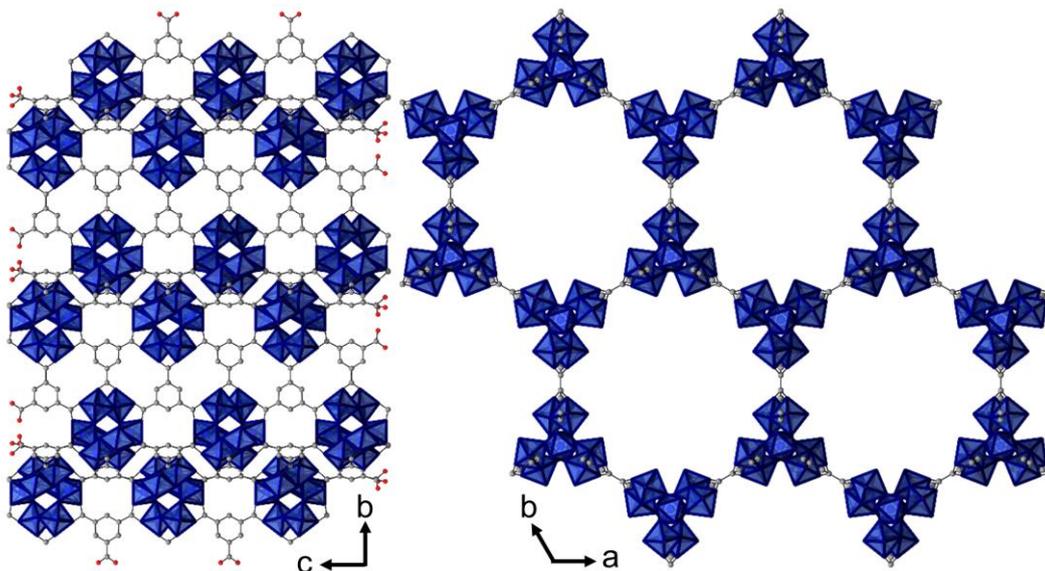


Abb. 30: Struktur von MIL-110, gezeigt entlang [100] (links) und [001] (rechts).^[108]

Der letzte Strukturtyp der mit dreifach verknüpfenden Linkern vorgestellt wird ist der CAU-4 Strukturtyp ($[AlL]$).^[103] Die zugrunde liegende Struktur konnte auf Grund „niedriger

Kristallinität“ nicht verfeinert werden. Stattdessen wurde ein Strukturmodell erstellt, welches alle gemessenen Daten widerspiegelt (**Abb. 31**). Dieses wird hier vorgestellt. Die Struktur von CAU-4 besteht aus isolierten $[\text{AlO}_6]$ -Polyeder, welche nur über Carboxylationen zu einer Kette entlang $[001]$ verknüpft werden. Dabei werden alle Koordinationsstellen von Carboxylatsauerstoffatomen besetzt, wobei jedes Carboxylatgruppen je zwei Al^{3+} -Ionen verbindet. Untereinander sind die so entstehenden Ketten zu sechs anderen Ketten über die BTB^{3-} -Ionen (**Abb. 25x**) verknüpft. Es entstehen eindimensionale hexagonale Poren entlang $[001]$.

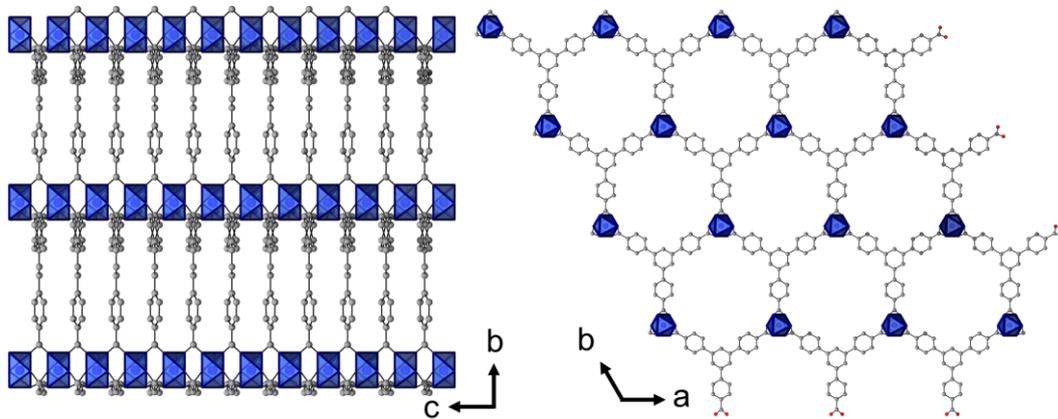


Abb. 31: Strukturmodell von CAU-4, gezeigt entlang $[100]$ (links) und $[001]$ (rechts).^[103]

Rechteckig-verknüpfende Linker und gebildete Strukturtypen

Die letzte Gruppe von Strukturtypen von Aluminium MOFs, die in dieser Arbeit vorgestellt wird, sind die MOFs mit rechteckig-verknüpfenden Carboxylatlinkern (**Abb. 32**).

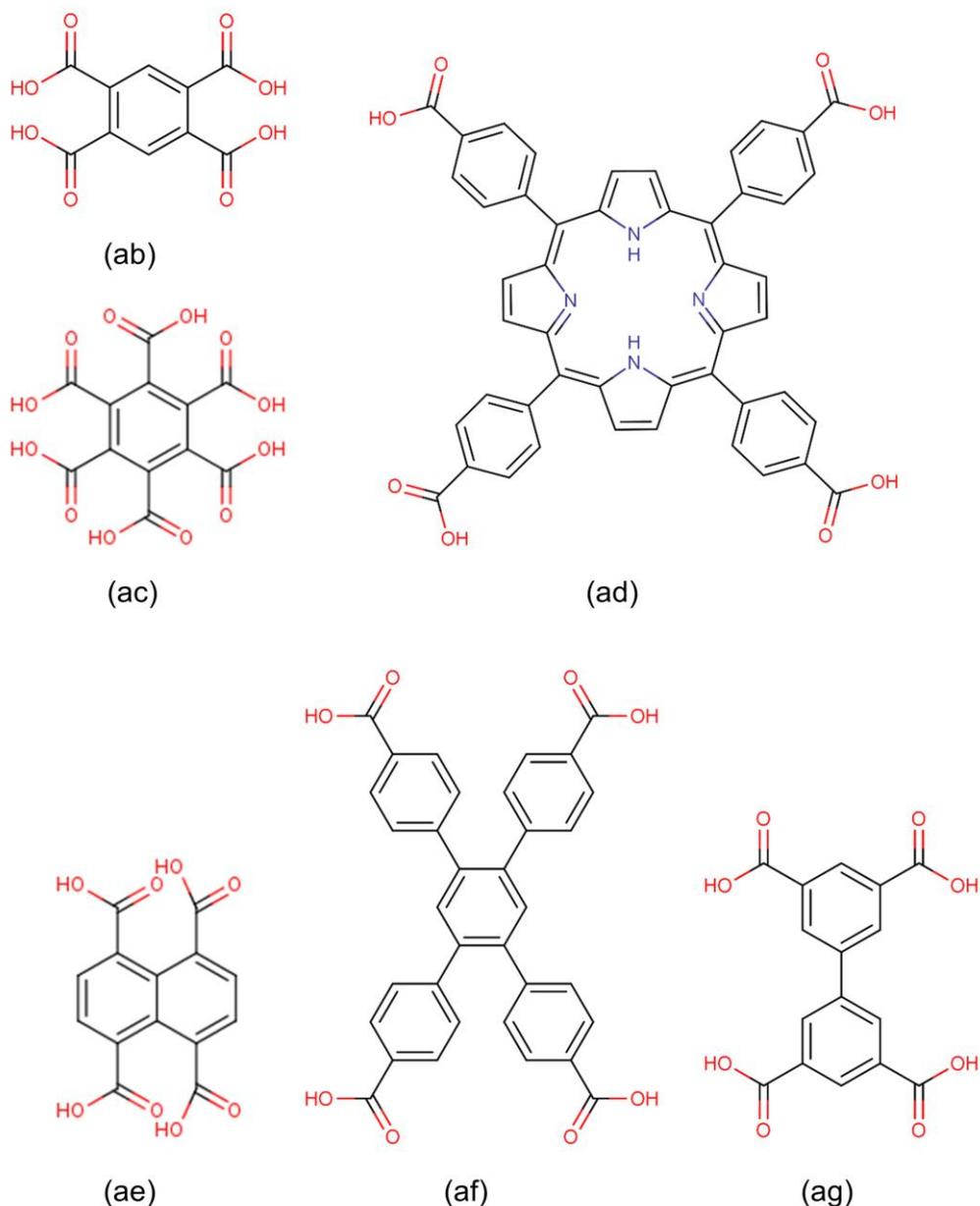


Abb. 32: Liste rechteckig-verknüpfender Polycarbonsäure-Linkermoleküle welche in Metallorganischen Gerüstverbindungen mit Aluminium gefunden werden können.

Der häufigste Strukturtyp der bei dieser Linkergeometrie vorkommt ist von der MIL-53 Struktur abgeleitet. Dieser wird im Folgenden als MIL-118-Typ bezeichnet^[120] In diesem MOF, welcher mit H_4BTeC (**Abb. 32ab**) gebildet wird, wurde der Strukturtyp mit dem Metall Aluminium zum ersten Mal beobachtet. Er wird hier beispielhaft am isoretikulären Al-

PMOF ($[Al_2(OH)_2L]$) gezeigt (**Abb. 33**)^[163] welcher mit der Porphyrintetracarbonsäure (H_4PTB , **Abb. 32ad**) gebildet wird. Die IBU dieses Strukturtyps ist die aus der MIL-53 Struktur bekannte Kette von *trans* eckenverknüpfte $[AlO_6]$ -Polyeder (**Abb. 5g**). Es ist möglich, ausgehend von der MIL-53 Struktur, den neuen Strukturtyp herzuleiten, indem man jede zweite Kette im Netzwerk durch, im Fall des Al-PMOF, entlang der Kettenausbreitungsrichtung senkrecht dazu angeordnet gestapelte Porphyrinringe ersetzt und diese dann mit den verbleibenden Ketten verknüpft (**Abb. 33**). Die entstehende Struktur hat eindimensionale rechteckige Poren entlang $[010]$. Es gibt weitere Isoretikuläre Aluminium MOFs welche mit dem BTEB⁴⁻-Ion (CAU-9, **Abb. 32af**),^[121] dem H_2BHC^{4-} -Ion (MIL-116, **Abb. 32ac**),^[122] bzw. dem NTC⁴⁻-Ion (MIL-122, **Abb. 32ae**)^[164] gebildet werden.

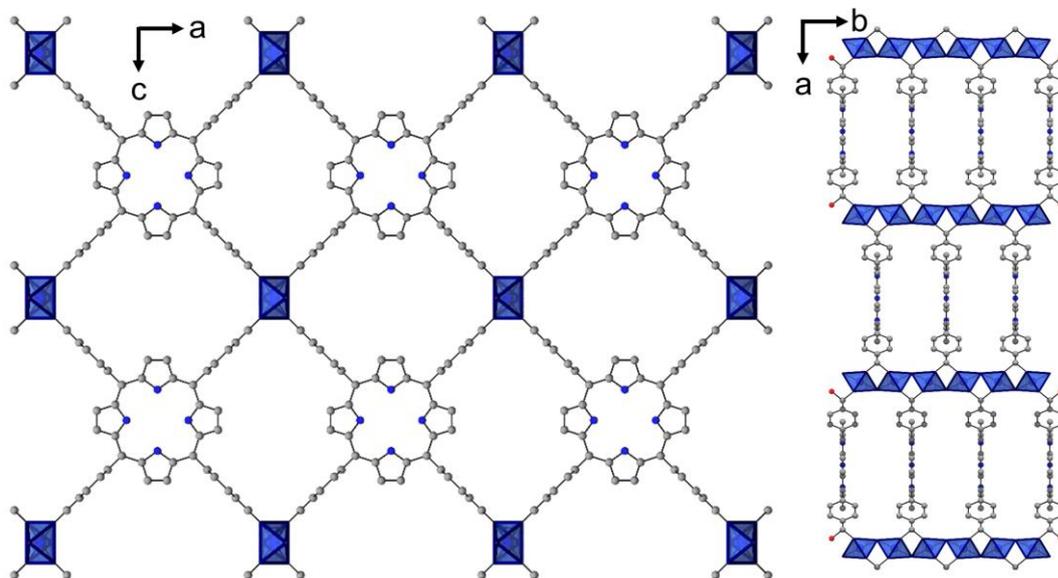


Abb. 33: Struktur von Al-PMOF, gezeigt entlang $[010]$ (links) und $[001]$ (rechts).^[163]

Der nächste Strukturtyp, das NOTT-300 ($[Al_2(OH)_2L]$), enthält die im CAU-10 (**Abb. 5h**) beobachtete *cis* eckenverknüpfte $[AlO_6]$ -Polyederkette.^[165] Hierbei verknüpfen BPTC⁴⁻ (**Abb. 32ag**) die Ketten, eine zu je vier anderen, untereinander und bilden ebenfalls eindimensionale rechteckige Poren (**Abb. 34**). Das BPTC⁴⁻-Ion ist, vereinfacht ausgedrückt, eine „*meta* Verknüpfung“ zweier Isophthalationen (**Abb. 17m**) wie sie im CAU-10 vorkommen. Durch die Verknüpfung können die Phenylringe nun allerdings nicht mehr einzeln gestaffelt angeordnet sein wie im CAU-10, sondern müssen im NOTT-300 zueinander verdreht angeordnet sein, was die Kette verzerrt.

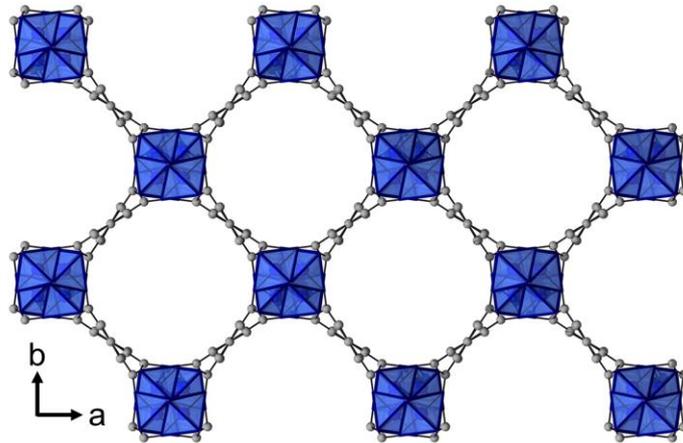


Abb. 34: Struktur von NOTT-300 gezeigt entlang [010].^[165]

Der letzte Strukturtyp, die MIL-120 Struktur ($[Al_4(OH)_8(L)]$),^[115] welcher in dieser Arbeit vorgestellt wird, wird mit dem H_4BTEC (**Abb. 32ab**) gebildet. Die Struktur enthält die gleichnamige MIL-120 Kette, welche aus kantenverknüpften $[AlO_6]$ -Polyedern besteht (**Abb. 5k**). Die Ketten verlaufen dabei entlang [102], während die Linker in der bc -Ebene liegen und die Ketten verbrücken (**Abb. 35**). Die hexagonalen eindimensionalen Poren erstrecken sich entlang [001] durch die Struktur.

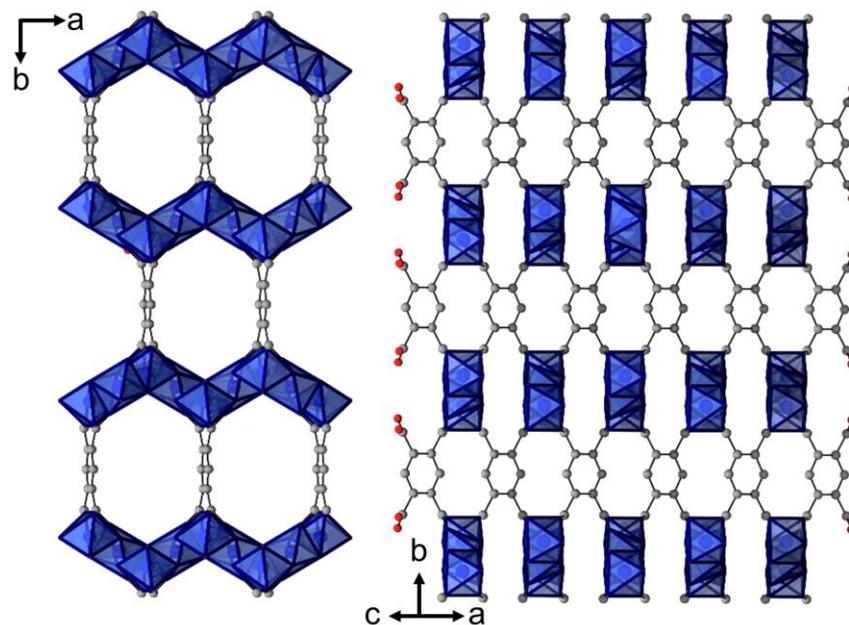


Abb. 35: Struktur von MIL-120 gezeigt entlang [001] (links) und [102] (rechts).^[115]

4.3 Liste aller Strukturtypen der durch Carboxylationen verknüpften Metall-organischen Gerüstverbindungen mit Aluminium als Metall und MO-Cluster oder MO-Kette als anorganischer Baueinheit

In der folgenden Tabelle (**Tab. 4**) werden die Strukturtypen und dazugehörigen IBUs und Linker aufgeführt, mit denen sie erhalten werden können. Die IBUs sind dabei in **Abb. 4** (MO-Cluster, a - f) und **Abb. 5** (Ketten, g - l) gezeigt. Die Linker sind in den **Abb. 7** (linear, a - k), **Abb. 17** (gewinkelt, l - v), **Abb. 25** (dreieckig, w - aa) und **Abb. 32** (rechteckig, ab - ag) gezeigt.

Tab. 4: Übersichtstabelle über Strukturtypen mit Aluminium und verschieden verknüpfenden Polycarbonsäurelinkern.

Strukturtyp	IBU	Linker	Abb.
<i>linear verknüpfende Linker</i>			
MIL-53	g	a ¹ , b, c, d, e, f, g, h, p, q	Abb. 9
MIL-68	g	a, i, j	Abb. 10
MIL-129	g	k	Abb. 11
CAU-6	l	a ²	Abb. 12
MIL-101	a	a ²	Abb. 13
CAU-1	c	a	Abb. 15
CAU-3	f	a	Abb. 16
<i>gewinkelt verknüpfende Linker</i>			
CAU-15	k	l	Abb. 18
CAU-10	h	m ¹ , n, o	Abb. 19
CAU-23	o	p	Abschnitt 6.2
AIPf-1	j	r	Abb. 20
CAU-8	g	s, t	Abb. 21
CAU-21	e	s, t	Abb. 22
CAU-11	g	u, v	Abb. 23
CAU-12	g	v	Abb. 24
<i>dreieckig verknüpfende Linker</i>			
MIL-100	a	w, y, z	Abb. 26
515-MOF	a	aa	Abb. 27
516-MOF	e	aa	Abb. 28
MOF-519/520	d	x	Abb. 29
MIL-110	b	w	Abb. 30
CAU-4 ³	isolierte Oktaeder	x	Abb. 31
<i>rechteckig verknüpfende Linker</i>			
MIL-118	g	ab, ac, ad, ae, af	Abb. 33
NOTT-300	h	ag	Abb. 34
MIL-120	k	ab	Abb. 35

¹ viele Funktionalisierungen möglich

² nur mit der Aminofunktionalisierung

³ Strukturmodell

5. Energiespeicherung und Kälteerzeugung mittels Wärme

Der Bedarf an Kälte und Wärme für industrielle Prozesse bzw. Gebäudeklimatisierung steigt seit Jahren weltweit an und wird in Zukunft noch weiter wachsen.^[1] Dabei wird mittlerweile mehr Energie für Kühlung als für das Heizen aufgewendet.^[166,167] Ein Grund ist, dass durch das wärmere Wetter, bedingt durch die Erderwärmung, die Klimatisierungsrate von Gebäuden stark ansteigt, so dass vormals nicht klimatisierte Gebäude nun auch Energieverbraucher sind.^[2] Vor allem in bevölkerungsreichen Schwellenländer wie Brasilien, Indien oder Mexiko und Industrieländern wie China, welche in subtropischen oder tropischen Zonen liegen, steigt die Klimatisierungsquote. Wärme für Brauchwasser und Heizen der Gebäude lässt sich einfach aus den fossilen Energieträgern gewinnen, wohingegen für Kühlung meist elektrische Energie in Kompressionskühlern eingesetzt wird. Diese enthalten meist toxische, entflammbare und giftige, teilweise halogenierte Kohlenwasserstoffe als Aktivstoff.^[168,169]

Auf Grund des Klimawandels kommt zukünftig der Nutzung erneuerbarer Energien eine noch größere Bedeutung zu. Auf Grund der relativ großen Schwankungen im Angebot ist eine effiziente Nutzung bzw. Speicherung erneuerbarer Energie immanent. Hierbei kann entweder elektrische oder thermische Energie gespeichert werden.

Für die Speicherung elektrischer Energie werden, neben Akkumulatoren,^[170] z.B. auch Pumpspeicher- und Druckspeicherkraftwerke (Nutzung potentieller kinetische Energie)^[171,172] oder thermische Speicher^[173] mit anschließende Wasserdampferzeugung zum Betrieb von Generatoren eingesetzt.^[174] Speicherung thermischer Energie dient entweder einer nachgeschalteten Stromerzeugung oder wird zum Beheizen anderer Prozesse eingesetzt. Hierbei sind die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete denkbar, wie z.B. das Beheizen von Gebäuden, Brauchwasserbeheizung oder industrielle Prozesse. Wärme kann hierbei auf unterschiedlichste Arten und Weisen gespeichert werden (engl. thermal energy storage, **Abb. 36**).^[175-177] So sind z.B. fühlbare Wärmespeicher (engl. sensible heat storage), welche einen reversiblen Temperatureintrag in ein Medium (Kies in Wasser, Steinschüttungen, Erdboden) nutzen, bekannt.^[178,179] Latente Wärmespeicher (engl. latent energy storage) nutzen einen reversiblen Phasenübergang.^[180-182] Absorptive bzw. chemische Wärmespeicher (engl. chemical heat storage) nutzen eine reversible chemische Reaktionen bzw. Absorption von Gasen.^[183,184] Adsorptive Wärmespeicher nutzen die reversible Aufnahme eines Gastmoleküls in eine Wirtsstruktur aus.^[185,4]

Bei der Beheizung von Gebäuden ist, zusätzlich zu den Schwankungen im Angebot der thermischen erneuerbaren Energie (thermische Solarkollektoren), auch eine erhebliche saisonbedingte Schwankung in der Nachfrage zu verzeichnen. Diese sogenannte

saisonale Verschiebung bedeutet, dass im Sommer die meiste Energie zur Verfügung steht, aber zur Gebäudebeheizung die wenigste benötigt wird und es im Winter genau umgekehrt ist. Daher ist, durch das Laden der Energiespeicher im Sommer und eine Energienutzung im Winter der Zyklus sehr lang. Da die gesamte Energie die im Winter verbraucht wird vorgehalten werden muss, werden vergleichsweise große Speicher benötigt.

Adsorptive Wärmepumpen können entweder als offenes oder geschlossenes System betrieben werden.^[185,4,186] Wird ein offenes System verwendet, kann dieses auch zur Luftentfeuchtung^[187] bzw. automatisierten Luftfeuchterregulierung^[188,189] eingesetzt werden, als Spezialfall als Sammler von Wasser aus Luft in Wüsten,^[190] wobei dies noch Gegenstand wissenschaftlicher Diskussion ist.^[191] Wird ein geschlossenes System verwendet, wird an einer Stelle im Kreislauf Wärme zum verdampfen des Aktivstoffs verbraucht und somit gekühlt. Daher lassen sich diese Maschinen, unter bestimmten Bedingungen, zur Kälteerzeugung einsetzen. Wird nun für den Betrieb einer Adsorptionsmaschine zur Kälteerzeugung solarthermische Energie verwendet, z.B. zur Hausklimatisierung, so entspricht der größte Zeitpunkt des Bedarfs an Wärme zum Antrieb, sowohl dem größten Angebot an Energie als auch dem größten Bedarf an Kälte einander und die saisonale Verschiebung greift nicht.

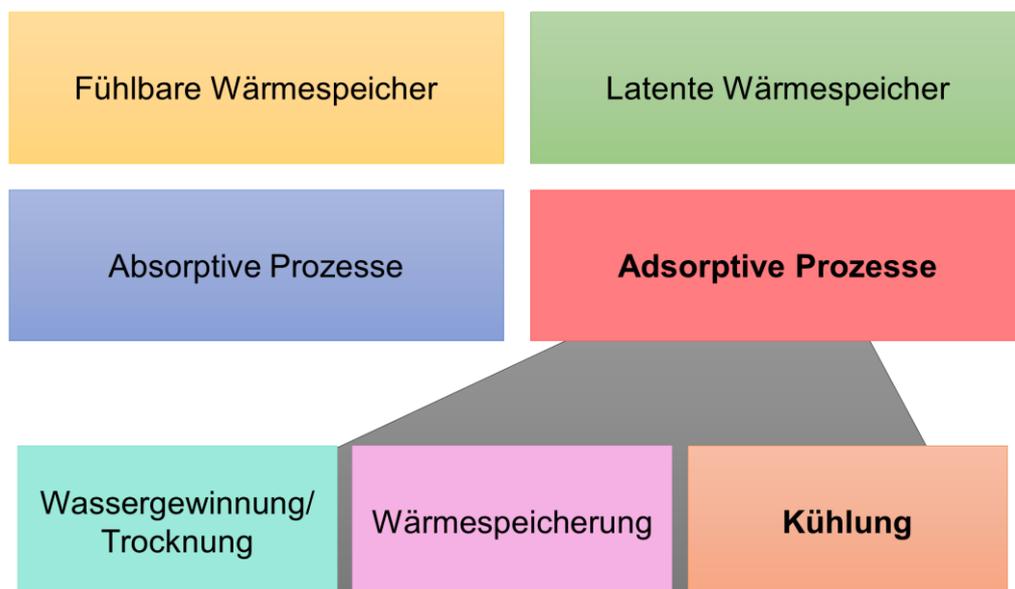


Abb. 36: Übersichtsschema zu möglichen Anwendungsgebieten welche Wärme als Energiequelle nutzen.

5.1 Adsorptive Wärmespeicherung und Kälteerzeugung

Dieser Abschnitt wurde mit folgenden allgemeinen Quellen^[185,4,192–194,186,195,3,187] erstellt. Maschinen die adsorptiv Wärme oder Kälte erzeugen werden, als adsorptionsgetriebene Wärmepumpen (engl. Adsorption driven heater, ADH) oder als adsorptionsgetriebene Kältemaschinen (engl. Adsorption driven chiller, ADC) bezeichnet.^[4] Diese beruhen auf der temperaturgetriebenen, reversiblen Adsorption eines Aktivstoffes in eine Wirtstruktur. Als Wirtsstrukturen kommen theoretisch alle porösen Materialien in Frage. Allerdings gibt es für einen effizienten Betrieb Einschränkungen, weshalb sich bestimmte Materialklassen besonders eignen (MOFs,^[185,4,196,26] metallausgetauschte Aluminiumphosphate^[197,186,198] und mit Einschränkungen hydrophilisierte Aktivkohlen,^[199,200] Zeolithe und Silicagele^[201,202]). Auf die Thematik der verschiedenen möglichen Adsorptionsmaterialien wird im Späteren (Absatz 5.2) noch detaillierter eingegangen. Als Aktivstoffe werden unter anderem Wasser, Ammoniak, Methanol und Ethanol eingesetzt.^[203,192]

Grundlagen und Aufbau

Der Zyklus der bei der Nutzung solcher Maschinen durchlaufen wird, besteht aus einem Arbeitsschritt, in dem nutzbare Wärme bzw. Kälte durch Adsorption erzeugt wird (Wasser wird aus der Luft aufgenommen wie bei Luftentfeuchtern bzw. der Wassergewinnung), und einem Regenerationsschritt in dem Wärme in das System eingetragen werden muss zur Desorption (**Abb. 37**). Zwischen beiden kann thermisch geschaltet werden. Im Regenerationsschritt wird die mit Aktivstoff gefüllte Wirtstruktur über die Desorptionstemperatur (hohe Temperatur; T_h) erwärmt, welches thermischem Schalten in den Regenerationsschritt entspricht. Dies wird in einem offenen System durch den Einsatz eines geheizten Gasstroms und im geschlossenen System durch einen Wärmeaustausch mit der Umgebung (Wärmetauscher bzw. in das Material eingebettete Röhren) bewerkstelligt. Die zu erreichende Temperatur hängt in geringem Maße von Prozessparametern ab, ist aber vor allem eine intrinsische Eigenschaft der Wirtstruktur (Relativdruck bei dem Ad-/ Desorption stattfindet). Der Aktivstoff wird desorbiert und entweder in einem offenen System durch den Gasstrom abtransportiert, oder im Falle einer geschlossenen Apparatur, an anderer Stelle kondensiert (mittlere Temperatur, T_m). Dies führt zu einer entleerten Wirtstruktur, welche nun im Arbeitsschritt verwendet werden kann. Die leere Wirtstruktur wird nun abgekühlt (mittlere Temperatur, T_m), welches dem thermischen Schalten in den Arbeitsschritt entspricht. Durch beaufschlagen mit dem Aktivstoff wird dieser adsorbiert, wobei für eine effiziente Prozessführung die Adsorptionenthalpie abgeführt werden muss (entgegengesetzt dem Temperatureintrag

zum Desorbieren). Dies ist nötig, da sich das Material sonst soweit selber erwärmen kann, dass die Adsorption sehr langsam wird oder sogar stoppt. Der Aktivstoff wird dabei von außen mit dem, die Adsorptionswärme abführenden, Gasstrom eingetragen oder im geschlossenen System an anderer Stelle verdampft (niedrige Temperatur T_n). Dieser Prozess läuft solange bis die Wirtsstruktur die gewünschte Befüllung erreicht hat und wird dann thermisch zurück in den Regenerationsschritt geschaltet. Je größer die maximal mögliche Beladung der Wirtsstruktur mit Aktivstoff ist (wird meist in $g_{\text{Aktivstoff}}/g_{\text{Wirtsstruktur}}$ angegeben), desto mehr Aktivstoff kann in einem kompletten Zyklus bei gleicher Wirtsstoffmenge bewegt werden und desto effizienter läuft das System. Der schematische Ablauf in einer offenen Apparatur ist in **Abb. 37** gezeigt.

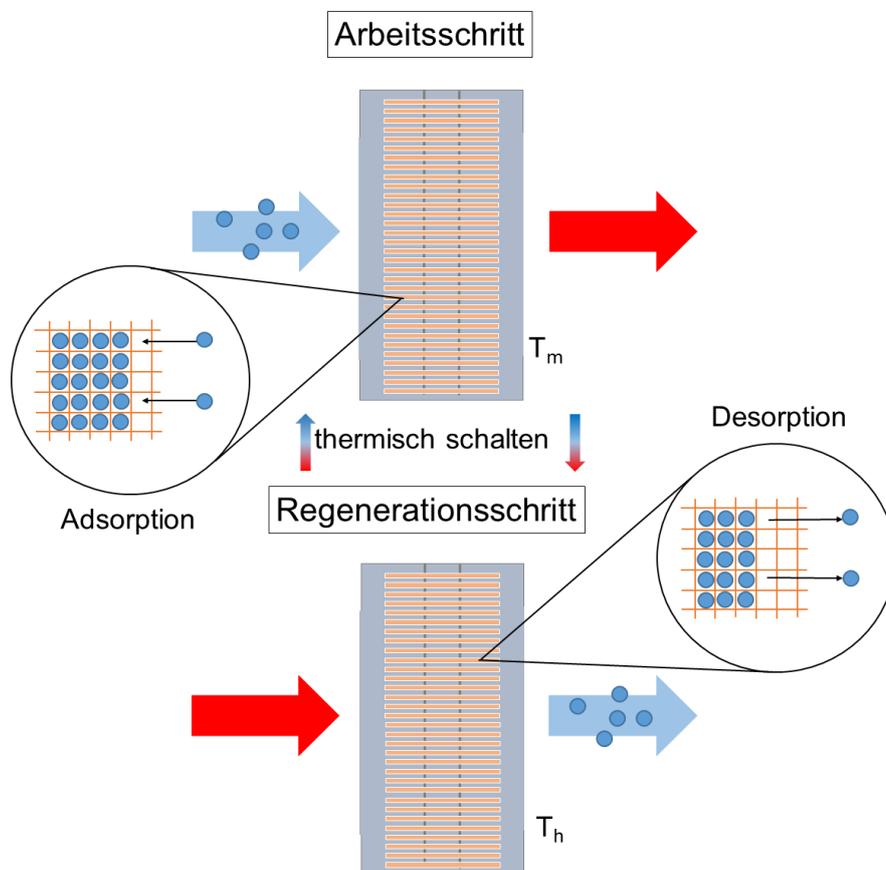


Abb. 37: Schematisches Funktionsprinzip einer offenen adsorptionsgetriebenen Wärmepumpe bzw. Luftentfeuchter.

Offene Systeme eignen sich zur Wärmespeicherung und werden generell nur mit Wasser bzw. dem in der Luft vorhandenen Wasser (Luftfeuchtigkeit) betrieben, da andere Stoffe wie Methanol und Ethanol nicht natürlich in der Luft vorkommen, sondern zugesetzt werden müssten. Zusätzlich besteht die Möglichkeit mit Luft explosive Gemische zu

bilden, was eine Realisierung weiter erschweren würde. Wärmegewinnung mit dieser Art von Maschinen ist nicht möglich, da im Regenerationsschritt eine höhere Temperatur (T_h) angelegt werden muss als im Arbeitsschritt erhalten wird (T_m). Der Vorteil ist allerdings, dass sich das im Regenerationsschritt erhaltene Adsorptionspotential, theoretisch verlustfrei, unendlich lange aufrecht erhalten lässt, sogar ohne weiteren Temperatureintrag, solange das System frei von Aktivstoff gehalten wird. Daher eignet sich dieses System sehr gut, um im Sommer Wärme für den Winter zu speichern, also als saisonaler Adsorptionsspeicher. Zusätzliche Anwendungsfelder offener Speicher sind die Luftentfeuchtung^[187] und Wassergewinnung^[190] aus Luft. Die Erforschung von Wirtsstoffen für offene Systeme war nicht Gegenstand dieser Arbeit und daher wird im Folgenden auf diese Form der Adsorptionswärmepumpen nicht weiter eingegangen.

Geschlossene Systeme würden sich theoretisch auch zur Wärmespeicherung eignen, allerdings ist dieses System technisch aufwendiger zu realisieren und wird daher praktisch nicht als saisonale Speicher sondern nur zur Kühlung verwandt. Der schematische Ablauf in einer offenen Apparatur ist in **Abb. 38** gezeigt. Der Grund warum sie nicht als saisonale Speicher eingesetzt werden liegt vor allem daran, dass, im Gegensatz zu offenen Systemen wo der Gasstrom mechanisch angetrieben wird, es im geschlossenen System meist keine aktive Umwälzung gibt. Um eine hohe Effizienz zu gewährleisten ist aber ein schneller Stofftransport zwischen dem Wirtsstoff auf der einen und dem Kondensator/Verdampfer auf der anderen Seite notwendig.

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen in Luft induziert durch einen Konzentrationsgradienten ist niedrig, was das Arbeiten unter reduziertem Druck notwendig macht. Dazu wird das System evakuiert und mit flüssigem entgastem Aktivstoff befüllt. Anschließend herrscht eine reine Aktivstoffatmosphäre im System (**Abb. 39**) und im Gleichgewicht der Dampfdruck des Aktivstoffes. Da nicht nur der Stofftransport sondern auch ein hoher Wärmetransport entscheidend für die Leistung eines Systems ist, ist der Aktivstoff meistens auf einen Wärmeüberträger (Wü) beschichtet. Dabei kann der Wirtsstoff direkt auf den Wärmeüberträger aufgewachsen sein^[204] oder mit Hilfe eines Binders^[205,206] an die Oberfläche gebunden werden.^[26,196,198] Wichtig ist, dass die Poren hierbei vollständig zugänglich bleiben. Außerdem hängt die Kinetik und damit die Leistung des Systems von der Dicke der aufgetragenen Beschichtung ab.^[197] Das zusätzliche Einbringen eines Binders birgt Nachteile, die Aufbringung macht einen zusätzlichen Arbeitsschritt notwendig und er muss beim Schalten zwischen den Zyklen mit erhitzt bzw. abgekühlt werden. Direkte Kristallisation ist allerdings synthetisch eine große Herausforderung die bisher nur bei wenigen Wirtsstrukturen, wie z.B. HKUST-1,^[204] Anwendung findet. Zusätzlich wird in Adsorptionsanwendungen eine sehr große Zahl an Ad- bzw. Desorptionszyklen während der Lebenszeit der Maschinen gefahren, weswegen

das Wirtsmaterial eine hohe Zyklenstabilität aufweisen muss. Diese kann in speziellen Apparaturen bestimmt werden.^[207] Auf Grund des großen zeitlichen und apparativen Aufwands sind nur wenige Materialien bisher unter Anwendungsbedingungen auf Ihre Langzeitstabilität getestet worden, obwohl dieser Test essentiell ist. Trotz dieser wichtigen Hürde für die eingesetzten Materialien in allen Arten von Anwendungen die mit Luftfeuchtigkeit zu tun haben, sind Untersuchungen über die Zersetzung von MOFs^[208–210] bzw. (metallausgetauschten) AIPOs^[211] durch Luftfeuchtigkeit rar, obwohl diese helfen könnten wasserdampfstabile Materialien zu entwickeln.

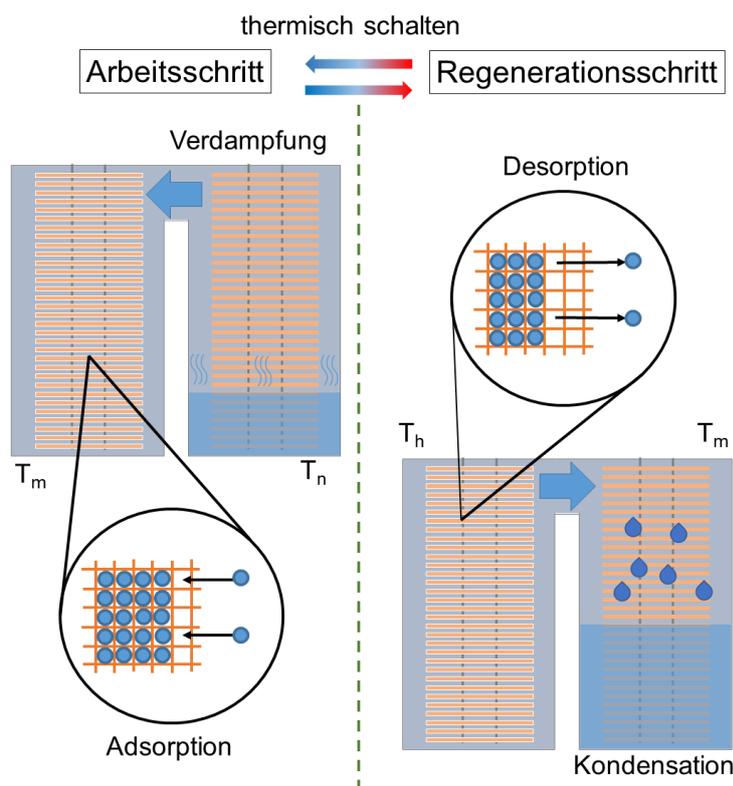


Abb. 38: Schematisches Funktionsprinzip einer geschlossenen adsorptionsgetriebenen Wärmepumpe bzw. Kältemaschine.

Der grundsätzliche Ablauf im geschlossenen System unterscheidet sich nicht von dem der offenen. Im Regenerationsschritt wird der Aktivstoff thermisch ausgetrieben (T_h), es herrscht also ein hoher Aktivstoffdruck über der Wirtsstruktur. Auf der anderen Seite am Kondensator wird der Druck des Aktivstoffs durch Kondensation erniedrigt (T_m). Dies führt zu einer Druckdifferenz und zu einem schnellen Stofftransport von der Wirtsstruktur (Wärmeübertrager mit Beschichtung; Wü_{mB}) zum Kondensator (Wärmeübertrager ohne Beschichtung; Wü_{oB}). Zusätzlich ist der Temperaturtransport über die Gasphase von einer zur anderen Seite durch das Fehlen von Fremdgasen erniedrigt, was die Effizienz des

Systems steigert. Im Arbeitsschritt, wird der Druck durch Adsorption über der Wirtsstruktur ($W_{ü_{mB}}$) gesenkt und im Verdampfer ($W_{ü_{oB}}$) durch Temperatureintrag erhöht. Hier findet also ebenfalls ein druckinduzierter, wenn auch entgegengesetzter, Stofftransport statt. Die Temperaturen, die dabei im System vorliegen, sind für jeden Wirtsstoff charakteristisch. Da die beiden mittleren Temperaturen, also die zum Rückkühlen der Adsorptionswärme und die zum Rückkühlen der Kondensationswärme in realen Systemen meistens gleich sind und über einen gemeinsamen externen Kreislauf verfügen, ergibt sich ein Set aus 3 Temperaturen (Desorptionstemperatur/ Rückkühl- bzw. Kondensationstemperatur/ erhaltene Kälte; $T_h/T_m/T_n$).

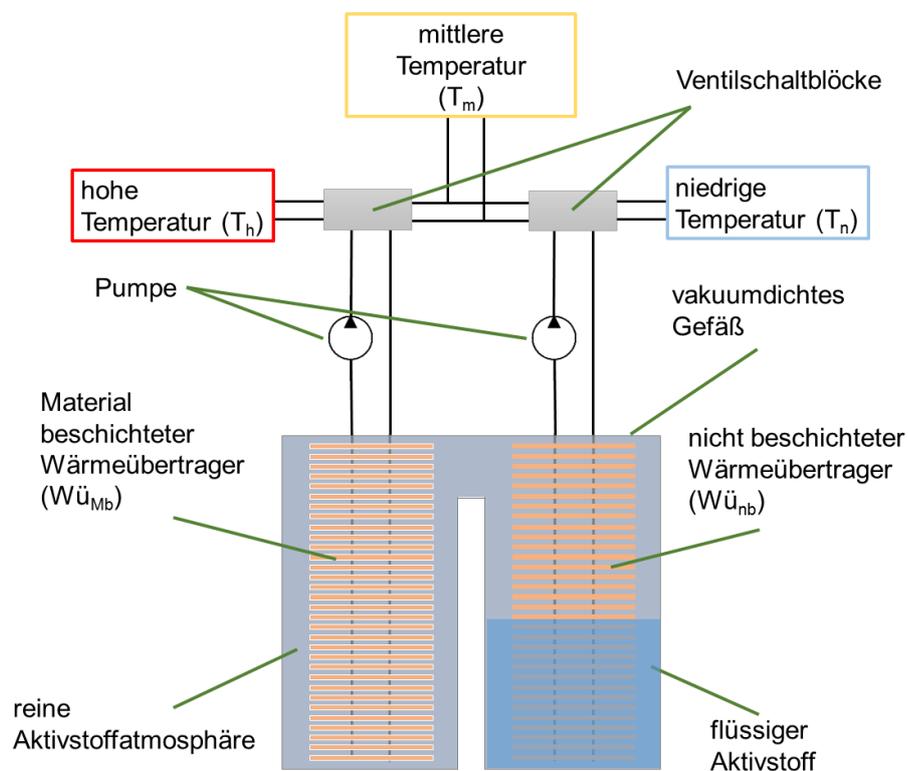


Abb. 39: Schematischer Aufbau einer geschlossenen adsorptionsgetriebenen Wärmepumpe bzw. Kältemaschine.

Thermodynamische und kinetische Betrachtung von Adsorptionskältemaschinen

Das System ist, simplifiziert, eine temperaturgetriebene Gleichgewichtsverschiebung zwischen adsorbiertem, gasförmigem und flüssigem Arbeitsstoff. Dabei wird ausgenutzt, dass man durch eine Änderung der Temperatur den Relativdruck p_{rel} verändern kann ohne den Absolut- (im Falle einer reinen Gasatmosphäre) bzw. Partialdruck (im Falle eines Gasgemisches) p zu verändern (Gleichung 1). Dies beruht darauf, dass der Sättigungsdampfdruck p_0 temperaturabhängig ist.

$$p_{rel} = \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

Der Sättigungsdampfdruck von Wasser kann durch eine empirische Formel (Gleichung 2 und 3) berechnet werden.^[212] Diese gilt zwischen 0 und 373 °C und steigt mit zunehmender Temperatur exponentiell an (**Abb. 40**).

$$\log\left(\frac{P_0}{P_C}\right) = \frac{T_C}{T} (C_1\vartheta + C_2\vartheta^{1.5} + C_3\vartheta^3 + C_4\vartheta^{3.5} + C_5\vartheta^4 + C_6\vartheta^{7.5}) \quad (2)$$

mit
$$\vartheta = 1 - \frac{T_C}{T} \quad (3)$$

Dabei ist P_C der kritische Druck (220.64 bar), T_C die kritische Temperatur (674.069 K), T die Temperatur in Kelvin und C_1 bis C_6 Koeffizienten (in aufsteigender Reihenfolge: -7.85951783, 1.84408259, -11.7866497, 22.6807411, -15.9618719, 1.80122502).

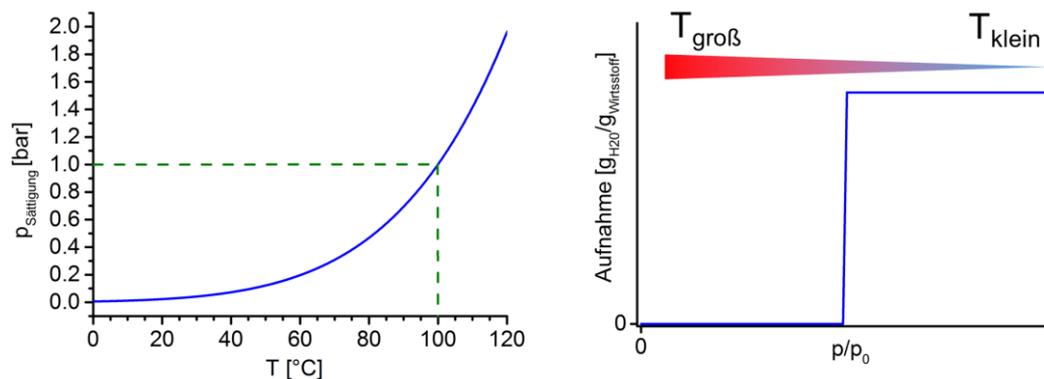


Abb. 40: Sättigungsdruck von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur (links). Theoretische Wasseradsorptionsisobare ($p = \text{konstant}$) von einem idealen Wirtsstoff (rechts).

Durch die Temperaturabhängigkeit von p_0 sinkt p_{rel} mit zunehmender Temperatur im Material (p_0 wird größer) und konstantem p soweit ab, dass die Desorption stattfinden kann. Wird die Temperatur bei konstantem p im Material wieder erniedrigt, sinkt p_0 und p_{rel} steigt soweit an, dass die Adsorption stattfinden kann. Aus Effizienzgründen ist eine niedrige Temperaturdifferenz erwünscht. Daraus ergibt sich aber, dass die Relativdruckdifferenz zwischen den Drücken, an denen eine vollständige Ad- bzw. Desorption stattfindet, möglichst klein sein soll. Daher ist eine hystereseleose Stufenfunktion (Aufnahme und Abgabe in einem Schritt bei einem bestimmten Relativdruck) bzw. im Realfall ein sigmoidaler (S-förmiger) Verlauf notwendig. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkungsenergie jedes adsorbierten Aktivstoffteilchens mit der Wirtsstruktur im adsorbierten Zustand gleich bzw. sehr ähnlich sein muss. Daraus folgt meistens, dass Materialien mit unterschiedlichen Porentypen bzw. sehr unterschiedlichen Adsorptionsstellen nicht die idealen Materialien für diese Anwendung sein werden. Jede Verbreiterung der Ad- bzw. Desorption bzw. eine Aufnahme in mehreren Stufen oder das Vorliegen einer Hysterese die zu einer Verbreiterung des benötigten Relativdruckbereichs führt, führt automatisch zu einem größeren Temperaturintervall in dem geschaltet werden muss oder zu einer nicht vollständig nutzbaren Sorptionskapazität der Wirtsstruktur. Daraus folgt automatisch eine niedrigere Effizienz bzw. Leistung des Systems. Zusätzlich ergibt sich aus dieser Betrachtung, der in der Literatur vorgeschlagene optimale Relativdruckbereich für die Ad- bzw. Desorption von Aktivstoffen in Wirtsstrukturen von $p_{rel} = 0.05 - 0.35$. In diesem Bereich ist die Desorptionstemperatur (T_h) weder zu hoch noch zu niedrig und es werden trotzdem sinnvolle Kältetemperaturen (T_n) erreicht. Schaut man sich dazu das literaturbekanntes Beispiel CAU-10-H an (Aufnahme bei $p_{rel} = 0.18$), wird deutlich, wie das System einer Adsorptionskältemaschine funktioniert. Die Daten wurden dabei der Veröffentlichung von Lenzen et. al.^[26] entnommen, die einen Teil dieser Arbeit darstellt. CAU-10-H zeigt, neben anderen Verbindungen (z.B. MIL-160^[37,27] oder CAU-23) den gewünschten sigmoidalen, einstufigen, hystereseleosen Verlauf. Der Relativdruck der Adsorption bzw. Desorption lässt sich aus einer Isothermenmessung mit dem Aktivstoff (im Beispiel Wasser) bestimmen (**Abb. 41a**, grüne Dreiecke).

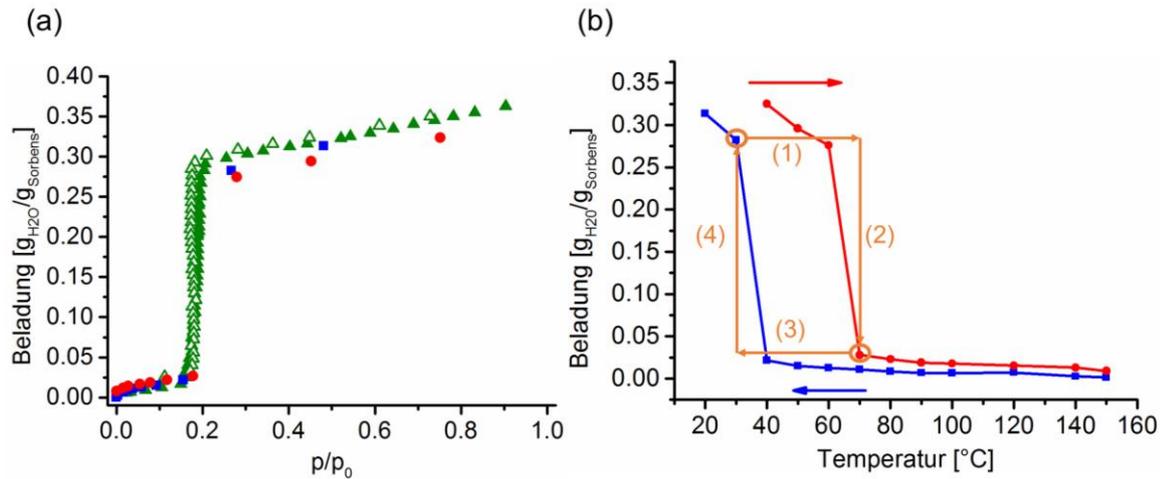


Abb. 41: (a) Wasseradsorptionsisothermenmessung von CAU-10-H Pulver (grüne Dreiecke, die gefüllten Symbole zeigen die Ad- und die leeren die Desorptionskurve) bei 25 °C. Berechnete Gleichgewichtspunkte eines CAU-10-H/Binder Komposits in Abhängigkeit des Relativdrucks aus einer Thermogravimetriemessung unter einem befeuchteten Stickstoffstrom zur Messung der Ad- (blaue Quadrate) und Desorptionskurve (rote Punkte). (b) Gemessene Gleichgewichtspunkte eines CAU-10-H/ Binder Komposits in Abhängigkeit der Temperatur aus einer Thermogravimetriemessung unter einem befeuchteten Stickstoffstrom zur Messung der Ad- (blaue Quadrate) und Desorptionskurve (rote Punkte). Der blaue bzw. rote Pfeil zeigt die Messrichtung aus der die Temperatur schrittweise während der Messung erhöht bzw. erniedrigt wurde. Die orangen Pfeile symbolisieren den Arbeitspfad einer Adsorptionskältemaschine am Wärmeübertrager mit Beschichtung.

Für die Anwendung ist dies aber nur bedingt aussagekräftig, da sich in der späteren Anwendung im Adsorptions- bzw. Desorptionsfall über der Wirtsstruktur verschiedene Drücke p ergeben. Zwar lassen sich durch angenommene Werte p die nötigen Temperaturen zum Ad- bzw. Desorbieren grob abschätzen. Messen lassen sich die entsprechend benötigten Temperaturen aber nur in einer Isobarenmessung in einer Thermogravimetrieapparatur. Dafür wurde ein CAU-10-H/ Binder Komposit in einem 40 °C warmen befeuchteten Stickstoffstrom unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt, die aufgenommene Menge Wasser ermittelt und damit das anwendungsnahe Adsorptions- bzw. Desorptionsverhalten gemessen. Um die tatsächlichen Bedingungen nachzustellen, wurde im Adsorptionsfall ein Wasserdampfdruck (p) von 12 mbar (16.5 %rh bei 40°C) und im Desorptionsfall von 56 mbar (76 %rh bei 40°C) gewählt (**Abb. 41b**). Wird dies auf den Relativdruck umgerechnet, entspricht die Beladung ungefähr der Isothermenmessung, wobei die niedrigere Beladung auf das zusätzliche Gewicht des Binders zurückzuführen ist (**Abb. 41a**).

Die Desorptionskurve zeigt an, welche Temperatur angelegt werden muss um die Wirtsstruktur zu entleeren und die Adsorptionskurve um sie zu füllen. Daraus ergibt sich der dargestellte Kreislauf (**Abb. 41b**) welcher in einer Anwendung benutzt wird. Die

befüllte Wirtsstruktur wird über die Desorptionstemperatur (T_h , 60 – 70 °C) erhitzt (1) und dort zur Entleerung gehalten (2; das Wasser wird an anderer Stelle kondensiert; T_m). Ist die Entleerung erreicht, wird das Komposit auf Adsorptionstemperatur (T_m , < 40 °C) abgekühlt (3) und dort bis zur Befüllung gehalten (4; das Wasser wird an anderer Stelle verdampft und kühlt damit; T_n).

Entscheidend ist, neben der Desorptionstemperatur, allerdings auch, welche Temperatur (T_n) auf der kalten Seite am Verdampfer ($W_{ü_{oB}}$) erreicht werden soll. Durch ein höheres Adsorptionspotential wird der Druck des Aktivstoffes über der Wirtsstruktur niedriger, was zu einem erhöhten Stofftransport weg vom Verdampfer führt. Da der Druck über dem flüssigen Aktivstoff abnimmt, wird mehr Aktivstoff verdampft, was zu einer Erniedrigung der Temperatur führt, da eine Verdampfung einen endothermen Prozess darstellt. Dies wird zusätzlich durch die Rückkühltemperatur (T_m) die am Wärmeübertrager mit Kompositbeschichtung ($W_{ü_{mB}}$) anliegt beeinflusst. Eine höhere Temperatur hemmt die Adsorption des Aktivstoffes und eine niedrigere Temperatur erhöht sie (Adsorption ist ein exothermer Prozess). Ein höheres Adsorptionspotential geht allerdings mit einer stärkeren Wechselwirkung zwischen Aktivstoff und Wirtsstruktur einher, was zu einer höheren benötigten Desorptionstemperatur im Regenerationsschritt führt. Es muss also mehr Energie aufgewandt werden um den Aktivstoff auszutreiben. Je mehr die Temperatur beim Desorbieren (T_h) über der minimal dafür nötigen liegt, desto höher ist der Aktivstoffdruck über der Wirtsstruktur und desto größer der Stofftransport zum Kondensator. Je niedriger hier die Rückkühltemperatur (T_m) der Kondensationswärme ist (Kondensation ist ein exothermer Prozess), desto niedriger ist der Aktivstoffdruck, was ebenfalls zu einem höheren Stofftransport führt. Da der Arbeitsschritt freiwillig abläuft, wird der Prozess nur durch die Desorption des Wirtsmaterials, welcher Energieeinsatz, in Form von Wärme, erfordert (abgesehen von externen Energieverbrauchern wie Pumpen Steuerung etc.), angetrieben. Es gibt also ein Zusammenspiel aus den drei Temperaturen (T_n , T_m , T_h), so dass diese nicht beliebig gewählt werden können. Es wird für eine Anwendung diejenige Wirtsstruktur ausgewählt werden, deren Einsatz die Erzeugung der nötigen Temperatur (T_n) ermöglicht, dabei aber eine möglichst niedrige Antriebstemperatur (T_n) zum Desorbieren braucht um ein energieeffizientes System zu erhalten. Ein niedriges T_m ist in jedem Fall vorteilhaft für das System, da es den Stofftransport über die Gasphase erhöht. Es wird also nicht die eine optimale Wirtsstruktur geben, sondern es muss diejenige gewählt werden, welche unter den Umgebungsvariablen, also $T_h/T_m/T_n$ die beste Effizienz bzw. Leistung bringt.

Eine natürliche Grenze für die minimal erzeugbare Temperatur (T_n) solcher Systeme ist der Gefrierpunkt des Aktivstoffes, da er im gefrorenen Zustand nicht oder nur sehr eingeschränkt (Sublimation) für den Prozess zur Verfügung steht. Die physikalischen

Eigenschaften der in der Literatur diskutierten, für die Anwendung interessanten, Aktivstoffe sind in **Tab. 5** beschrieben. Obwohl Wasser mit 0 °C den höchsten Schmelzpunkt hat, ist es der, solange nicht niedrigere Temperaturen benötigt werden, bevorzugte Aktivstoff. Das liegt daran, dass Wasser eine sehr hohe Verdampfungsenthalpie (2441 KJ/kg) und ein geringes Molgewicht (18.02 g/mol) aufweist. Zusätzlich ist es ungiftig, leicht verfügbar und nicht brennbar. Es bedarf also keiner zusätzlichen Sicherheitseinrichtungen wie es bei den Aktivstoffen Methanol, Ethanol oder Ammoniak der Fall ist. Zwar unterscheiden sich die Verdampfungsenthalpien von Wasser, Methanol und Ethanol auf 1 Mol nicht stark. Allerdings ist, auf Grund des geringen Molgewichts die massenbezogene Verdampfungsenthalpie - und diese ist entscheidend in der Anwendung - von Wasser mehr als doppelt so hoch wie bei Methanol bzw. Ethanol. Zusätzlich unterscheiden sich die Aktivstoffe in ihrer Größe bzw. genauer in ihrem kinetischen Durchmesser, wodurch je nach Porengröße der Wirtsstruktur bestimmte Aktivstoffe unter Umständen nicht genutzt werden können weil sie zu groß sind.

Tab. 5: Physikalische Eigenschaften von verschiedenen Aktivstoffen.

Name	Masse [g/mol]	T _{Smp} [°C]	T _{Evap} [°C]	ΔH _{Evap} ^[213]		kinetischer ^[4] Durchmesser Å
				kJ/mol	kJ/kg	
Wasser	18.02	0	100	43.99 (25 °C)	2441 (25 °C)	2.8
Methanol	34.04	-97.6	64.7	37.4 (25 °C)	1099 (25 °C)	3.6
Ethanol	46.07	-114.1	78.3	42.26 (25 °C)	917 (25 °C)	4.5
Ammoniak	17.03	-77.7	-33	23.5 (-34 °C)	1380 (-34 °C)	2.9

Die Effizienz beschreibt eine Energiebilanz aus zum Betrieb benötigter Energie und der als Kälte erhaltenen Energie. Es lässt sich eine Effizienzzahl (engl. coefficient of performance; COP) für eine Wirtsstruktur angeben. Diese ist abhängig von den angelegten Temperaturen (T_m/ T_m/ T_n). Dabei wird die benötigte Energie zum Desorbieren des Aktivstoffs (Desorptionsenthalpie) durch die Energie die das Verdampfen derselben Menge Aktivstoff der Umgebung entzieht (Evaporationsenthalpie) geteilt und so der theoretische COP bestimmt (Gleichung 4).

$$COP_{theo} = \frac{\Delta H_{des}}{\Delta H_{evap}} \quad (4)$$

Die Desorptionsenthalpie wird dabei, genau wie die Adsorptionsenthalpie, zumeist aus mehreren bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Ad- bzw. Desorptionsisothermen berechnen. Nimmt man ein Gleichgewicht an zwischen

adsorbiertem und gasförmigem Aktivstoff an, setzt man die beiden Gleichungen 5 und 6 gleich und stellt entsprechend um (Gleichung 7), mit ΔG als freie Enthalpie, T als Temperatur und ΔS als Entropie.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (5)$$

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K \quad (6)$$

$$\ln K = -\frac{1}{T} \cdot \frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{R} \quad (7)$$

So lässt sich im isothermen Fall $\Delta S = 0$ (gleiche Beladung der Wirtsstruktur mit Aktivstoff) für Isothermenmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen $\ln K$ bzw. $\ln p$ (p als Gleichgewichtsdruck) gegen $1/T$ auftragen und eine Gerade durch die erhaltenen Punkte legen. Die Steigung der Geraden entspricht $-\Delta H/R$ mit R als allgemeiner Gaskonstanten. Dieser Zusammenhang ist als van't Hoff Gleichung (Gleichung 8) bekannt, mit X als Beladung.^[214]

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H(X, T)}{RT^2} \quad (8)$$

Es gibt zusätzlich auch noch rechnerische Verfahren, welche die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Isothermen mathematisch beschreiben (z.B. weighted Dual Side Langmuir Isotherm^[215,206]) und auf Grundlage dieser an die Messwerte rechnerisch angepassten Isothermen kann man die Ad- bzw. Desorptionsenthalpie berechnen.^[187,215] Der COP_{theo} ist allerdings in dieser einfachen Form nur eine sehr grobe Einschätzung und der Wert ist, auf Grund von vielen weiteren sich negativ auswirkenden Einflüssen, zu hoch angesetzt. Es muss, neben anderen Einflüssen wie z.B. Wärmeabstrahlung oder Wärmetransport über die Gasphase, die Wärmekapazität der Wirtsstruktur, und in einem realen System auch die Wärmekapazität des Wärmeübertragers bzw. Binders berücksichtigt werden. Diese wird beim Erwärmen zum Schalten des W_{mB} aufgebracht und beim Abkühlen aus dem System geleitet, geht also vollständig verloren. Dies ist also ein zusätzlicher intrinsischer Energieaufwand, welcher mit berücksichtigt werden muss. Damit sind dann auch wichtige Kenngrößen wie die maximal mögliche Beladung der Wirtsstruktur berücksichtigt, denn je weniger Adsorptionsmaterial bei gleicher umgesetzter Aktivstoffmenge eingesetzt werden muss, desto kleiner fallen die negativen Effekte aus. Veröffentlichte Wärmekapazitäten von MOFs liegen bei den betrachteten Temperaturen im

Bereich von 0.6 - 1.4 J/g · K und sind temperaturabhängig.^[216,217] Sie müssen für jede Verbindung bzw. jedes Komposit einzeln experimentell bestimmt werden. Eine genauere Berechnung eines temperaturabhängigen COP welcher die zusätzlichen Effekte berücksichtigt wurde von Ernst et. al.^[204] und Lange et. al.^[4] veröffentlicht und wird hier nicht weiter diskutiert.

Die Leistung beschreibt eine pro Volumen, Gerät oder Wirtsstoffmasse bzw. bei Beschichtungen Kompositmasse verbrauchte Wärme (also erzeugte Kälte) pro Zeit und stellt eine tatsächlich gemessene Größe dar.^[26,196,218] Sie wird isotherm ($T_n / T_m / T_n = \text{konstant}$) bestimmt. Diese Größe ist, auf Grund erheblicher externer Einflüsse, immer eine an ein System aus Wirtsstoff und Wärmeübertrager gebundene Größe und hängt ebenfalls von den angelegten Temperaturen ($T_m / T_m / T_n$) ab. Es sind nur Leistungen zwischen identischen Systemen vergleichbar. Da es im Bereich der Adsorptionskältemaschinen bisher kein allgemein genutztes Standardsystem gibt, lassen sich ermittelte Leistungen untereinander nicht bzw. nur sehr eingeschränkt vergleichen. Berechnet werden kann die Leistung einerseits, indem die adsorbierte Menge Aktivstoff pro Zeit gemessen wird.^[26,198] Über die Aktivstoffmenge kann die verbrauchte Verdampfungsenthalpie, also der Umgebung entzogene Energiemenge, erhalten werden und mit der ermittelten Zeit die Leistung berechnet werden. Dies erfordert einen hohen Messaufwand und spezialisierte Geräte.^[218] Die Aktivstoffaufnahme zeigt einen anfangs stark zum Ende hin langsam ansteigenden Verlauf, weswegen reale Systeme meistens nur bis zu einer Beladung von 50 – 90 % gefahren werden.^[198,197,26,196] Auf Grund der hohen Aufnahme kurz nach dem Beginn des Adsorptionszyklus, im weiteren Verlauf der Adsorption verringert sich die Aufnahme an Aktivstoff pro Zeit bis zur vollständigen Beladung immer weiter, kann diese Beladung in einem Bruchteil der Zeit, die eine vollständige Beladung benötigt erzielt werden. Dies führt zu einer höheren erhaltenen Leistung bei gleichzeitig abnehmender Effizienz. Die zweite Möglichkeit die Effizienz und Leistung zu bestimmen ist den Energieeintrag bzw. die Energieabgabe, in Form einer Temperaturerhöhung bzw. –erniedrigung, der externen Kreisläufe beim Durchfluss durch die Wärmeübertrager zu bestimmen, und somit die erzeugte bzw. verbrauchte Energie direkt zu messen.^[197] Da die Flussgeschwindigkeit in den Messapparaturen hoch sein muss, um die isotherme Messung zu ermöglichen, sind so erhaltenen Werte mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet.

Umsetzung in realen Systemen

Da der Prozess der Adsorptionskälteerzeugung diskontinuierlich in zwei Schritten abläuft sind mindestens 2 antizyklisch arbeitende Wärmeübertrager mit Beschichtung ($W_{\text{üMB}}$),

einer im Arbeitsschritt und einer im Regenerationsschritt, für einen kontinuierliche Kälteerzeugung nötig (**Abb. 42**).^[3] Der Verdampfer bzw. Kondensator kann aus einem oder aus zwei getrennten Wärmeübertragern ohne Beschichtung ($Wü_{oB}$) bestehen, wodurch sich zwei Möglichkeiten des Aufbaus einer Adsorptionskältemaschine ergeben .

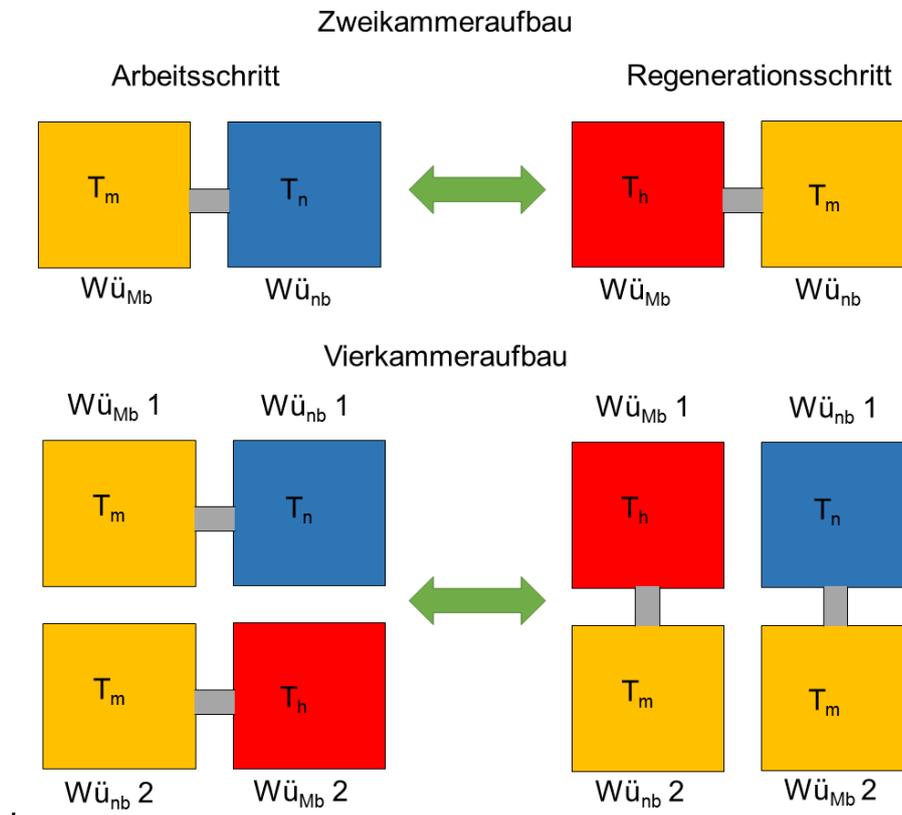


Abb. 42: Schaltbild eines Zweikammer bzw. Vierkammeraufbau einer Adsorptionskältemaschine.

Zweikammersystem

Im Zweikammeraufbau besitzt das System nur einen Kondensator und Verdampfer welche beim Wechsel der Schritte die Funktion wechseln. Hierbei muss dann beim thermischen Schalten in den Arbeitszyklus zusätzlich die Wärmekapazität des $Wü_{oB}$ als Kälteenergie aufgebracht werden um diesen von T_m nach T_n abzukühlen. Beim thermischen Schalten in den Regenerationszyklus hat der $Wü_{oB}$ dann allerdings Anfangs, (bis zum Erreichen von T_m) eine niedrigere Temperatur ($T_n - T_m$) was eine effizientere Desorption aus dem $Wü_{mB}$ bedeutet. Dies bedingt eine niedrigere Effizienz (COP) des Systems. Zum kontinuierlichen Betrieb in diesem Zweikammeraufbau müssen mindestens zwei dieser, nur durch die externen Kreisläufe verbundenen, Systeme antizyklisch gefahren werden. Ein Vorteil dieser Zweikammersysteme liegt darin, dass sie keinerlei bewegliche Bauteile im evakuierten Teils des Geräts besitzen und so keinerlei Wartung bedürfen.

Vierkammersystem

Beim Vierkammeraufbau werden die Temperaturen des Kondensators bzw. Verdampfers nicht geändert, was eine höhere Effizienz (COP) als im Zweikammeraufbau bedeutet. Je nachdem in welchem Zyklus sich der W_{mB} befindet, wird er dann mit dem Verdampfer (Arbeitszyklus) bzw. Kondensator (Regenerationszyklus) verbunden. Dies bedeutet, dass beim Schalten zwischen den Zyklen sowohl thermisch an den W_{mB} geschaltet wird, als auch die Verbindungen zwischen den Kammern geschlossen bzw. geöffnet werden. Die mechanischen Teile die das Öffnen bzw. Schließen durchführen erfordern eine Wartung, was durch einen angelegten Unterdruck im System eines hohen Aufwands bedarf. Der Unterdruck muss nach dem Öffnen der Gefäße wieder aufwendig hergestellt werden.

Daher ist die Entscheidung welcher Aufbau gewählt wird ein Abwägen zwischen technischem Aufwand und effizientem Nutzen der vorhandenen Antriebsenergie.

5.2 Adsorptionsmaterialien

Potentielle Wirtsstrukturen bzw. Adsorbentien für Kälteanwendungen gibt es sehr viele. So findet man für unterschiedliche Stoffklassen und Materialien Veröffentlichungen zu diesem Thema. Einteilen kann man sie zunächst nach nutzbaren Aktivstoffen (Wasser, Ethanol, Methanol bzw. Ammoniak) und ihren Antriebtemperaturen (T_n) und damit entsprechend möglicher Temperaturquellen zum Betrieb der Adsorptionskältemaschine. Meistens wird Wasser als Aktivstoff eingesetzt. Es bedarf allerdings einer weiteren kritischen Beurteilung der veröffentlichten Verbindungen über die rein physikalischen Rahmenbedingungen hinaus (**Abb. 43**).

Eine weitere sehr wichtige Voraussetzung ist die Langzeitstabilität der Adsorptionsmaterialien in der späteren Anwendung. Es gibt verschiedenste in der Literatur angewandte Stabilitätstests. Technisch am einfachsten zu realisieren sind hierbei mehrfach aufeinander folgende Wassersorptionsmessungen^[219] oder die Materialien werden bei erhöhten Temperaturen einer Gasatmosphäre (z.B. Wasser oder Ammoniak)^[79] ausgesetzt, beziehungsweise in Wasser für eine bestimmte Zeit gekocht. Diese Tests zeigen zwar einen Trend an, ob weiterführende Stabilitätsuntersuchungen der Verbindung überhaupt Sinn ergeben, sind aber für die Anwendung nicht aussagekräftig. In dieser werden Zyklenzahlen von mehreren zehntausend bis hunderttausend erreicht. Teilweise werden in Publikationen auch keinerlei Stabilitätskontrollen berichtet, sondern die Stabilität z.B. mit einer hohen Zersetzungstemperatur an Luft der Materialklasse (z.B.

Zr-MOFs mit UiO-66-BDC^[78] als bekanntem Beispiel) begründet (z.B. Zr-UiO-66-FUM (MOF-801)^[220,221], im Späteren durchgeführte Messungen dieser Verbindung ziehen deren Stabilität stark in Zweifel.^[79] Hierzu ist anzumerken, dass es zwischen Zersetzungstemperatur an Luft und Anwendungsstabilität in Adsorptionsmaschinen keinerlei erwiesenen Zusammenhang gibt. Fehlende oder nicht aussagekräftige Stabilitätstests machen den Einsatz dieser Materialien in einer Anwendung, ihren passenden Sorptionseigenschaften zum Trotz, bis zu einem Beweis ihrer Stabilität unwahrscheinlich, da dies die essentielle Eigenschaft ist. Ein Grund für diesen Mangel an verlässlichen Stabilitätsdaten ist, dass es auf der Welt, nur wenige der Forschung zugängliche Messapparaturen gibt, welche anwendungsnahe Stabilitätstests durchführen können.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Materialien sollte ihre Umweltverträglichkeit sein. So sollten sowohl die Synthese als auch das Material selbst umweltfreundlichen sein. Dazu gehört z.B., dass die in diesen Verbindungen eingesetzten Metallionen und/ oder organischen Komponenten wie auch die zur Synthese eingesetzten Lösungsmittel bzw. Additive umweltfreundlich sind (siehe Abschnitt 2.2 zur „grünen“ Synthese). Da in diesen Maschinen größere Mengen (mehrere bis hunderte Kilogramm) eingesetzt werden müssen, kommt diesem Punkt eine große Bedeutung zu. Es sind also solche Materialien zu bevorzugen, welche in grünen Lösungsmitteln wie Wasser herstellbar sind, als unbedenklich geltende organische Moleküle bzw. Metallionen enthalten und unter milden Reaktionsbedingungen erhalten werden können.

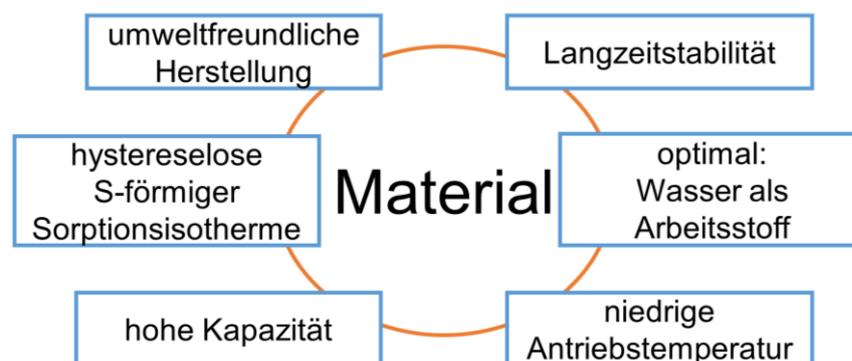


Abb. 43: Liste der Voraussetzungen die ein Material für den Einsatz in Adsorptionskältemaschinen optimaler Weise aufweisen sollte.

Zusätzlich zu beachten ist die Kapazität des Adsorptionsmaterials. Diese sollte aus Effizienzgründen möglichst groß sein. Allerdings werden immer wieder Kapazitäten angegeben, welche mit den gegebenen Temperaturen nicht vollständig oder im angegebenen Maße genutzt werden können.^[79] Es sind zwar Verbindungen, vor allem

MOFs, bekannt, die größere Mengen, bis zu $2 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{Sorberent}}$, Wasser aufnehmen können,^[188] durch Hysterese, mehrstufige Adsorption bzw. einem linearen Verlauf eignen sie sich aber meist nicht für den Einsatz in Adsorptionskältemaschinen. Es ist also im Allgemeinen, auf Grund fehlender Leitlinien wie ein Material für die Anwendung beschaffen sein muss, wichtig, eine kritische Betrachtung jedes veröffentlichten Materials durch zu führen.

Für Anwendung als Adsorbens geeignete Verbindungen

Im Folgenden ist eine Auswahl verschiedener Adsorbentien und ausgesuchter Eigenschaften tabellarisch angegeben (**Tab. 6**). Die Auswahl erfolgt auch anhand von Übersichtsartikel zu diesem Thema.^[4,222–224] Die Nutzung der Adsorbentien ist nicht auf eines der Anwendungsgebiete, welche auf der Wasseradsorption bzw. -desorption beruhen, beschränkt. Die vorgestellten Anwendungen beruhen auf dem gleichen physikalischen Prinzip. Daher können Materialien welche im Bereich der Wassergewinnung aus Luft, Wärmeerzeugung und Trocknung getestet wurden möglicherweise ebenfalls für Kühlanwendungen genutzt werden und werden daher in der Tabelle mit aufgeführt.

Trotz der Vielzahl an möglicher Adsorbentien (die Tabelle gibt nur eine Auswahl) haben einige Materialien, bezogen auf den Fall der adsorptiven Kühlung, herausragende Eigenschaften. Dabei handelt es sich vor allem um metallausgetauschte Aluminiumphosphate wie TiAPSO, bzw. SAPO-34 oder Metall-organische Gerüstverbindungen auf Basis von Aluminium wie MIL-53-fum, CAU-10-H, MIL-160 und CAU-23. Diesen allen gemein ist die nachgewiesene hohe Zyklenstabilität unter Anwendungsbedingungen (MIL-160 ist isoretikulär zu CAU-10-H, wurde allerdings selbst nicht getestet), einen S-förmigen Verlauf der Wassersorption (MIL-53-fum weist einen abgeflachten Verlauf und eine Hysterese auf) und einen für diese Anwendung vernünftigen Relativdruckbereich (0.04-0.3) auf. Dies ermöglicht eine niedrige Antriebstemperatur, also eine Nutzung mit Niedrigtemperaturquellen ($<90 \text{ °C}$)^[225–227] die nach heutigem Stand wenig genutzt werden.^[228,167]

Tab. 6: Übersicht verschiedener Metall-organischer Gerüstverbindungen und ausgewählter Eigenschaften (auf 2 Seiten, n.V. = nicht verfügbar).

Trivialname	Formel (Gerüst)	Kapazität ^a [g/g]	-ΔH _{ads} [kJ/mol]	p _{rel} ^b [p/p ₀]	Hysterese	Stabilität ^c	Literatur
MIL-101(Cr)	[Cr ₃ O(H ₂ O) ₂ F(<i>p</i> -BDC) ₃]	0.7	46.0	0.4	ja	40 Zyklen ^d	[229,55,230]
MIL-100(Cr)	[Cr ₃ O(H ₂ O) ₂ (X ^e)(BTC) ₂]	0.5	47.6	0.2-0.5	ja	n.V.	[231,229,96]
Soc-MOF-1(Cr)	[Cr ₆ O ₂ Cl ₂ (H ₂ O) ₄ (TCPT) ₃]	1.95	n.V.	0.6	0.4-0.6 ^g	100 Zyklen ^d	[188]
MIL-100(Fe)	[Fe ₃ O(H ₂ O) ₂ F(BTC) ₃]	0.6	44.4	0.2-0.4	ja	40 Zyklen ^d	[231,77,232]
MIL-100(Al)	[Al ₃ O(H ₂ O) ₂ F(BTC) ₃]	0.35	43.3	0.2-0.4	ja	40 Zyklen ^d	[231,232]
MIL-53-FUM(Al)	[Al(OH)(FUM)]	0.25	48.4	0.2-0.3	ja	4500 Zyklen ^d	[233,196,131,234]
MIL-53-TDC(Al)	[Al(OH)TDC]	0.35	46.8	0.26	ja	40 Zyklen ^d	[158,235]
MIL-160-FDC(Al)	[Al(OH)(FDC)]	0.35	54	0.08	nein	10 Zyklen ^d	[37,27]
CAU-10- <i>m</i> -BDC-H(Al)	[Al(OH)(<i>m</i> -BDC)]	0.30	53.5	0.16	nein	10000 Zyklen ^d	[26,113,88]
CAU-23-TDC(Al)	[Al(OH)(TDC)]	0.35	48.2	0.26	nein	5000 Zyklen ^d	siehe 6.2
MIL-53-PZDC(Al)	[Al(OH)(PZDC)]	0.35	~49	0.1-0.2	ja	150 Zyklen	[219]
UiO-66- <i>p</i> -BDC(Zr)	[Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (<i>p</i> -BDC) ₆] ^f	0.4	41.3	0.1-0.4	ja	n.V.	[236-239]
UiO-66- <i>p</i> -BDC-NH ₂ (Zr)	[Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (<i>p</i> -BDC-NH ₂) ₆] ^f	0.38	89.5	0.01-0.2	ja	40 Zyklen ^d	[237,239-241]
UiO-67-BPDC(Zr)	[Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (BPDC) ₆] ^f	0.18	51.7	0.5-0.7	ja	n.V.	[237,78]
UiO-66-FUM(Zr)	[Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (FUM) ₆]	0.25	~54	0.05	nein	n.V.	[219,221,220,190]
DUT-67(Zr)	[Zr ₆ O ₄ (OH) ₂ (TDC) ₅ (AC) ₄ (H ₂ O) ₄] ^f	0.27	n.V.	0.22-0.4	ja	n.V.	[221,242]
MOF-841(Zr)	[Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (MTB) ₂ (FA) ₄ (H ₂ O) ₄]	0.33	50	0.22	nein	n.V.	[220,221]
MIP-200(Zr)	[Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (MDIP) ₂ (fa) ₄]	0.25	55	0.16	nein	3d in NH ₃ (g)	[79]

^anutzbare Kapazität ^bAdsorptionsstufe ^cgegenüber Wasser ^dunter Anwendungsbedingungen ^eF, Cl, 0.5 SO₄

^fkann Linkerdefekte enthalten ^gerwünscht für Regulierung der Luftfeuchtigkeit

Tab. 6: Fortsetzung

Trivialname	Formel	Kapazität ^a [g/g]	-ΔH _{ads} [kJ/mol]	p _{rel} ^b [p/p ₀]	Hysteresese	Stabilität ^c (Wasser)	Literatur
HKUST-1-BTC(Cu)	[Cu ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O) ₃]	0.4	50.7	0.05-0.2	ja	nicht stabil	[240,185,243,97]
MIL-125-p-BDC-NH ₂ (Ti)	[Ti ₈ O ₈ (OH) ₄ (p-BDC-NH ₂) ₆]	0.37	56	0.15	nein	40 Zyklen ^h	[237,244,245]
Co ₂ Cl ₂ BTDD	[Co ₂ Cl ₂ (BTDD)]	0.7	45.8	0.3	nein	30 h 6 Zyklen	[246,247]
Ni ₂ Cl ₂ BTDD	[Ni ₂ Cl ₂ (BTDD)]	0.5	n.V.	0.31	nein	n.V.	[246,247]
ISE-1	[Ni ₃ (BTC) ₃ (BTRE) ₂ (H ₂ O) ₂]	0.21	43.9	0.4	n.V.	n.V.	[185,248]
Y-shp-MOF-5	(DMA) ₃ [Y ₉ O ₂ (OH) ₁₄ (H ₂ O) ₇ (BTEB) ₃]	0.5	n.V.	0.6	0.4 - 0.6 ⁱ	24 h 0.9 p/p ₀	[189]
SIM-1	[Zn(MCIM) ₂]	0.12	n.V.	0.1-0.3	ja	n.V.	[249,250]
ZIF-90	[Zn(ICA) ₂]	0.29	n.V.	0.3	n.V.	n.V.	[251,252]
Silica-Gel	[SiO ₂]	0.3	55.7	0-0.95	ja	22 Zyklen	[207,253]
TIAPSO	Ti _x -SAPO-34	n.V.	57.6	n.V.	n.V.	n.V.	[197]
SAPO-34 ^d	[Si _{10.16} Al _{0.4} P _{0.45} O ₂] ^e	0.3	55.5	0.04	nein	6000 Zyklen ^h	[254,5,198,255,256,207,257]
AIPO-18	[AlPO ₄]	0.38	55.1	0.1	nein	25-Zyklen	[207,194,258]
AIPO-5 ^f	[AlPO ₄]	0.2	50	0.3	nein	n.V.	[259-261]
FAPO-5 ^g	[Fe _x Al _{1-x} PO ₄] ^e	0.2	54	0.2	nein	200000 ^h	[262-264]
MCM-41 ^j	amorphes Silica	0.7	58	0.4-0.6	ja	n.V.	[266,265]
Na-Zeolith-13X	Na _x [Al _x Si _{1-x} O ₂] ^e	0.38	61.2	<0.01	nein	n.V.	[236,266]
Na-Zeolith-Y	Na _x [Al _x Si _{1-x} O ₂] ^e	0.25	64.8	<0.01	nein	50000 ^h	[256,267,207]

^anutzbare Kapazität ^bAdsorptionsstufe ^cgegenüber Wasser ^dMarkenname u.a. AQSOA-Z02 ^eVerhältnisse können variieren

^fMarkennamen u.a. AQSOA-Z05 ^gMarkennamen u.a. AQSOA-Z01 bzw. FAM-Z01 ^hunter Anwendungsbedingungen

ⁱerwünscht für Regulierung der Luftfeuchtigkeit ^junterschiedliche Porengrößen möglich, daher eine Bereichsangabe

Da die verschiedenen Adsorbentien teilweise unter Verwendung eines unterschiedlichen Adsorptionstemperaturtripels (T_h , T_m , T_n) gemessen wurden (dies ist u.U. auf Grund des unterschiedlichen Relativdruckbereichs der betrachtet wird nötig), ist ein Vergleich der in **Tab. 7** gegebenen Werte wenig aussagekräftig. Dieser Vergleich wird noch schwieriger, da die Adsorptionsgeschwindigkeit, und damit die Leistung, auch von der Art und Bauform des Wärmeübertragers und der Beschichtungsdicke^[197,268] bzw. ob es als Pellets vermessen wird,^[198] abhängt. Trotzdem vermitteln sie einen guten Überblick über den Stand der Wissenschaft. MIL-160 und CAU-23 wurden vor nicht allzu langer Zeit (2015 bzw. 2019) veröffentlicht. Daher sind nur Daten für den Fall der adsorptiven Wärmespeicherung (MIL-160), bzw. keine Leistungsdaten (CAU-23) verfügbar. Nichts desto trotz sind die beiden letztgenannten Materialien potentiell sehr gute Adsorbentien, wie Adsorptionsmessungen (MIL-160) bzw. Berechnungen (CAU-23) gezeigt haben.

Tab. 7: Kühlleistungen verschiedener Adsorptionsmaterialien.

Name	$p_{rel,ads}$	$T_h/T_m/T_n$	Art	Gewicht [m _{ads}]	Aufnahme		t_{ads} [s]	Leistung	
		[°C]			[wt%]	[g _{H2O}]		W/L	W/kg _{ads}
TiAPSO ^[197]		90/35/10	Wü _{mB}	195	0-90	36	288	221	-
SAPO-34 ^[198]	0.04	90/28/15	Wü _{mB}	84	*	14.28	300	93	675
	0.04	90/28/15	Pellet	260	*	20.89	300	212	498
CAU-10-H ^[26]		70/30/10	Wü _{mB}	157	0-90	37.5	483	201	1204
		70/34/14	Wü _{mB}	157	0-90	37.8	430	229	1369
Al-FUM ^[196]	0.2-0.3	90/30/18	Wü _{mB}	493	0-90	122	420	101	1394

* vorgegebener Zeitzyklus von 5 min.

Vergleicht man die erhaltenen Leistungswerte der verschiedenen MOF-Adsorbentien mit anderen, länger bekannten und schon kommerziell eingesetzten Materialien, die eine Niedrigtemperatur (<90 °C) angetriebene Kühlung ermöglichen wie Silicagele (78W/kg_{ads}),^[269] werden bei den neuen Materialien erheblich höhere spezifische Leistungen erzielt (>1000 W/kg_{ads}). Allerdings wurde im vorgestellten Fall für Silicagele eine komplette Anlage, inkl. eines Solarthermiemoduls als Antrieb zur Kühlung, vermessen, was die bestimmte Leistung sowohl realistischer als auch geringer macht. Nichts desto trotz sollten die neuen vorgestellten Adsorptionsmaterialien in der Lage sein, eine aktive Rolle in einer umweltfreundlichen Klimatisierung in den nächsten Jahren und Jahrzehnten zu spielen. Dies trifft vor allem zu, da der Betrieb der aktuell eingesetzten Kompressionskühler durch gesetzliche Regularien (HFCKW) immer weiter eingeschränkt wird.^[169]

6. Ergebnisse

6.1 Scalable Green Synthesis and Full-Scale Test of the Metal-Organic Framework CAU-10-H for Use in Adsorption Driven Chillers

Das vorliegende Manuskript wurde in der vorliegenden Fassung in der Fachzeitschrift „Advanced Materials“ im Februar 2018 veröffentlicht. Der Nachdruck erfolgt mit freundlicher Genehmigung von Wiley VCH, Weinheim und Advanced Materials.

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201705869>

In der Veröffentlichung wurde die schon ausführlich auf ihre Zyklenstabilität unter Anwendungsbedingungen in wasserbasierten Adsorptionsmaschinen getestete Verbindung CAU-10-H weiter untersucht. Vorangehende Berechnungen konnten zeigen, dass die perfekt passenden Wassersorptionseigenschaften der Verbindung deren effizienten Einsatz als Aktivmaterial in Adsorptionskälteanwendungen ermöglichen sollten. Daher war es eins der Ziele der Untersuchung einen vollformatigen Wärmeübertrager mit CAU-10-H zu beschichten und für diesen dann möglichst anwendungsnahe Leistungsdaten zu bestimmen.

Auf Grund der großen nötigen Probenmenge musste in einem ersten Schritt, eine einfach skalierbare „grüne“ Synthese entwickelt werden. Dies war nötig, da vorherige Synthesen in einem Gemisch aus Dimethylformamid und Wasser als Lösungsmittel durchgeführt wurden. Im Rahmen der Arbeit konnte eine Synthese etabliert werden, mit der im ½ kg Maßstab unter Normaldruck und erhöhten Temperaturen in einer 5%igen ethanolischen Lösung, mit Na₂SO₄ als einzigem Nebenprodukt, CAU-10-H phasenrein hergestellt werden kann. Nachdem auch die optimale Formulierung für die binderbasierte Beschichtung entwickelt wurde, wurden Aluminiumbleche beschichtet und die mechanische Stabilität der Beschichtung untersucht. Um die Eigenschaften des CAU-10-H/Binder-Komposits gesondert zu untersuchen wurden zusätzlich noch Formkörper angefertigt. Nachdem in mehreren identischen Synthesen über 5 kg reines CAU-10-H hergestellt wurden, wurde ein vollformatiger Wärmeübertrager beschichtet und anschließend in einer speziell dafür angefertigten Testkammer untersucht. Es zeigte sich, dass auch im Realversuch die berechneten herausragenden Adsorptionseigenschaften von CAU-10-H bestätigt werden konnten, wobei die spezifische Leistung ($VSCP = 201 \text{ W/L}_{\text{Ads+Wü}}$, $SCP = 1204 \text{ W/kg}_{\text{ads}}$) im Bereich der besten veröffentlichten Materialien, bei jedoch niedrigerer Antriebstemperatur ($T_n/T_m/T_h = 10/30/70$), liegt. Es

konnte also bestätigt werden, dass CAU-10-H hervorragend für den Einsatz in adsorptionsbasierten Kältemaschinen geeignet ist.

Scalable Green Synthesis and Full-Scale Test of the Metal–Organic Framework CAU-10-H for Use in Adsorption-Driven Chillers

Dirk Lenzen, Phillip Bendix, Helge Reinsch, Dominik Fröhlich, Harry Kummer, Marc Möllers, Philipp P. C. Hügenell, Roger Gläser, Stefan Henninger,* and Norbert Stock*

The demand for cooling devices has increased during the last years and this trend will continue. Adsorption-driven chillers (ADCs) using water as the working fluid and low temperature waste energy for regeneration are an environmentally friendly alternative to currently employed cooling devices and can concurrently help to dramatically decrease energy consumption. Due to the ideal water sorption behavior and proven lifetime stability of $[\text{Al}(\text{OH})(m\text{-BDC})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($m\text{-BDC}^{2-} = 1,3\text{-benzenedicarboxylate}$), also denoted CAU-10-H, a green very robust synthesis process under reflux, with high yields up to 95% is developed and scaled up to $\frac{1}{2}$ kg-scale. Shaping of the adsorbent is demonstrated, which is important for an application. Thus monoliths and coatings of CAU-10-H are produced using a water-based binder. The composites are thoroughly characterized toward their mechanical stability and water sorption behavior. Finally a full-scale heat exchanger is coated and tested under ADC working conditions. Fast adsorption dynamic leads to a high power output and a good power density. A low regeneration temperature of only 70 °C is demonstrated, allowing the use of low temperature sources like waste heat and solar thermal collectors.

The number of cooling devices installed and hence the amount of energy used for cooling has increased during the past years and this trend will continue especially due to higher income and increasing demand in developing industrial countries.^[1] The most frequently used air conditioning systems and refrigerators are using compressors employing chlorofluorocarbons (CFCs) and partially hydrogenated CFCs as cooling agent, which are mostly known to be toxic and flammable and are

all harmful to the environment.^[2] Therefore alternative energy efficient and environmentally benign solutions for cooling have to be found and a very promising alternative are adsorption-driven chillers (ADCs).

This technique is based on reversible adsorption of a refrigerant in a highly porous substrate. The consumed heat of evaporation of the working fluid is used for cooling. The most benign refrigerant is water exhibiting a large evaporation enthalpy. Unfortunately, commercially available state of the art materials for reversible water vapor adsorption like silica gels and aluminum rich zeolites have intrinsic disadvantages such as low adsorption capacities or high regeneration temperatures.^[3] Two promising material classes for ADCs have recently emerged, silicon aluminum phosphates (SAPOs)^[4] and metal–organic frameworks (MOFs)^[5] like Al-MIL-53-FUM,^[6] MIL-160,^[3c] and

CAU-10-H.^[7] For CAU-10-H, superb cycling stability under ADC working conditions was demonstrated by measuring 10 000 cycles.^[7b] Due to this fact and the ideal water sorption properties, CAU-10-H seems to be a perfectly suitable material for being used as an adsorbent in ADCs. Nevertheless, a green and robust synthesis process that can be easily scaled up, the shaping and the testing of a full-scale device has not been demonstrated yet.

D. Lenzen, Dr. H. Reinsch, Prof. N. Stock
Christian-Albrechts-Universität Kiel
Institut für Anorganische Chemie
Max-Eyth-Str. 2, 24118 Kiel, Germany
E-mail: stock@ac.uni-kiel.de

P. Bendix, Dr. D. Fröhlich, H. Kummer, P. P. C. Hügenell,
Dr. S. Henninger
Department Heating and Cooling Technologies
Group Sorption Materials
Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstrasse 2, 79110 Freiburg, Germany
E-mail: stefan.henninger@ise.fraunhofer.de

M. Möllers
Department Heating and Cooling Technologies
Group Equipment and Component Development
Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstrasse 2, 79110 Freiburg, Germany
Prof. R. Gläser
Institut für Technische Chemie
Universität Leipzig
Linnéstraße 3, 04103 Leipzig, Germany

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/adma.201705869>.

DOI: 10.1002/adma.201705869

The originally reported synthesis of CAU-10-H employs a dimethylformamide (DMF)–water mixture as solvent.^[7a,b] DMF is known as toxic and harmful to the environment, thus for large scale production it has to be replaced. Via high throughput screening,^[8] we identified suitable reaction conditions at the 2 mL level, leading to the formation of CAU-10-H starting from sodium isophthalate (*m*-Na₂BDC), aluminum sulfate, and sodium hydroxide (Figures S1 and S2, Supporting Information). The reaction product contains a small amount of sodium alunite (NaAl₃(SO₄)₂(OH)₆; #ICSD = 44626) as an undesired by-product. To avoid its formation, sodium aluminate (NaAlO₂) was used as a combined metal source and base to reduce the amount of sulfate ions in the reaction solution and thus preventing the formation of sodium alunite. The optimized reaction conditions are the following: a mixture of *m*-Na₂BDC, Al₂(SO₄)₃·18H₂O and NaAlO₂ in a molar ratio of 1:0.375:0.25 in an aqueous 5 vol% ethanol solution is heated under reflux. The scale up to at least the ½ kg-scale is possible with a yield of up to 95% (based on the amount of linker), using a 10 L round bottom flask (see Experimental Section; Figure S3, Supporting Information). The changes in synthesis procedure and reaction scale do not have any influence on the water uptake behavior and stability of CAU-10-H (Figure S4–S7, Supporting Information). Thus a sample of CAU-10-H powder obtained from the new synthesis route was investigated in an 20 cycle in situ powder X-ray diffraction (PXRD) experiment, exposing the sample at 40 °C to an alternately wet (40% rh) and dry (0% rh) nitrogen flow (Figure S8, Supporting Information), showed no loss of crystallinity and all measured values are in good agreement with the literature data for CAU-10-H obtained using DMF.^[7b]

After CAU-10-H has been obtained at ½ kg-scale using a robust green synthesis method, the next step is its incorporation in ADCs. To accomplish a good cooling efficiency and a high power density, active materials need to be in a good thermal contact with the heat exchanger (HX) to dissipate the heat during the adsorption step (working step) and to heat the active material in the desorption step (regeneration). Thus CAU-10-H had to be deposited on a metal surface, retaining its original sorption properties and capacity. Direct crystallization of CAU-10-H on small metal surfaces has been demonstrated,^[9] but the reaction conditions necessitate the use of multistep solvothermal processes with DMF and acids, leading also to the formation of undesired byproducts. Additionally, the effort of crystallizing CAU-10-H increases dramatically with the size of the support. Hence, shaping procedures have now been developed within this study to deposit CAU-10-H on a substrate or to produce monoliths using the water based binder SilRes MP50E^[10] (Wacker, see Experimental Section and Supporting Information). The optimized formulation can be stored for several days and be reused after reactivation without any loss of performance.

Monoliths enable the investigation of the pure MOF/binder composites without being influenced by the substrate. Therefore monoliths of various shapes (Figure 1A,B) were produced and investigated in temperature programmed water ad- and desorption measurements characterized by thermogravimetry - differential scanning calorimetry (TG-DSC) using a humidified argon stream. The results are compared with the data obtained on binder-less microporous CAU-10-H powder

(Figure 1C,D). The dry mass was determined at 150 °C and 0% rh. The adsorption measurement was run at constant 16.6% rh (at 40 °C gas stream). The sample temperature was stepwise lowered from 150 to 20 °C (Figure 1C) and the weight was recorded. The desorption measurement was run at constant 76.3% rh (at 40 °C gas stream) and the sample temperature was stepwise increased from 40 to 150 °C (Figure 1D; Figures S9–S12, Supporting Information). The used parameters are chosen in order to correspond to operating conditions of an ADC with desired cold temperature of 10 °C (T_{low}) and a heat rejection and back cooling temperature of 32 °C (T_{middle}). Under these conditions water adsorption for the monolith and CAU-10-H powder takes place at $T \leq 30$ °C, whereas at higher temperatures additionally only small amounts are adsorbed (≈ 6 wt%). The decrease in sorption capacity observed for the monolith was investigated in more detail and corresponds very well to the added mass of binder (≈ 15 wt%). Taking this value into account, the monolith and CAU-10-H powder show nearly identical uptakes (Figure 1E). To sum up, while the binder does not reduce the accessibility of the pores for water molecules, the gravimetric uptake capacity of the composite is reduced by the mass of the binder. A very low driving heat temperature (T_{high}) of 70 °C results already in a very good loading difference of 0.256 g g⁻¹ (Figure 1F). Higher temperatures up to 150 °C only result in a small additional loading difference of 0.018 g g⁻¹. Thus low temperature waste energy as low as 70 °C is sufficient for the regeneration step of CAU-10-H coated ADC.

Mechanically stable coatings are mandatory for the construction of an ADC. Therefore the mechanical stability of coated aluminum sheets (Figure 2A–C) was studied in crosscut (6 × 6 cuts with a distance of 2 mm) and bending tests (using a 16 mm mandrel).^[11] The stability of the coatings decreases with increasing thickness. Even the thicker coatings show only small and the thinner coatings hardly any damage in the cross-cutting test (≈ 80 –160 vs 510–680 μm; Figures S13–S16 and Tables S1,S2, Supporting Information). The bending tests show fissures along the bending line but no detachment of the composite, thus demonstrating the suitability of such coatings for the utilization in ADCs. The rheological property of a slurry was measured and shows shear thinning properties (Figure S17, Supporting Information).

To demonstrate full-scale usability of CAU-10-H in ADCs, a heat exchanger (HX) which was supplied by an industrial partner, was coated with the CAU-10-H/binder composite and the approximate manufacturing costs were estimated (Experimental Section, Figure 2D; Figures S19–S21 and Tables S3 and S4, Supporting Information). The test rig consists of an adsorption chamber containing the coated HX attached to a scale and an evaporator chamber (Figure 2E; Figure S22, Supporting Information).^[12] Gravimetric measurements were carried out using two sets of temperatures (I = 70/30/10 °C and II = 70/34/14 °C, $T_{high}/T_{middle}/T_{low}$, precision ± 0.5 °C) and repeated to confirm consistency and reproducibility of the results (Figure S23, Supporting Information). The coated HX was activated by desorption under reduced pressure (0.01 mbar) to a loading that corresponds to a value at 70 °C under ambient conditions (≈ 0 g g⁻¹). After 10 min temperature equilibration time at 30/10 or 34/14 °C, the valve between the adsorption and evaporation chamber is opened and the adsorption takes place leading

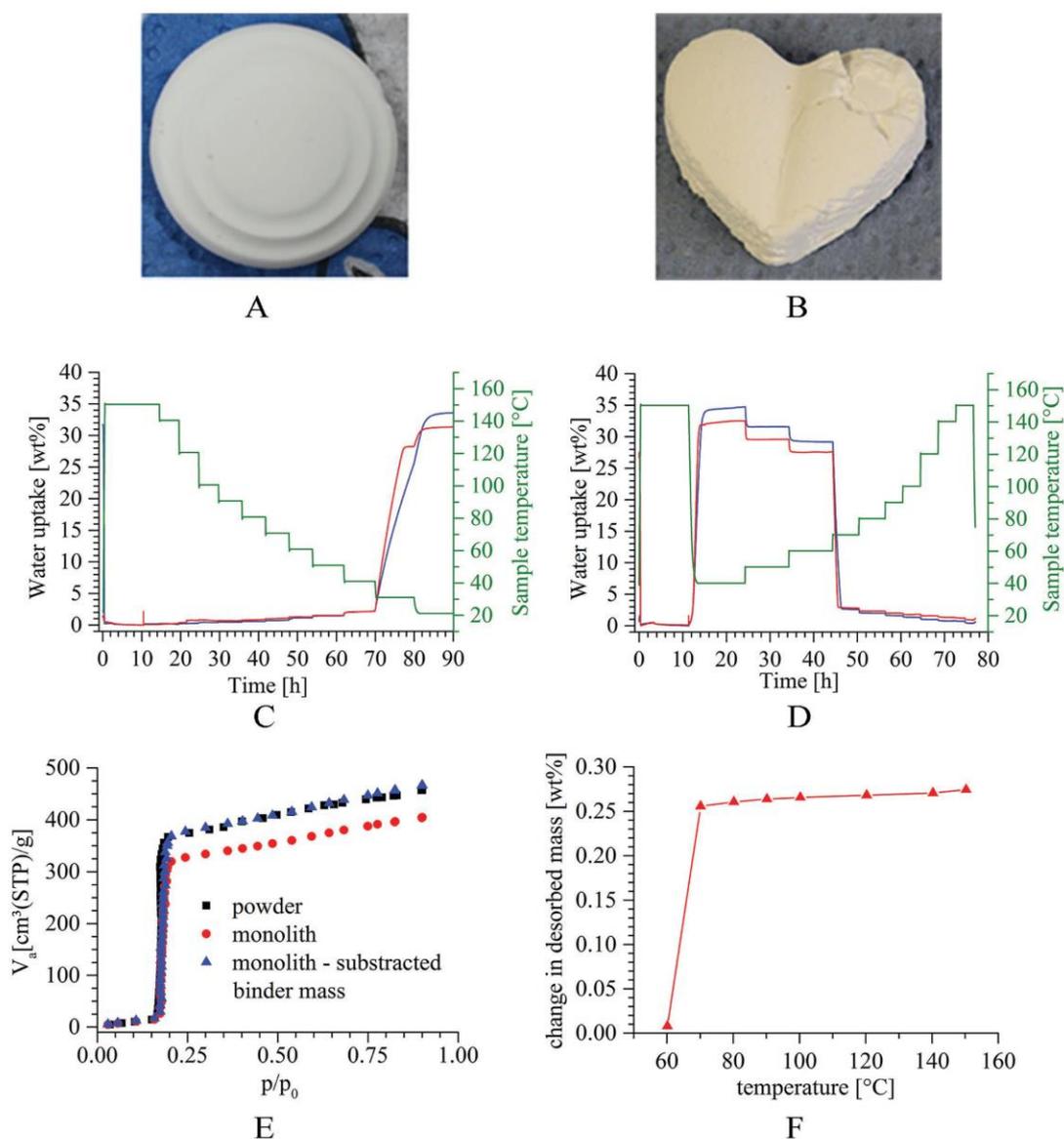


Figure 1. A) Round and B) heart shaped monolith of CAU-10-H/binder composite. C) Adsorption measurement (16.6% rh) and D) desorption measurement (76.2% rh) of CAU-10-H powder (blue) and CAU-10-H monolith (red). E) Water sorption isotherms of CAU-10-H powder, ground CAU-10-H monolith and with subtracted binder mass. F) The change in the desorbed mass of the MOF/binder composite for operation condition $T_{low} = 10\text{ °C}$, $T_{middle} = 35\text{ °C}$ for different temperatures T_{high} calculated from (C) and (D).

to a steep increase of the mass of the coated HX (Figure 2F). The results of these measurements are given in **Table 1**. 90% of final loading is accomplished after 483 and 430 s for the two temperature sets (100% at $t = 900$ s). One has to keep in mind that the adsorption times scale also with the amount of adsorbent coated on the HX.^[13] Taking the mass of adsorbed water (37.5 and 37.8 g, respectively) and the evaporation enthalpy of water (2441 kJ kg⁻¹)^[14] into account, the mean power flow ($d\bar{Q}/dt$) was determined as 189 and 215 W for scenario I and II, respectively. With the volume of the HX element ($V_{structure} = 0.94$ L) and the coated amount of CAU-10-H ($m_{Ads} = 157$ g, corresponding to 191 g of the composite), a volumetric

specific cooling power, $VSCP = 201$ and 229 W L^{-1} and a specific cooling power, $SCP = 1204$ and $1369\text{ W kg}_{Ads}^{-1}$ is obtained.

Only few results on full-scale HX using SAPOs and MOFs have been reported so far.^[5c,6,15] A quantitative comparison of these systems is hard to draw due to the differences in desorption and adsorption conditions as well as measurement methods. The most important parameters to take into account are the temperature levels $T_{high}/T_{middle}/T_{low}$, respectively the temperature difference $\Delta(T_{high} - T_{middle})$ and $\Delta(T_{middle} - T_{low})$. In terms of a high coefficient of performance and availability of heat sources, T_{high} should be preferably low ($T \leq 70\text{ °C}$).^[16] Therefore low $\Delta(T_{high} - T_{middle})$ leads to small impact of

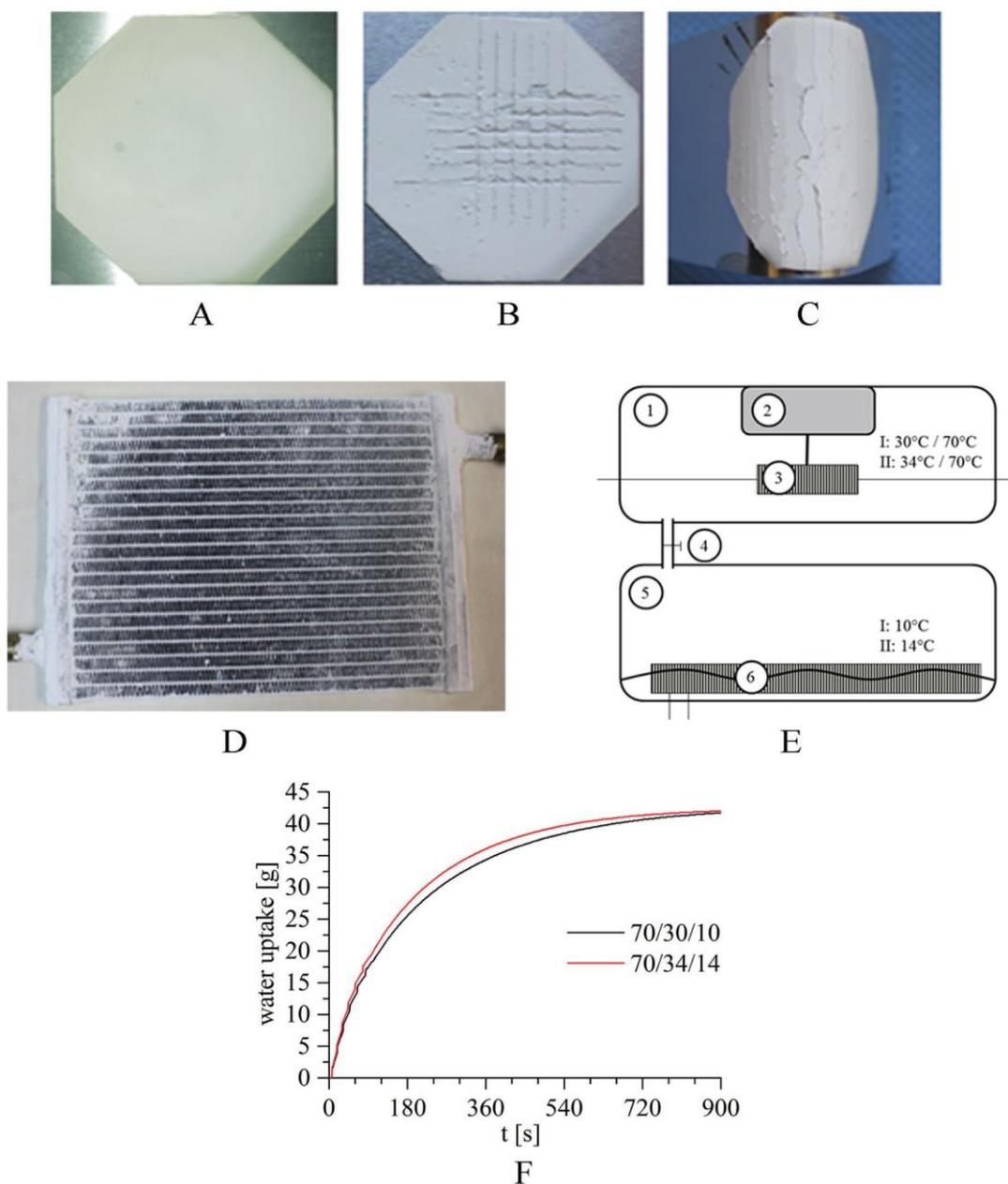


Figure 2. A) Aluminum sheets with CAU-10-H coatings tested B) in a cutting test (2×2 mm cross cuttings) and C) in a bending test (bend around 16 mm mandrel). D) Photograph of a coated HX. E) Schematic setup of measurement device with 1 adsorption chamber, 2 balance, 3 adsorber with hydraulic connections, 4 valve, 5 evaporator chamber, 6 evaporator in water with hydraulic connections. F) Overall water uptake of the coated HX.

sensible masses. $\Delta(T_{\text{middle}} - T_{\text{low}})$ should be comparable large to $\Delta(T_{\text{high}} - T_{\text{middle}})$ in order to allow the production of cold at higher back-cooling temperatures, thus allowing a broader temperature-range where materials can be used. While optimized prototype low temperature ADCs utilizing silica gels or salt loaded silica gels have SCPs between 78 and $230 \text{ W kg}_{\text{Ads}}^{-1}$,^[17] most recently reported ADCs containing TiAPSO,^[15] SAPO-34,^[5c,18] or MIL-53-FUM^[6] coated HXs exhibited mean powers, SCPs and VSCPs in the same value range as observed for CAU-10-H but at higher driving temperatures of $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (Table S5,

Supporting Information). As demonstrated here, the strength of CAU-10-H for the use in cooling applications are its low desorption temperature ($70 \text{ }^\circ\text{C}$) at large $\Delta(T_{\text{middle}} - T_{\text{low}})$ and small $\Delta(T_{\text{high}} - T_{\text{middle}})$ values. This leads to the possibility to lower the limit of usable waste heat for regeneration, which is yet mostly unused,^[19] from 90 to $70 \text{ }^\circ\text{C}$ for this type of ADCs while high back cooling temperatures (T_{middle}) of 30 and $34 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively are still possible.

In this work it was shown that CAU-10-H can be obtained under industrially suitable, green conditions at $\frac{1}{2}$ kg-scale

Table 1. Measurement details of CAU-10-H coated HX.

Value	Unit	Measurement I	Measurement II
Specific temperatures	[°C]	70/30/10	70/34/14
Adsorption segment	[%] of end loading	0–90	0–90
Adsorption time	[s]	483	430
Δm (H ₂ O)	[g]	37.5	37.8
Loading change Δx (90%)	[g g _{Ads} ⁻¹]	0.239	0.241
Adsorption speed	[g _{H₂O} kg _{Ads} ⁻¹ s ⁻¹]	0.5	0.6
Cooling power	[W]	189	215
Specific volumetric cooling power (VSCP)	[W L ⁻¹]	201	229
Specific cooling power (SCP)	[W kg _{Ads} ⁻¹]	1204	1369
Peak cooling power	[W]	3790	3900

in a water-based very robust synthesis using only commodity chemicals. Additionally, CAU-10-H coatings and monoliths were produced using a water-based binder. For these samples TG/DSC and mechanical stability measurements were carried out, demonstrating ideal suitability of CAU-10-H as active material and with the chosen binder (SilRes MP50E) as a composite for the use in low-temperature-driven ADCs. Finally a full scale HX was coated with CAU-10-H and characterized in detail. It has a good volumetric specific cooling power (I = 201 W L⁻¹; II = 229 W L⁻¹) and a fast adsorption speed (I = 0.5 g kg_{Ads}⁻¹ s⁻¹; II = 0.6 g kg_{Ads}⁻¹ s⁻¹), thus allowing high cycling frequencies. These properties, the facile large-scale synthesis of the MOF, and the previously shown stability of the material itself and the coatings as well as the monoliths demonstrates that CAU-10-H is an ideal material for use in ADCs and ready for application in commercial products.

Experimental Section

All chemicals, cleaning agents and binder are commercially available and were used without further purification. All starting materials are used as aqueous solutions.

Synthesis of CAU-10-H: The syntheses of CAU-10-H, patent pending, were carried out in a 10 L round bottom flask equipped with a heating mantle.^[20] 5.04 L *m*-Na₂BDC-solution (0.5 mol L⁻¹, 2.52 mol) were mixed with 420 mL ethanol. Subsequently, 1.89 L Al₂(SO₄)₃ (0.5 mol L⁻¹, 0.945 mol) and 1.26 L NaAlO₂ (0.5 mol L⁻¹, 0.63 mol) were added under stirring (formation of a white precipitate) and the reaction mixture was heated under reflux for 10 h (solid content 107.3 g L⁻¹). After hot filtration the reaction product was washed with 30 L of water. For purification the powder was subsequently redispersed by stirring in 5 L water, heated to reflux for 1 h, filtered off hot, and washed again. After drying for 12 h at 100 °C a white powder (≈500 g, ≈93% yield, based on the amount of linker) was obtained. The reaction was repeatedly carried out to obtain a total of almost 6 kg of dry CAU-10-H.

Coating of Aluminum Sheets with CAU-10-H: For the coating of aluminum sheets the coating slurry was prepared by dispersing 1.52 g CAU-10-H (residual water content 1.8 wt%) in 3.52 g deionized water by supersonic treatment (20 min, 45 kHz). The binder SilRes MP50E (486 mg) was added under continuous stirring. The pretreated aluminum sheets (see Supporting Information) were coated manually with a pipette using 2.8 g slurry on each plate. After 1 d of drying the coated sheets were heated to 50 °C in 1 h, held 2 h, heated to 105 °C in 3 h, held for 2 h, heated to 200 °C in 2 h and held at this temperature for 2 h. Aluminum sheets with ≈950 mg of coating with an approximate thickness of 550 μm were obtained.

Preparation of Monoliths of CAU-10-H: The monoliths were prepared by using the above mentioned slurry preparation procedure (5.03 g CAU-10-H (residual water content 1.8 wt%), 8.20 g deionized water and 1.51 g SilRes MP50E). A total mass of 6.6 g of the mixture was filled in a standard silicone form, dried for 2 d in air, and heated using the above mentioned heating procedure.

Coating of Full Scale Heat Exchanger (HX) with CAU-10-H: The HX has an overall weight (including fittings) of 514.19 g. The coating slurry for the HX was prepared using the above mentioned slurry preparation procedure (6120 g CAU-10-H (residual water content 19.5 wt%), 6503 g deionized water and 2160 g SilRes MP50E). The HX was dipcoated, and excess slurry was blown off using a 610 mm Eputec Airblade at a pressure of 4 bar. The coating was dried at 80 °C for 15 min. This process was repeated several times to achieve the desired

coating thickness. For the final drying and curing step the coated HX was dried at 80 °C, heated from 80 to 105 °C in 2 h, held at 105 °C for 16 h and then heated to 200 °C in 2 h and held at that temperature for 3 h. Excess coating at the collector was removed mechanically. The final weight of the dried, coated HX was 705.2 g which corresponds to 191 g composite.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

Financial support by the Fraunhofer-Zukunftstiftung under project HARVEST is gratefully acknowledged.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

adsorption-driven chillers, adsorptive coatings, green synthesis, metal–organic frameworks, water sorptions

Received: October 9, 2017

Revised: November 3, 2017

Published online: December 22, 2017

- [1] a) M. Isaac, D. P. van Vuuren, *Energy Policy* **2009**, *37*, 507; b) M. Sivak, *Energy Policy* **2009**, *37*, 1382.
 [2] a) K.-H. Kim, Z.-H. Shon, H. T. Nguyen, E.-C. Jeon, *Atmos. Environ.* **2011**, *45*, 1369; b) U. N. E. P., *Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer*, **1987**.
 [3] a) S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, P. Schossig, H.-M. Henning, *Energy Procedia* **2012**, *30*, 279; b) S. K. Henninger, F. P. Schmidt, H. M. Henning, *Appl. Therm. Eng.* **2010**, *30*, 1692; c) 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.
- [4] a) B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6092; b) H. O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2005**, *35*, 351.
- [5] a) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276; b) J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, D. Farrusseng, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5594; c) A. Freni, L. Bonaccorsi, L. Calabrese, A. Capri, A. Frazzica, A. Sapienza, *Appl. Therm. Eng.* **2015**, *82*, 1; d) S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 2625; e) S. Kaskel, *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks, Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim **2016**.
- [6] H. Kummer, F. Jeremias, A. Warlo, G. Fuldner, D. Fröhlich, C. Janiak, R. Gläser, S. K. Henninger, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 8393.
- [7] a) H. Reinsch, M. A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos, N. Stock, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 17; b) 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; c) D. Fröhlich, S. K. Henninger, C. Janiak, *Dalton T.* **2014**, *43*, 15300.
- [8] H. Reinsch, N. Stock, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *171*, 156.
- [9] a) M. F. de Lange, C. P. Ottevanger, M. Wiegman, T. J. H. Vlugt, J. Gascon, F. Kapteijn, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 281; b) M. F. de Lange, T. Zeng, T. J. H. Vlugt, J. Gascon, F. Kapteijn, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 5911.
- [10] H. Kummer, G. Fuldner, S. Henninger, *Appl. Therm. Eng.* **2015**, *85*.
- [11] P. B. Bendix, S. K. Henninger, H.-M. Henning, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 4942.
- [12] U. Wittstadt, G. Fuldner, O. Andersen, R. Herrmann, F. Schmidt, *Energies* **2015**, *8*, 8431.
- [13] a) B. Dawoud, *Appl. Therm. Eng.* **2013**, *50*, 1645; b) M. Tatlier, A. Erdem-enatalar, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *34*, 23.
- [14] J. S. Chickos, W. E. Acree Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2003**, *32*, 519.
- [15] P. Bendix, G. Fuldner, M. Möllers, H. Kummer, L. Schnabel, S. Henninger, H.-M. Henning, *Appl. Therm. Eng.* **2017**, *124*, 83.
- [16] a) H.-M. Henning, *Kühlen und Klimatisieren mit Wärme*, 2nd ed., Fraunhofer-IRB-Verlag, Stuttgart **2015**; b) J. J. Bonilla, J. M. Blanco, L. López, J. M. Sala, *Appl. Therm. Eng.* **1997**, *17*, 283; c) G. P. Panayiotou, G. Bianchi, G. Georgiou, L. Aresti, M. Argyrou, R. Agathokleous, K. M. Tsamos, S. A. Tassou, G. Florides, S. Kalogirou, P. Christodoulides, *Energy Procedia* **2017**, *123*, 335.
- [17] a) Y. I. Aristov, A. Sapienza, D. S. Ovoshchnikov, A. Freni, G. Restuccia, *Int. J. Refrig.* **2012**, *35*, 525; b) A. Sapienza, I. S. Glaznev, S. Santamaria, A. Freni, Y. I. Aristov, *Appl. Therm. Eng.* **2012**, *32*, 141; c) W. S. Chang, C. C. Wang, C. C. Shieh, *Appl. Therm. Eng.* **2009**, *29*, 2100.
- [18] a) S. Santamaria, A. Sapienza, A. Frazzica, A. Freni, I. S. Girknik, Y. I. Aristov, *Appl. Energy* **2014**, *134*, 11; b) A. Frazzica, G. Fuldner, A. Sapienza, A. Freni, L. Schnabel, *Appl. Therm. Eng.* **2014**, *73*, 1022.
- [19] I. Johnson, W. T. Choate, A. Davidson, *Waste heat Recovery: Technology and Opportunities in U.S. Industry*, BCS Inc., Laurel **2008**.
- [20] D. Fröhlich, A. Holz, S. Henninger, D. Lenzen, H. Reinsch, N. Stock, WO2017046417 A1, **2015**.

6.2 Green synthesis of a new metal-organic framework for high efficient water-based ultra-low temperature driven cooling

Das vorliegende Manuskript wurde in der vorliegenden Fassung in der Fachzeitschrift „Nature Communications“ im July 2018 veröffentlicht. Der Nachdruck erfolgt mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature Verlag und Nature Communications.

<https://www.nature.com/articles/s41467-019-10960-0>

In den nächsten Jahrzehnten wird der Energiebedarf für Kühlungsprozesse rasant ansteigen. Um dieses Problem anzugehen eignen sich vor allem wassersorptionsbasierte Adsorptionskältemaschinen, welche den Vorteil haben, dass sie mit Wärme angetrieben werden können. Diese Wärme kann durch Solarthermie zur Verfügung gestellt werden oder auf Abwärme anderer Prozesse basieren. Es müssen also keine fossilen Energieträgern eingesetzt werden. Dem Material, welches der Kern der Kältemaschine ist, kommt dabei eine besondere Bedeutung zu. Es werden sehr hohe Anforderungen an die Adsorbentien in punkto Sorptionseigenschaften und Zyklenstabilität gestellt.

Im Zuge der Suche nach neuen Materialien wurde ein neuer Aluminium-MOF, mit neuer anorganischer Baueinheit entdeckt und umfänglich charakterisiert. Die in einer potentiell skalierbaren „grünen“ Synthese hergestellte Verbindung mit der Zusammensetzung $([Al(OH)(C_6SO_4H_2)] \cdot x H_2O)$ und dem Namen CAU-23 fällt als nanokristallines Pulver an. Dies gestaltete die Kristallstrukturaufklärung schwierig. Daher erfolgte die Strukturlösung aus Einkristallelektronenbeugungsdaten eines 200 nm Kristalls welcher mit mit der CRED Methode an einem Transmissionselektronenmikroskop vermessen wurden. Anschließend wurde die Struktur der gasfreien Verbindung aus, an der Synchrotronquelle Diamond Light Source England gemessenen, Röntgenpulverdiffraktometriedaten verfeinert. Zusätzlich konnte aus Röntgenpulverbeugungsdaten, welche an einem Laborröntgendiffraktometer in einer Langzeitmessung erhalten wurden, die Struktur der wassergefüllten Verbindung verfeinert werden.

Um die exzellenten Wassersorptionseigenschaften näher zu untersuchen, wurde der Mechanismus der Wasseraufnahme in die Poren der Struktur von CAU-23 mit Hilfe einer GCMC-Berechnung simuliert. Außerdem wurde die Langzeitstabilität in einem anwendungsnahen Test nachgewiesen. Das Wassersorptionsverhalten wurde in Isothermen bei unterschiedlichen Temperaturen (25, 40, 60 °C) bestimmt und mit den gemessenen Daten die wichtigen Parameter für die Verwendung als Material in Adsorptionskältemaschinen berechnet. Es konnte gezeigt werden, dass CAU-23 das

ideale Material, für die Anwendung als Adsorbens in Adsorptionskältemaschinen bei niedrigen Antriebstemperaturen (60°C) ist.

ARTICLE

<https://doi.org/10.1038/s41467-019-10960-0>

OPEN

A metal-organic framework for efficient water-based ultra-low-temperature-driven cooling

Dirk Lenzen¹, Jingjing Zhao², Sebastian-Johannes Ernst^{3,5}, Mohammad Wahiduzzaman⁴, A. Ken Inge², Dominik Fröhlich³, Hongyi Xu², Hans-Jörg Bart⁵, Christoph Janiak⁶, Stefan Henninger³, Guillaume Maurin⁴, Xiaodong Zou² & Norbert Stock¹

Efficient use of energy for cooling applications is a very important and challenging field in science. Ultra-low temperature actuated ($T_{\text{driving}} < 80\text{ °C}$) adsorption-driven chillers (ADCs) with water as the cooling agent are one environmentally benign option. The nanoscale metal-organic framework [Al(OH)(C₆H₂O₄S)] denoted CAU-23 was discovered that possess favorable properties, including water adsorption capacity of 0.37 g_{H₂O}/g_{sorbent} around $p/p_0 = 0.3$ and cycling stability of at least 5000 cycles. Most importantly the material has a driving temperature down to 60 °C, which allows for the exploitation of yet mostly unused temperature sources and a more efficient use of energy. These exceptional properties are due to its unique crystal structure, which was unequivocally elucidated by single crystal electron diffraction. Monte Carlo simulations were performed to reveal the water adsorption mechanism at the atomic level. With its green synthesis, CAU-23 is an ideal material to realize ultra-low temperature driven ADC devices.

¹Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Max-Eyth-Str. 2, 24118 Kiel, Germany. ²Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, SE-106 91 Stockholm, Sweden. ³Department Heating and Cooling Technologies, Group Sorption Materials, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Heidenhofstrasse 2, 79110 Freiburg, Germany. ⁴Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université Montpellier, UMR 5253 CNRS ENSCM UM, 34095 Montpellier, France. ⁵TU Kaiserslautern, Chair of Separation Science and Technology, P.O. Box 3049, 67653 Kaiserslautern, Germany. ⁶Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany. Correspondence and requests for materials should be addressed to S.H. (email: stefan.henninger@ise.fraunhofer.de) or to G.M. (email: guillaume.maurin@univ-montp2.fr) or to X.Z. (email: xzou@mmk.su.se) or to N.S. (email: stock@ac.uni-kiel.de)

Cooling devices, such as air conditioning (AC) units, are expected to become one of the largest contributors to global energy consumption. According to the International Energy Agency the use of air conditioners and electric fans currently accounts for 10% of global energy consumption¹. The number of AC units is expected to triple over the next 30 years, particularly due to increased income in developing countries, many of which are located in tropical or subtropical regions of the world^{2–4}. These widely used devices mostly consist of compressors using partially hydrogenated chlorofluorocarbons. These materials are typically flammable, toxic, or harmful to the environment and facing a fade out process by international regulations^{5,6}.

To address the problem of hazardous, energy-intensive cooling devices, new energy efficient and green approaches must be developed. Although adsorption driven chillers have been used for over a century, they are reemerging as cutting edge devices. This revival is due to the development of new classes of efficient materials that use low driving temperatures, which were previously not achievable, and maintain high cooling output while employing only water as the working fluid^{7–9}.

Adsorption driven chillers (ADCs) function through the endothermic process of evaporation (Supplementary Fig. 1)^{10,11}. In these sealed devices, water, as the most common fluid, is stored at a heat exchanger in the liquid phase. The first (working) step consists of evaporation, which induces the cooling effect (desired cooling temperature). This is induced by the presence of a porous active material which adsorbs water vapor from a water reservoir. As adsorption is an exothermic process, this step generates heat which must be dissipated (heat rejection temperature). The adsorbent must subsequently be regenerated after it has been saturated. This is the crucial step regarding efficiency and it is performed by heating the active material to desorb water (driving temperature). It is the only step that consumes thermal energy in the cycle. The desorbed water is condensed at the heat exchanger again, where heat is generated and has to be dissipated (back cooling temperature). Heat rejection and back cooling is typically performed at the same temperature level as they are both cooled against the outside temperature. Using two or more of these devices working phase-shifted enables continuous cooling. The efficiency of this cycle depends highly on the amount of water that can be exchanged between the adsorption and the desorption stage. In order to achieve high-power density, short cycling times are mandatory which require extended cycling stability of the material.

Conventional adsorbents require either very high desorption temperatures (e.g., hydrophilic zeolites like NaA or 13X) or feature an unwanted linear isotherm shape (e.g., silica gel) that limits the exchangeable amount of water¹². In contrast, an S-shaped water adsorption isotherm can be seen as beneficial due to the fact, that the system is switched between the working and regeneration cycle by adjusting the temperature, which leads to a change of the relative pressure ($p_{\text{water}}/p_{\text{saturation}}$ or p/p_0). With smaller temperature differences between the adsorption and desorption step, the switching process becomes faster and more energy efficient since less energy is consumed to overcome the thermal capacities (adsorbent, binder, heat exchanger, piping...) while heating and cooling.

The choice for the optimal material in such applications depends on a number of variables, such as the desired cooling temperature, the possibility to reject the heat of adsorption, and condensation. In addition, to improve the efficiency of the adsorbent an increase of its uptake capacity and a decrease of the driving temperature are both targeted. A lower driving temperature has two major benefits. First, it allows the utilization of new heat sources (e.g. district heating, geothermal heating, data

centers) and second, the available energy is more efficiently exploited (Supplementary Note 1).

ADC systems can be categorized according to the needed driving temperature as high (>200 °C), medium (120–200 °C), low (80–120 °C) and ultra-low (<80 °C) temperature systems. Low and ultra-low temperature systems require the lowest driving energy, thus extending the range of usable energy source, and they can be realized, for example, by using metal-exchanged aluminum phosphates such as SAPO-34 (~90 °C)^{13,14} or metal-organic frameworks (MOFs)^{15–34}. The water sorption properties of the latter family of adsorbent are attractive for this application, however as one of the many prerequisites for a long term use under real conditions high stability is mandatory but only a few suitable MOFs have been reported. Especially some aluminum containing compounds such as MIL-160 (90 °C)^{24,25}, CAU-10-BDC (70 °C)^{26,27} and Al-fum (90 °C)^{28,33,34} have been tested for their applicability in ADC systems. A driving temperature of 65–70 °C has been the lower limit for such materials until now, which was realized by CAU-10-BDC and MIP-200^{16,26}. The driving temperature of a MOF can be tuned by variation of the linker molecule, which has been demonstrated using a series of CAU-10 type structures ([Al(O₂C-R-CO₂)(OH)]; R = aryl or heterocycle). The replacement of isophthalate by the more hydrophilic furandicarboxylate ions led to the CAU-10 type compound known as MIL-160, which exhibits a steep water uptake at a lower relative humidity value ($p/p_0 = 0.08$, 25 °C) and consequently requires a higher driving temperature. Damasceno Borges et al. predicted that the thiophene dicarboxylate (TDC²⁻) analog of CAU-10 should be more hydrophobic and thus it is expected to be applicable at lower driving temperatures compared with CAU-10-BDC³⁵. Even if these differences are rather small (+0.02 p/p_0), every step towards reducing the driving temperature, which is accomplished by shifting the uptake to higher p/p_0 values, can potentially lead to an enormous amount of additional heat sources that can be used in ADC applications³⁶. Following this concept we discovered a highly stable Al-MOF using H₂TDC as the linker. The material was successfully obtained under green, potentially scalable synthesis conditions with high yield and water as the sole solvent. Our results emphasize its outstanding ADC properties at very low driving temperatures.

Results

Green synthesis and structure determination. The green, high-yield synthesis of the compound, [Al(C₆H₂O₄S)(OH)] · xH₂O named CAU-23, was achieved by a reaction between AlCl₃ and NaAlO₂ as the metal sources, and sodium thiophenedicarboxylate (Na₂TDC) as the linker source. Upon mixing, a white X-ray amorphous precipitate is formed which subsequently crystallizes under reflux conditions at ambient pressure. Thus 4.30 g H₂TDC (25 mmol) was mixed with 2.0 g (50 mmol) sodium hydroxide in 100 mL distilled water until a clear solution of Na₂TDC was obtained. After adding 18.75 mL of aqueous aluminum chloride solution (1 mol/L, 18.75 mmol), and 12.5 mL of aqueous sodium aluminate solution (0.5 mol/L, 6.25 mmol), the slurry was stirred under reflux conditions for 6 h, and then filtered off and dried at 100 °C for 4 h. Only an aqueous sodium chloride solution is formed as the other reaction product. After an additional washing step with 200 mL water under stirring and reflux, filtration and drying, 4.5 g of a white powder was obtained (84% yield based on H₂TDC). Thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, elemental analysis, and nitrogen sorption measurements are in good agreement with the expected values for the ideal composition (Supplementary Figs. 2–4, Supplementary Table 2). Temperature-dependent powder X-ray diffraction measurements and

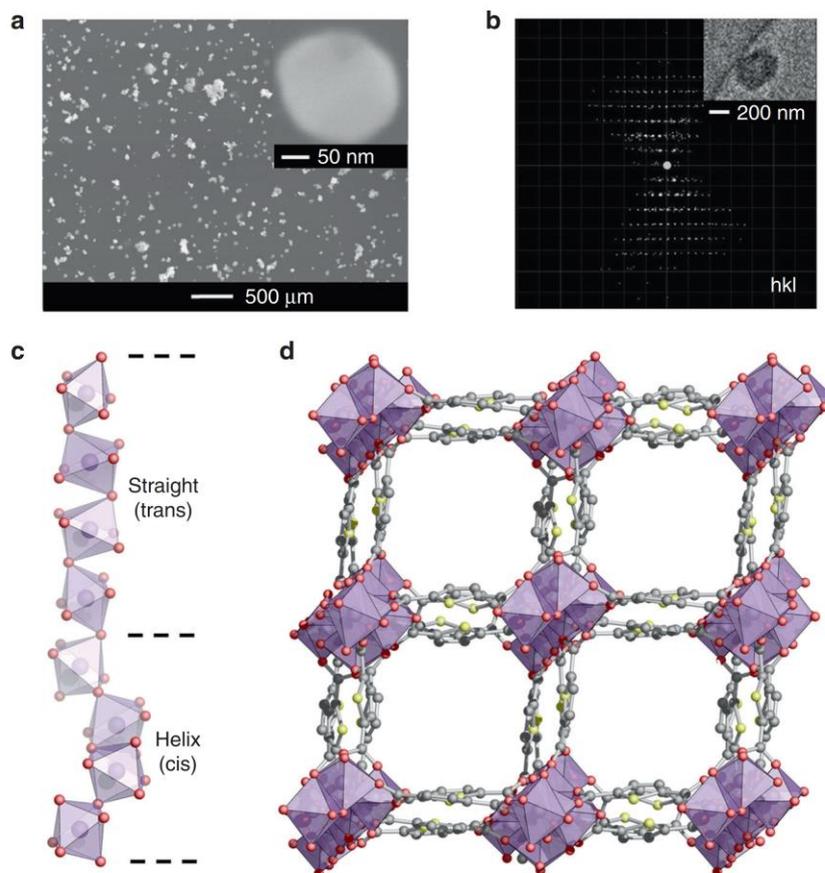


Fig. 1 Determination and details of the crystal structure of CAU-23. **a** SEM image of CAU-23. **b** Reconstructed 3D reciprocal lattice from cRED data of a nano-sized single-crystal (inset) of CAU-23. **c** The repetition of cis and trans corner-sharing AlO_6 polyhedra forming the inorganic building unit of CAU-23. **d** The full structure of CAU-23 projected along $[010]$; water molecules are omitted for clarity

thermogravimetric analysis demonstrate thermal stability of CAU-23 in air up to 400°C (Supplementary Fig. 5).

Acquisition of single crystal X-ray diffraction data of adequate quality for structure determination was not possible due to the nano-scale particle size of only 200 nm determined by scanning electron microscopy (SEM, Fig. 1a). The large unit cell, peak overlapping and the complicated structure also prevented structure determination from powder X-ray diffraction data.

On the other hand, 3D single crystal electron diffraction can be obtained from powder samples and used for determination of unknown structures³⁷. Therefore, we performed continuous rotation electron diffraction (cRED, Fig. 1b) for structure determination of CAU-23. The data collection was challenging because of the small crystal sizes ($200 \times 200 \times 100 \text{ nm}^3$) and weakly scattering elements in CAU-23. To push the size limit of MOF crystals and reduce electron beam damage, we applied low-dose illumination and fast data acquisition to collect cRED data using a Timepix hybrid electron detector with high sensitivity, low background, and fast readout time³⁸. Each high resolution (1.13 \AA) cRED dataset was collected in ca 3 min, from which the unit cell parameters and space group were determined. The structure was solved and refined from the cRED data with the resolution of 1.13 \AA , and all framework atoms were located with high precision and reasonable agreement values (Supplementary Fig. 6b, Supplementary Table 3). It is to the best of our knowledge among the smallest ever used MOF crystals applying TEM electron diffraction for structure solution and refinement. Although the cRED data were clearly sufficient for determining

the framework structure, it was not possible to locate water molecules in the pores. Therefore, structure refinement was successfully performed against PXRD data for a dry and a wet sample using the model from cRED as the starting model (Supplementary Figs. 7–8, Supplementary Table 4).

Both forms of CAU-23 crystallize in a non-centrosymmetric space group forming a chiral structure (Fig. 1c, d). The rod-shaped inorganic building unit is formed by alternating units of four consecutive *trans* and *cis* corner-sharing AlO_6 polyhedra, each, which correspond to straight and helical sections, respectively, in the Al–O chain. Interestingly, these sections resemble a combination of the inorganic building units observed in MIL-53 (only *trans*) and CAU-10 (only *cis*) (Supplementary Fig. 10). Square channels are formed through the interconnection by TDC^{2-} ions and propagate along the *b*-axis, with a side length of 7.6 \AA . A detailed topological description is provided in the Supplementary Note 2. The MOF exhibits permanent porosity and N_2 sorption measurements resulted in a BET area of $1250 \text{ m}^2/\text{g}$, which corresponds well to the theoretical accessible surface area of $1330 \text{ m}^2/\text{g}$.

Water sorption behavior. Preliminary water stability tests at room and elevated temperatures did not show any degradation of the crystallinity. Hence detailed water adsorption studies were carried out. The water sorption isotherms of CAU-23 were recorded at three different temperatures (Fig. 2a). The measurements show an S-shaped isotherm without hysteresis with a steep

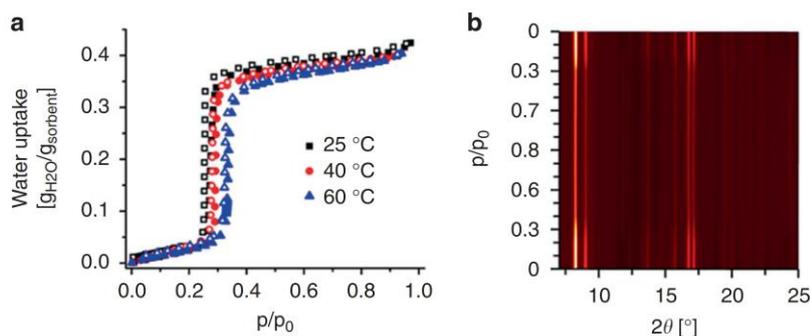


Fig. 2 Water sorption properties of CAU-23. **a** Water sorption isotherms recorded at three different temperatures (filled symbols = adsorption; empty symbols = desorption). **b** PXRD patterns of CAU-23 at different relative water pressure values

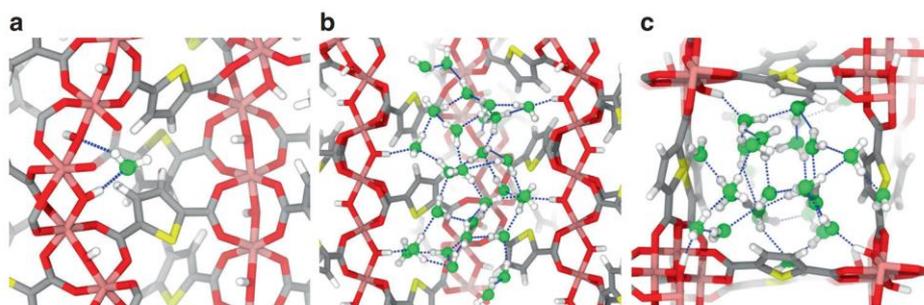


Fig. 3 Preferential arrangement of the adsorbed water molecules within the channel of CAU-23. **a** The very first adsorbed water molecule interacting with two adjacent μ -OH sites forming strong hydrogen bonds. **b** Aggregation of hydrogen-bonded water molecules within the channel of CAU-23 plotted along the cross-section of the channel. **c** Top view of the water loaded channel

uptake of $0.375 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{sorbent}}$ up to $p/p_0 = 0.33$ at 25°C . With increasing temperature the sharp uptake shifts to higher relative pressure and the uptake capacity is lowered, which is expected for microporous compounds ($0.351 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{sorbent}}$ at $p/p_0 = 0.29$ and 40°C ; $0.331 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{sorbent}}$ and $p/p_0 = 0.33$ at 60°C).

PXRD measurements carried out on CAU-23 to investigate the influence of relative humidity at 25°C show only minor shifts in peak positions and only changes in the relative intensities due to pore filling and evacuation (Fig. 2b).

A detailed discussion on the crystal structure–water sorption property relationship in Al-MOFs is presented in Supplementary Note 4. Overall, both the linker, i.e., size, geometry, and hydrophilicity, and the exact structure of rod-like IBUs determine the properties of the Al-MOF. A future design of better MOFs for ADC applications seems hard to accomplish and hence exploratory investigations such as the one presented here will still be necessary.

To establish a deeper understanding of the water uptake mechanism the water adsorption isotherm of CAU-23 was simulated using force-field-based grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations at 25°C .

The experimental adsorption isotherm is relatively well reproduced, particularly the steep increase in the water uptake at p/p_0 in the range of 0.20–0.30 (Supplementary Fig. 13). Furthermore, we explored the adsorption mechanism at the microscopic level. The adsorption of water occurs initially between two hydroxyl groups (μ -OH) of the inorganic building unit (Fig. 3a). On analyzing the radial distribution functions (RDFs) of the corresponding intermolecular pairs (Supplementary Fig. 14), we also found that the adsorbed water molecules (O_w) interact more strongly with μ -OH sites than with other adsorbed water molecules (O_w) as substantiated by (i) a shorter mean $\text{O}_{\mu\text{-OH}}\cdots\text{O}_w$ distance of 2.72 \AA vs. $\text{O}_w\cdots\text{O}_w$ distance

of 2.83 \AA , and (ii) a shorter mean $\text{H}_{\mu\text{-OH}}\cdots\text{O}_w$ distance of 1.75 \AA vs. $\text{O}_w\cdots\text{H}_w$ distance of 1.88 \AA . In addition, the relatively higher intensity of the $\text{H}_{\mu\text{-OH}}\cdots\text{O}_w$ over the $\text{O}_{\mu\text{-OH}}\cdots\text{H}_w$ RDF plots (Supplementary Fig. 14) further suggests that μ -OH groups favorably act as H-donors while forming hydrogen bonds. A detailed statistical breakdown on the occurrences of different hydrogen bond configurations (Supplementary Figs. 15–16) supports that the $\text{H}_{\mu\text{-OH}}\cdots\text{O}_w$ configuration is the driving force that initiates the adsorption process in CAU-23. The population of adsorbed water molecules continues to rise until corresponding to a monotonic increment of the water molecules in the region nearby the μ -OH sites (Supplementary Fig. 17). Upon covering these primary hydrophilic sites, there is a sudden increase in the water content above $p/p_0 \approx 0.30$ and the water molecules tend to occupy the 1D square-shaped channels. The entire pore system of CAU-23 is almost completely filled at a relative pressure of $p/p_0 \approx 0.35$. This pore filling mechanism is characterized by the aggregation of water molecules interacting with each other through strong hydrogen bonds as evidenced in Fig. 3b, c. To this end, the fraction of the hydrogen bonds formed among the adsorbed water molecules to the total number of hydrogen bonds drastically increases from $\sim 20\%$ to $\sim 90\%$ as the relative pressure (p/p_0) increased from 0.20 to 0.35, respectively (Supplementary Fig. 15). The average number of hydrogen bond connections associated with a single water molecule is ~ 3.65 —a number very close to the one of bulk water and it is also consistent with our previous findings in other MOFs and related materials^{19,22,39–41}.

Stability tests of CAU-23 at working conditions. To confirm the promising properties of CAU-23 in ADC applications, long-term cycling tests were carried out in order to prove the required high stability at working conditions. Hence, CAU-23 was subjected to

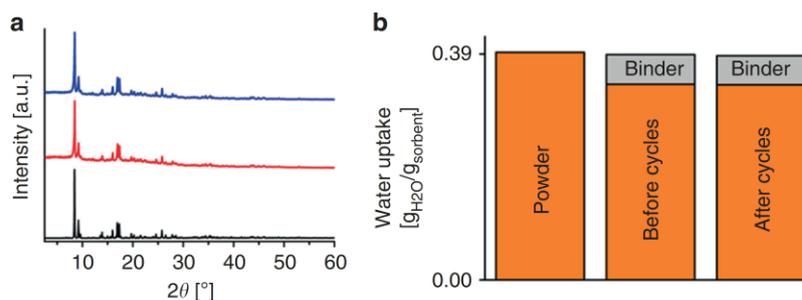


Fig. 4 Proof of integrity of coated CAU-23 before and after 5000 cycle stability measurement. **a** PXRD patterns of CAU-23 before (red) and after 5000 sorption cycles (blue). A calculated pattern (black) based on the crystal structure is also provided. **b** Gravimetric determination of the water uptake capacity of CAU-23 coatings before and after the 5000 cycle stability measurement in comparison with the value of the pure nanoscale powder

an extended test of 5000 water sorption cycles⁴². An aluminum sheet was coated with the nanocrystalline powder and the sample was cycled between 20 and 120 °C in a saturated water atmosphere to promote fast adsorption and desorption (see method section for details). Cycling stability was confirmed by PXRD and water adsorption capacity measurements through a comparison of the original coated sample and the sample after the tests (Fig. 4a, b, Supplementary Fig. 19, Supplementary Tables 8–9). Le Bail fits of the PXRD data demonstrate persistent crystallinity of the compound. The water uptake capacities are very consistent and within the error limit of the measurement. Uptakes of 0.393, 0.389, and 0.387 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{sorbent}}$ were recorded for the pure nanoscale powder and the coating before and after testing, respectively, while taking the amount of binder into account. The volumetric uptake capacity of a MOF/binder (83.3/16.7 wt%) composite was determined to be 0.14 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{cm}^3$ composite (composite density 0.46 g/cm^3 , Supplementary Table 10). It should be kept in mind that although MOFs are intensively discussed for water adsorption applications, such long-term stability studies involving a few thousand cycles have rarely been reported^{27,33}. Thus the water adsorption properties of CAU-23 in combination with its high stability prompted us to determine its performance at low and ultra-low driving temperatures.

ADC calculations for CAU-23. The various temperatures within the ADC unit, i.e., the desired cooling, back cooling/heat rejection, and driving temperatures, define the working conditions of the ADC setup. The efficiency of ADCs strongly depends on these temperatures, and so an understanding of the properties of the compound with respect to the set of temperatures is required. The heat of adsorption of the water molecules was first determined from the adsorption isotherms collected at several temperatures (Supplementary Fig. 20). The resulting moderate value of -48.2 kJ/mol strongly suggests that the water desorption should be easily achieved at relatively low driving temperatures since it is only slightly higher than the evaporation enthalpy of water 44.19 kJ/mol (Supplementary Fig. 21)⁴³. In addition, the loading of the compound during adsorption (Fig. 5a) and desorption cycles (Fig. 5b) was further calculated from the sorption isotherms. To identify suitable temperature boundaries ($T_{\text{driving}}/T_{\text{condenser/heat rejection}}/T_{\text{evaporator}}$) where the use of the full sorption capacity of CAU-23 of >0.35 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{sorbent}}$ is possible, the temperatures that lead to a complete adsorption in the adsorption step (Fig. 5a, dark red area) and a complete desorption in the desorption step (Fig. 5b, dark blue area) must be chosen. A selection of possible temperature boundaries with a driving temperature of 60 and 55 °C is given in the Supplementary Fig. 22. These results demonstrate that at low desired cooling temperatures above 7 °C the full loading capacity (>0.35 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{sorbent}}$) can be used but with the drawback of a low heat rejection temperature below 30 °C. With

higher heat rejection temperatures above 30 °C, cooling temperatures of 10 °C can still be obtained, which is low enough, for example, to run a domestic cooling system. The greatest advantage of this particular compound is its desorption behavior. At 60 °C, or even lower if back cooling temperatures are below 30 °C, the material can be emptied completely and reset to the initial state. So with a temperature set of e.g., 60/30/10 °C (driving temperatures /back cooling or heat rejection/ desired cooling) the full loading capacity can be used.

To compare the efficiency, a material related coefficient of performance for cooling (COP) was calculated (see Methods) according to the methodology by de Lange et al. and Ernst et al.^{8,44} for CAU-23 and selected materials (MIP-200, CAU-10-H, the Al-fum and MIL-160)^{16,24,26,28} that have been proposed in the past as outperforming conventional adsorbents (Fig. 5c, Supplementary Fig. 23). The Zr-MOF MOF-801, also known as Zr-fum⁴⁵, is not discussed in this study since its long term cycling stability has not been demonstrated yet^{22,23,31}.

Even at the temperature boundaries of 30 °C for back cooling and 10 °C for desired cold, CAU-23 outperforms other best-in-class adsorbents not only in terms of its very high COP of 0.8 but, more importantly, by maintaining this high COP even at very low-desorption temperatures of nearly 50 °C. Only Al-fum shows similar theoretical COP values but its water sorption isotherm deviates distinctly from the optimal S-shape form and exhibits a significant hysteresis, which will lower the efficiency in devices (Fig. 5d). This makes CAU-23, to the best of our knowledge, the material with the lowest reported driving temperature (<60 °C) combining high capacity (0.37 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{sorbent}}$) and proven long-term stability (>5000 cycles). The low driving temperature allows the utilization of heat sources that are currently not used and simultaneously the available energy is more efficiently used leading to an outstanding efficiency. The next step, the design, construction, and testing of a suitable prototype giving meaningful conclusions at the technology level is by far more complex. So far the proof of concept of this technology was validated in the laboratory by some of the authors^{26,28}. Based on the previous studies, a good correlation between lab-based calculations of performance and the experimental performance of the coated heat exchanger (the heart of an ADC) was found (for details see SI).

CAU-23 has been demonstrated to be an ideal material for ultra-low temperature adsorption driven chillers. It allows to lower the required driving temperatures of such devices to 60 °C, while possessing high uptake capacities of 0.37 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{sorbent}}$ and providing a low cooling temperature of 10 °C. The most significant advantage of CAU-23 is that the driving temperatures of 60–70 °C can be easily achieved without any loss of performance, paving the way for more efficient use of waste heat or solar heat. CAU-23 outperforms all other microporous

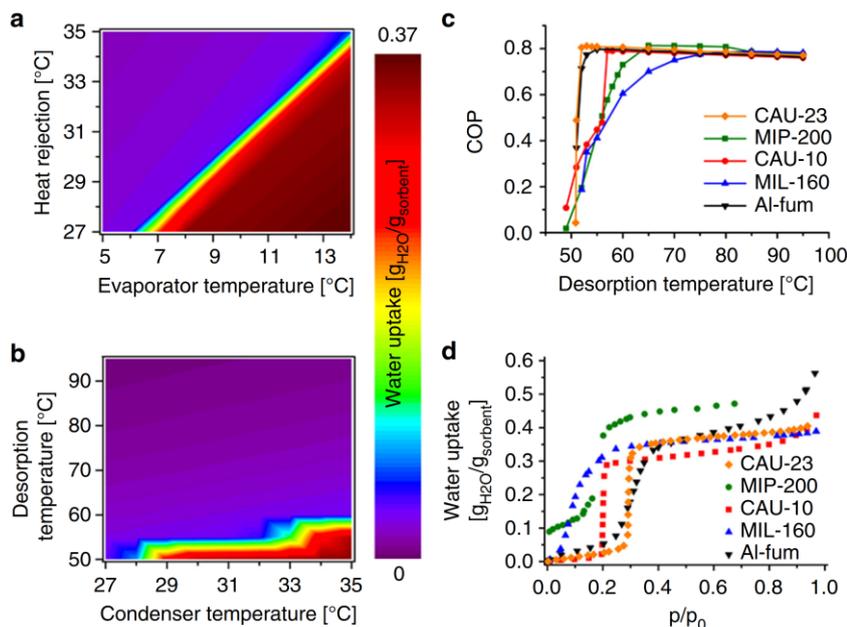


Fig. 5 Calculation of adsorption driven chiller temperature boundaries for CAU-23 and coefficient of performance values for cooling in comparison with selected state of the art materials. Calculated loading of CAU-23 for different temperatures used in an ADC setup for adsorption **a**, and desorption **b**, cycles. **c** Calculation of the COP values for different driving temperatures (assumed desired cooling of 10 °C and back cooling temperature of 30 °C). **d** Water adsorption curves at 40 °C of selected compounds

materials considered so far for ADC applications, in terms of having a low driving temperature while exhibiting high-water uptake capacity, outstanding coefficient of performance values at low driving temperature and proven excellent stability. The green synthesis, which can potentially be scaled up easily, opens viable perspectives towards applications at the industrial-level.

Methods

Standard measurements. Elemental analysis was carried out on an Elementar vario Micro cube (CHNS). Thermogravimetric measurements were recorded in air on a Linseis STA PT 1600 (heating rate = 4 K min^{-1} , gas flow = 20 mL/min). Infrared spectra were recorded on a Bruker Alpha-P IR spectrometer (drying of the sample was carried out at 100 °C for 16 h). Scanning electron microscopy micrographs were collected using a JEOL JSM-7000F, equipped with an Everhart-Thornley detector. Temperature dependent powder X-ray diffraction (T-PXRD) patterns were recorded on a Stoe Stadi P Combi diffractometer in transmission geometry equipped with $\text{Mo-K}\alpha_1$ radiation, a curved germanium monochromator and a linear MYTHEN detector with an aperture angle of 17° and a furnace. Nitrogen sorption experiments were carried out on a BEL Japan Inc. Belsorpmax at 77 K. The sample was activated at 150 °C for 16 h under reduced pressure (<0.1 mbar).

Single crystal electron diffraction using cRED. The sample of CAU-23 was crushed in a mortar and dispersed in ethanol. A few drops of hydrochloric acid (0.1 mol/L) were added to break the agglomeration of the CAU-23 nanocrystals. The suspension was then treated by ultrasonication for about 30 s. Three droplets from the suspension were applied on a lacey carbon TEM grid (Okenshoji Co., Ltd, Tokyo, Japan). cRED data were collected on a 200 kV JEOL JEM-2100 LaB₆ TEM at room temperature. The rotation speed of the goniometer, exposure time, spot size, and camera length were 0.45°/s, 1 s, 2, 40 cm, respectively. Video frames of electron diffraction patterns were recorded by a high-speed hybrid electron camera (Timepix QTPX-262). The total rotation angle of each data set ranged between 70 to 90° and the total collection time was between 2.5 and 3.5 min.

cRED data processing and structure determination. cRED data were first processed by using REDp^{46,47} for initial determination of unit cell and space group. For structure solution, cRED data were then processed by Dials⁴⁸, where the instrumental parameters (rotation axis, beam position, and beam direction), unit cell, orientation matrix, and intensity profiles were refined and the intensities were integrated. Four data sets were merged together by XSCALE in XDS^{49,50} and used for structure solution and refinement by SHELX. Isotropic structure refinement was performed against the cRED data without adding any restraints. The crystallographic data of CAU-23 are given in Supplementary Table 2.

High resolution powder X-ray diffraction measurements. The high resolution powder X-ray diffraction data were recorded at beamline I11 at Diamond Light Source Didcot, UK⁵¹. A 0.5 mm capillary was filled, evacuated and heated to 100 °C for 2 h and then sealed. The measurements were performed on a setup consisting of 9 Dectris[®] Mythen 2 detectors with an overall opening angle of 90° 2 θ at room temperature.

Rietveld refinement. Rietveld refinement was subsequently performed by TOPAS 6 against synchrotron PXRD data⁵². All atoms were refined with isotropic displacement parameters. The ligand was modeled using a Z-matrix to constrain some of the geometry. Aluminum–oxygen distances and oxygen–aluminum–oxygen angles were allowed to be refined with bond distance and angle restraints. The positions of water molecules in the pores were established by simulated annealing using antibump restraints, followed by refinement with restraints. Hydrogen atoms were excluded in the Rietveld refinement.

Water sorption experiments. The water adsorption was studied by measuring isotherms at 25, 40, and 60 °C with a Quantachrome VStar. Prior to the measurements the MOF was outgassed at 120 °C under vacuum in a MasterPrep[®] Degasser.

Computational methods. The CAU-23 crystal structure was further geometry optimized—keeping the lattice parameters constant—by applying a tighter convergence criteria for atomic displacements (<2 · 10⁻⁵ bohr), maximum forces acting on individual atoms (2 · 10⁻⁵ hartree/bohr), and also for SCF energies (10⁻⁸). These DFT calculations were performed using the general gradient approximation (GGA) to the exchange–correlation functional according to Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)⁵³ in a combination of Grimme’s DFT–D3 semi-empirical dispersion corrections^{54,55}. Triple- ζ plus valence polarized Gaussian-type basis sets (TZVP-MOLOPT) were considered for all atoms, except for the Al centers, where short ranged double- ζ plus valence polarization functions (DZVP-MOLOPT) were employed⁵⁶. The interaction between core electrons and valence shells of the atoms were described by the pseudopotentials derived by Goedecker, Teter, and Hutter (GTH)⁵⁷⁻⁵⁹. The auxiliary plane wave basis sets were truncated at 400 Ry. Single point energy calculations were performed to extract the atomic partial charges of CAU-23 applying the Restrained Electrostatic Potential (RESP) fitting strategy for the periodic system as implemented in the CP2K code (Supplementary Fig. 16 for atom types).

The DFT geometry optimized model of CAU-23 was further employed in Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) calculations to determine the water adsorption properties of the MOF at 25 °C using the Complex Adsorption and Diffusion Simulation Suite (CADSS) code⁶⁰. We considered a simulation box of 18 conventional unit cells (3 × 2 × 3) of CAU-23 maintaining atoms at their initial positions.

The water molecules were described by the TIP4P/2005 potential model corresponding to a microscopic representation of four Lennard–Jones (LJ) sites (Supplementary Table 4)⁶¹. This potential model was demonstrated to lead to a good agreement between the experimental and simulated adsorption isotherms for a series of MOFs^{15,16,26,28}, especially at very low pressure, which is where the adsorption domain is most affected by the choice of the potential model. The interactions between the guest water molecules and the MOF structure were described by a combination of site-to-site LJ contributions and Coulombic terms. A mixed set of the universal force field (UFF)⁶² and DREIDING force field⁶³ parameters were adopted to describe the LJ parameters for the atoms in the inorganic and organic part of the framework, respectively (Supplementary Table 5). However, following the treatment adopted in other well-known force fields^{64,65}, the hydrogen atoms of the μ -OH moieties and organic linkers, as well as Al and S atoms are allowed to interact with the adsorbate water molecules via the coulombic potential only as justified in previous studies on similar Al-based MOF topologies^{25,35}. Short-range dispersion forces were truncated at a cutoff radius of 12 Å while the interactions between unlike force field centers were treated by means of the Lorentz–Berthelot combination rule. The long-range electrostatic interactions were handled using the Ewald summation technique. For each point in the adsorption isotherm, a typical $2 \cdot 10^8$ MC steps for equilibration and $3 \cdot 10^8$ MC steps have been used for production runs. The adsorption enthalpy at low coverage (ΔH) was calculated through the configurational-bias Monte Carlo simulations performed in the NVT ensemble using the revised Widom’s test particle insertion method⁶⁶. In addition, in order to gain insight into the configurational distributions of the adsorbed species in CAU-23, some additional data were calculated at different pressure including the hydrogen bond networks and the radial distribution functions (RDF) of the intermolecular atomic pairs of the guests and the host. The detection of hydrogen bonds has been conducted by assuming the following criteria: (i) distance between donor and acceptor oxygen centers (D–A) is shorter than 3.5 Å, and (ii) the corresponding D–H–A angle—formed by the intramolecular O–H vector of the donor molecule, and the intermolecular H–O vector of donor and acceptor molecules—is greater than 120°.

Cycling stability test. Advanced long-term hydrothermal stability to 5000 full cycles was tested within a custom-made cycle apparatus as described elsewhere⁴². The sample was alternately tempered at 120 °C and 20 °C, respectively, under a pure water vapor atmosphere. Prior to and after the cycle experiment, the sample was subjected to a PXRD measurement to identify possible degradation of the framework. For the 5000 cycle experiment, the MOF was coated on a 50×50 mm aluminum sheet using a coating recipe described elsewhere (binder mass = 15 wt%)⁶⁷.

Powder X-ray diffraction (PXRD) analysis was performed on a Bruker D8 Advance with DaVinci™ design, using Cu-K α radiation from a Cu anode tube at 40 kV/40 mA with a Ni filter in Bragg–Brentano geometry. An MRI TC-humidity chamber, coupled to a humidified nitrogen flow generated by an Ansyco® humidifier, was used for controlled humidity PXRD experiments.

Calculations of water sorption properties for ADC applications. To assess the potential of CAU-23 in adsorption heat transformation, the measured water adsorption data were fitted using a weighted-dual site Langmuir approach (wDSL)^{67,68}.

$$X(p, T) = X_L(1 - w(p, T)) + X_U(p, T)w(p, T) \quad (1)$$

$$X_L(p, T) = X_{L,\infty} \frac{b_L p}{1 + b_L p} \quad (2)$$

$$X_U(p, T) = X_{U,\infty} \frac{b_U p}{1 + b_U p} + b_H p \quad (3)$$

$$b_\alpha = b_{\alpha,\infty} \exp\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right), \alpha = L, U, H \quad (4)$$

$$w(p, T) = \left(\frac{\exp\left(\frac{\ln(p) - \ln(p_{\text{step}}(T))}{\sigma(T)}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\ln(p) - \ln(p_{\text{step}}(T))}{\sigma(T)}\right)} \right)^y \quad (5)$$

$$\sigma(T) = \chi_1 \exp\left(\chi_2 \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (6)$$

$$p_{\text{step}}(T) = p_{\text{step},0} \exp\left(\frac{-H_{\text{step}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (7)$$

The water uptake at a certain pressure and temperature $X(p, T)$ is calculated from two Langmuir-terms (X_L and X_U), representing the adsorption before and after the step in the uptake. $w(p, T)$ is a weighting function that depends on the pressure p , the temperature T and the pressure p_{step} at which the uptake step occurs. Further symbols X_{∞} , b_α , E_α and $X_{L,2}$ represent fit parameters^{68,69}.

This model was then used for the calculation of uptake capacity as a function of the temperatures applied for adsorption, desorption, condensation and evaporation.

The heat of adsorption was calculated from measured adsorption isotherms, as well as from the thermodynamic fit using the van’t Hoff Eq.⁷⁰:

$$\frac{\Delta H_{\text{ads}}(X, T)}{RT^2} = - \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{X(p, T)} \quad (8)$$

COP calculation. The coefficient of performance (COP) for cooling can be defined as the ratio of evaporation enthalpy of the liquid phase and consumed heat for the desorption process:^{8,44}

$$\text{COP}_C = \frac{Q_{\text{evap}}}{Q_{\text{des}} + Q_{\text{IH}}} \quad (9)$$

Herein in the numerator the evaporation enthalpy of water is used (44.19 kJ/mol)⁴⁴. In the denominator the amounts of heat to apply for desorption (Q_{des}) and isosteric heating (Q_{IH}) of the adsorbent are summed up.

The amounts of heat can be calculated from energy balances:

$$dQ_{\text{IH}} = m_{\text{ads}} \cdot (c_{p,\text{ads}} + X_{\text{max}} c_{p,\text{fl}}) dT \quad (10)$$

$$dQ_{\text{des}} = m_{\text{ads}} \cdot (c_{p,\text{ads}} + X(p, T) c_{p,\text{fl}}) dT - m_{\text{ads}} q_{\text{st}}(T) dX \quad (11)$$

$$Q_{\text{evap}} = m_{\text{ads}} \cdot (\Delta h_{\text{vap}}(T_{\text{evap}}) - c_{p,\text{g}}(\bar{T} - T_{\text{evap}}))(X_{\text{max}} - X_{\text{min}}) \quad (12)$$

Herein m_{ads} refers to the adsorbent mass, $c_{p,\text{ads}}$, $c_{p,\text{fl}}$ and $c_{p,\text{g}}$ to the isobaric heat capacities of adsorbent, water and water vapor, \bar{T} to the arithmetic mean temperature during desorption.

$$\bar{T} = 0.5(T_{\text{des,max}} + T_{\text{des,min}}) \quad (13)$$

The uptake $X(p, T)$ is calculated from either the wDSL approach described within in the paper or using the approach of Dubinin–Astakhov, depending on which fits best.

Within the latter, briefly described, an adsorption potential $A(p, T)$ is defined:

$$A(p, T) = -RT \ln\left(\frac{p}{p_s(T)}\right) \quad (14)$$

Further, the water uptake is expressed as an adsorbed volume W of liquid water by dividing the mass specific uptake by the liquid density of the adsorptive:

$$W = \frac{X(p, T)}{\rho_L(T)} \quad (15)$$

The plot $W(A)$ is referred to as characteristic curve and can be described for the adsorption of water on many conventional adsorbents by a semi-empirical approach:

$$W(A) = W_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{A}{E_A}\right)^n\right) \quad (16)$$

Herein, W_0 , E_A , and n are parameters free to fit to experimental data. As proposed by for instance de Lange et al. $W(A)$ can be defined in sections⁸.

Within the Dubinin–Astakhov approach, the isosteric heat of adsorption q_{st} can be calculated as follows:

$$q_{\text{st}} = \Delta h_{\text{vap}}(T) + A(T) \quad (17)$$

Using the above described set of equations, the COP for cooling was calculated for a back cooling/ heat rejection temperature of 30 °C, and desired cold temperature of 10 °C and a variation of driving temperatures lower than 95 °C. As suggested by de Lange et al. and for the sake of comparability, the capacity of the adsorbent $c_{p,\text{ads}}$ was assumed to 1 kJ/kg⁸.

Data availability

The X-ray crystallographic data for CAU-23 have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), free for charge at <https://www.ccdc.cam.ac.uk> under deposition number CCDC 1878820. Further data that supports the findings of this study are available from the corresponding authors upon reasonable request.

Received: 16 April 2019 Accepted: 7 June 2019

Published online: 09 July 2019

References

- Dean, B., Dulac, J., Morgan, T., Remme, U. & Motherway, B. The future of cooling: opportunities for energy-efficient air conditioning. *Int. Energy Agency* (2018). <https://www.iea.org/futureofcooling/>.
- Sivak, M. Potential energy demand for cooling in the 50 largest metropolitan areas of the world. Implications for developing countries. *Energy Policy* **37**, 1382–1384 (2009).

3. Isaac, M. & van Vuuren, D. P. Modeling global residential sector energy demand for heating and air conditioning in the context of climate change. *Energy Policy* **37**, 507–521 (2009).
4. Ülge-Vorsatz, D., Cabeza, L. F., Serrano, S., Barreneche, C. & Petrichenko, K. Heating and cooling energy trends and drivers in buildings. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **41**, 85–98 (2015).
5. Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. Twelfth edition (2018). https://ozone.unep.org/sites/default/files/MP_handbook-english-2018.pdf.
6. Kim, K.-H., Shon, Z.-H., Nguyen, H. T. & Jeon, E.-C. A review of major chlorofluorocarbons and their halocarbon alternatives in the air. *Atmos. Environ.* **45**, 1369–1382 (2011).
7. Henninger, S. K., Jeremias, F., Kummer, H., Schossig, P. & Henning, H.-M. Novel sorption materials for solar heating and cooling. *Energy. Proced.* **30**, 279–288 (2012).
8. Lange, M. F., de Verouden, K. J. F. M., Vlugt, T. J. H., Gascon, J. & Kapteijn, F. Adsorption-driven heat pumps: the potential of metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* **115**, 12205–12250 (2015).
9. Meunier, F. Adsorption heat powered heat pumps. *Appl. Therm. Eng.* **61**, 830–836 (2013).
10. Jeremias, F., Fröhlich, D., Janiak, C. & Henninger, S. K. Water and methanol adsorption on MOFs for cycling heat transformation processes. *New J. Chem.* **38**, 1846–1852 (2014).
11. Henninger, S. K., Jeremias, F., Kummer, H. & Janiak, C. MOFs for use in adsorption heat pump processes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **16**, 2625–2634 (2012).
12. Henninger, S. K., Schmidt, F. P. & Henning, H.-M. Water adsorption characteristics of novel materials for heat transformation applications. *Appl. Therm. Eng.* **30**, 1692–1702 (2010).
13. Pastore, H. O., Coluccia, S. & Marchese, L. Porous aluminophosphates: from molecular sieves to designed acid catalysts. *Annu. Rev. Mat. Res.* **35**, 351–395 (2005).
14. Freni, A. et al. SAPO-34 coated adsorbent heat exchanger for adsorption chillers. *Appl. Therm. Eng.* **82**, 1–7 (2015).
15. Seo, Y.-K. et al. Energy-efficient dehumidification over hierarchically porous metal-organic frameworks as advanced water adsorbents. *Adv. Mat.* **24**, 806–810 (2012).
16. Wang, S. et al. A robust large-pore zirconium carboxylate metal-organic framework for energy-efficient water-sorption-driven refrigeration. *Nat. Energy* **3**, 985–993 (2018).
17. AbdulHalim, R. G. et al. A fine-tuned metal-organic framework for autonomous indoor moisture control. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 10715–10722 (2017).
18. Zhou, H.-C., Long, J. R. & Yaghi, O. M. Introduction to metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* **112**, 673–674 (2012).
19. Yuan, S. et al. Stable metal-organic frameworks: design, synthesis and applications. *Adv. Mat.* **30**, 1704303 (2018).
20. Cui, S. et al. Metal-organic frameworks as advanced moisture sorbents for energy-efficient high temperature cooling. *Sci. Rep.* **8**, 15284 (2018).
21. Abtab, S. M. T. et al. Reticular chemistry in action. A hydrolytically stable MOF capturing twice its weight in adsorbed water. *Chem* **4**, 94–105 (2018).
22. Fathieh, F. et al. Practical water production from desert air. *Sci. Adv.* **4**, <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat3198> (2018).
23. Solovyeva, M. V., Gordeeva, L. G., Krieger, T. A. & Aristov, Y. I. MOF-801 as a promising material for adsorption cooling: equilibrium conversion and management. *Energy. Conv. Manag.* **174**, 356–363 (2018).
24. Permyakova, A. et al. Synthesis optimization, shaping, and heat reallocation evaluation of the hydrophilic metal-organic framework MIL-160(Al). *ChemSusChem* **10**, 1419–1426 (2017).
25. Cadiou, A. et al. Design of hydrophilic metal organic framework water adsorbents for heat reallocation. *Adv. Mat.* **27**, 4775–4780 (2015).
26. Lenzen, D. et al. Scalable green synthesis and full-scale test of the metal-organic framework CAU-10-H for use in adsorption-driven chillers. *Adv. Mat.* **30**, 1705869 (2018).
27. Fröhlich, D. et al. Water adsorption behaviour of CAU-10-H. A thorough investigation of its structure-property relationships. *J. Mater. Chem. A* **4**, 11859–11869 (2016).
28. Kummer, H. et al. A functional full-scale heat exchanger coated with aluminum fumarate metal-organic framework for adsorption heat transformation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 8393–8398 (2017).
29. Tannert, N. et al. Evaluation of the highly stable metal-organic framework MIL-53(Al)-TDC (TDC = 2,5-thiophenedicarboxylate) as a new and promising adsorbent for heat transformation applications. *J. Mater. Chem. A* **6**, 17706–17712 (2018).
30. Tschense, C. B. L. et al. New Group 13 MIL-53 Derivates based on 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid. *Z. anorg. allg. Chem.* **643**, 1600–1608 (2017).
31. Kim, H. et al. Water harvesting from air with metal-organic frameworks powered by natural sunlight. *Science* **356**, 430–434 (2017).
32. Rieth, A. J., Yang, S., Wang, E. N. & Dincă, M. Record atmospheric fresh water capture and heat transfer with a material operating at the water uptake reversibility limit. *ACS Cent. Sci.* **3**, 668–672 (2017).
33. Jeremias, F., Fröhlich, D., Janiak, C. & Henninger, S. K. Advancement of sorption-based heat transformation by a metal coating of highly-stable, hydrophilic aluminium fumarate MOF. *RSC Adv.* **4**, 24073–24082 (2014).
34. Alvarez, E. et al. The structure of the aluminum fumarate metal-organic framework A520. *Angew. Chem. Int. Ed.* **127**, 3735–3739 (2015).
35. Damasceno Borges, D., Maurin, G. & Galvão, D. S. Design of porous metal-organic frameworks for adsorption driven thermal. *Batter. MRS Adv.* **2**, 519–524 (2017).
36. Thekdi, A. & Nimbalkar, S. *Industrial Waste Heat Recovery: Potential Applications, Available Technologies and Crosscutting R&D Opportunities*. (Oak Ridge National Laboratory, 2014). ORNL/TM-2014/622. <https://info.ornl.gov/sites/publications/files/Pub52987.pdf>.
37. Wang, B. et al. A porous cobalt tetrakisphosphate metal-organic framework: accurate structure and guest molecule location determined by continuous-rotation electron diffraction. *Chem. Eur. J.* **24**, <https://doi.org/10.1002/chem.201804133> (2018).
38. Nederlof, I., van Genderen, E., Li, Y.-W. & Abrahams, J. P. A Medipix quantum area detector allows rotation electron diffraction data collection from submicrometre three-dimensional protein crystals. *Acta Crystallogr. D.* **69**, 1223–1230 (2013).
39. Damasceno Borges, D. et al. Computational exploration of the water concentration dependence of the proton transport in the porous UiO-66(Zr)-(CO₂H)₂ metal-organic framework. *Chem. Mater.* **29**, 1569–1576 (2017).
40. Damasceno Borges, D. et al. Proton transport in a highly conductive porous zirconium-based metal-organic framework. molecular insight. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 3919–3924 (2016).
41. Mileo, P. G. M. et al. Highly efficient proton conduction in a three-dimensional titanium hydrogen phosphate. *Chem. Mater.* **29**, 7263–7271 (2017).
42. Henninger, S. K., Munz, G., Ratzsch, K.-F. & Schossig, P. Cycle stability of sorption materials and composites for the use in heat pumps and cooling machines. *Renew. Energy* **36**, 3043–3049 (2011).
43. Wagner, W. & Kretschmar, H.-J. *International Steam Tables-2008. Properties of water and steam based on the industrial formulation IAPWS-IF97*. 2nd edn. (Springer, Heidelberg, 2008).
44. Ernst, S.-J., Jeremias, F., Bart, H.-J. & Henninger, S. K. Methanol adsorption on HKUST-1 coatings obtained by thermal gradient deposition. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 13094–13101 (2016).
45. Wißmann, G. et al. Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF. *Micro. Mesopor. Mat.* **152**, 64–70 (2012).
46. Zhang, D., Oleynikov, P., Hovmöller, S. & Zou, X. Collecting 3D electron diffraction data by the rotation method. *Z. Krist. Cryst. Mater.* **225**, 94–102 (2010).
47. Wan, W., Sun, J., Su, J., Hovmöller, S. & Zou, X. Three-dimensional rotation electron diffraction. Software /it RED for automated data collection and data processing. *J. Appl. Crystallogr.* **46**, 1863–1873 (2013).
48. Waterman, D. G. et al. Diffraction-geometry refinement in the /it DIALS framework. *Acta Crystallogr. D.* **72**, 558–575 (2016).
49. Kabsch, W. XDS. *Acta Crystallogr. D.* **66**, 125–132 (2010).
50. Kabsch, W. Integration, scaling, space-group assignment and post-refinement. *Acta Crystallogr. D.* **66**, 133–144 (2010).
51. Thompson, S. P. et al. Beamline I11 at Diamond. A new instrument for high resolution powder diffraction. *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 75107 (2009).
52. Coelho, A. A. TOPAS and TOPAS-academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. *J. Appl. Crystallogr.* **51**, 210–218 (2018).
53. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
54. Grimme, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J. Comput. Chem.* **25**, 1463–1473 (2004).
55. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
56. VandeVondele, J. & Hutter, J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases. *J. Chem. Phys.* **127**, 114105 (2007).
57. Goedecker, S., Teter, M. & Hutter, J. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **54**, 1703–1710 (1996).
58. Hartwigsen, C., Goedecker, S. & Hutter, J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn. *Phys. Rev. B* **58**, 3641–3662 (1998).

59. Krack, M. Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals. *Theor. Chem. Acc.* **114**, 145–152 (2005).
60. Yang, Q. & Zhong, C. Understanding hydrogen adsorption in metal–organic frameworks with open metal sites: a computational study. *J. Phys. Chem. B* **110**, 655–658 (2006).
61. Abascal, J. L. F. & Vega, C. A general purpose model for the condensed phases of water. *TIP4P/2005*. *J. Chem. Phys.* **123**, 234505 (2005).
62. Rappe, A. K., Casewit, C. J., Colwell, K. S., Goddard, W. A. & Skiff, W. M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024–10035 (1992).
63. Mayo, S. L., Olafson, B. D. & Goddard, W. A. DREIDING. A generic force field for molecular simulations. *J. Phys. Chem.* **94**, 8897–8909 (1990).
64. Rai, N. & Siepmann, J. I. Transferable potentials for phase equilibria. 9. explicit hydrogen description of benzene and five-membered and six-membered heterocyclic aromatic compounds. *J. Phys. Chem. B* **111**, 10790–10799 (2007).
65. Jorgensen, W. L., Maxwell, D. S. & Tirado-Rives, J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11225–11236 (1996).
66. Vlugt, T. J. H., García-Pérez, E., Dubbeldam, D., Ban, S. & Calero, S. Computing the heat of adsorption using molecular simulations. The effect of strong coulombic interactions. *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 1107–1118 (2008).
67. Kummer, H., Földner, G. & Henninger, S. K. Versatile siloxane based adsorbent coatings for fast water adsorption processes in thermally driven chillers and heat pumps. *Appl. Therm. Eng.* **85**, 1–8 (2015).
68. Hefti, M., Joss, L., Bjelobrk, Z. & Mazzotti, M. On the potential of phase-change adsorbents for CO₂ capture by temperature swing adsorption. *Faraday Discuss.* **192**, 153–179 (2016).
69. Ernst, S.-J., Baumgartner, M., Fröhlich, D., Bart, H.-J. & Henninger, S. K. Adsorbentien für sorptionsgestützte Klimatisierung, Entfeuchtung und Wassergewinnung. *Chem. Ing. Tech.* **89**, 1650–1660 (2017).
70. Ruthven, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. (Wiley, New York, 1984).

Acknowledgements

We thank Dr. Helge Reinsch for his support during the synthesis development. The authors gratefully acknowledge Dr. Michael Wharmby for the possibility to collect high resolution PXRD data at Diamond Light Source beam line I11 (EE16502) and Prof. Chiu C. Tang for support during the experiment. S.-J.E. gratefully acknowledges the financial support of the Federal German Ministry of Education and Research (BMBF) under grant no. 03SF0492A. A.K.I. is grateful for support from the Swedish Foundation for Strategic Research (SSF) and the Knut and Alice Wallenberg Foundation (KAW 2016.0072).

Author contributions

D.L. investigated the synthesis, performed the general characterization of CAU-23 and contributed to the writing of the paper. J.Z. and H.X. performed TEM measurements and structure determination of CAU-23 by single crystal electron diffraction. S.-J.E. and H.-J.B. calculated the COP and the ADC related values and measured the water sorption data. M.W. modeled the water sorption mechanism of CAU-23. A.K.I. refined the structure of CAU-23 and performed the topological analysis; J.Z. also participated in this part. D.F. and C.J. performed the stability cycling measurements and the relative water pressure dependent PXRD study. S.H. supervised the COP and ADC calculations and the stability measurements. G.M. supervised the modeling effort and contributed to the writing of the paper. X.Z. supervised the structure determination and refinement process and led the writing of the paper. N.S. coordinated the study, supervised the synthesis and general characterization of CAU-23 and led the writing of the paper.

Additional information

Supplementary Information accompanies this paper at <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10960-0>.

Competing interests: The authors declare no competing interests.

Reprints and permission information is available online at <http://npg.nature.com/reprintsandpermissions/>

Peer review information: *Nature Communications* thanks the anonymous reviewers for their contribution to the peer review of this work. Peer reviewer reports are available.

Publisher's note: Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2019

6.3 Rietveld Refinement of MIL-160 and Its Structural Flexibility Upon H₂O and N₂ Adsorption

Das vorliegende Manuskript wurde in der vorliegenden Fassung in der Fachzeitschrift „European Journal of Inorganic Chemistry“ im August 2018 veröffentlicht. Der Nachdruck erfolgt mit freundlicher Genehmigung von Wiley VCH, Weinheim und European Journal of Inorganic Chemistry.

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ejic.201800323>

Die Verbindung MIL-160 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_6\text{O}_5\text{H}_2)] \cdot x \text{H}_2\text{O}$), welche mit dem Linker Furandicarbonsäure gebildet wird, wird für die Anwendung in wasserbasierten Adsorptionswärmepumpen diskutiert. Es wurde postuliert, dass MIL-160 in der CAU-10 Struktur kristallisiert. Die hier präsentierte Veröffentlichung beschäftigt sich mit der Verfeinerung der Kristallstruktur und der strukturellen Flexibilität welche die Struktur bei Wasseraufnahme bzw. Abgabe zeigt. Diese hat eine Änderung Zellparameter und Symmetrie zur Folge. Dafür wurde an Röntgenpulverbeugungsdaten, welche an der Synchrotronquelle Diamond Light Source in England gemessen wurden, die wasserfreie und die wasserbeladene Struktur verfeinert. Zusätzlich wurde untersucht ob auch andere Stimuli wie die Adsorption von Stickstoff oder eine Temperaturänderung zu einer strukturellen Veränderung führt. Daher wurde ebenfalls ein Pulverdiffraktogramm einer bei 77 K mit Stickstoff beladenen Probe verfeinert. Außerdem wurden temperaturabhängige ($T = 80 - 400 \text{ K}$) Röntgenpulverbeugungsdaten aufgenommen und ausgewertet.

Es konnte gezeigt werden, dass die strukturelle Flexibilität nur durch die Wechselwirkung mit adsorbierten Wassermolekülen ausgelöst wird. Die erhaltenen verfeinerten Kristallstrukturen wurden mittels DFT Rechnungen nachvollzogen und bestätigt.

MOF Structures

Rietveld Refinement of MIL-160 and Its Structural Flexibility Upon H₂O and N₂ Adsorption

Mohammad Wahiduzzaman,^[a] Dirk Lenzen,^[b] Guillaume Maurin,^[a] Norbert Stock,^[b] and Michael T. Wharmby*^[c,d]

Abstract: The porous metal-organic framework (MOF) MIL-160 [Al(OH)(O₂C-C₄H₂O-CO₂)] was investigated by means of high-resolution powder X-ray diffraction experiments using synchrotron radiation. The structures of the dehydrated, hydrated and nitrogen loaded forms of MIL-160 are refined by the Rietveld method. The structure of the hydrated form, as postulated from solid state NMR and DFT calculations, is confirmed. The host-guest and thermal responses of this compound are also investigated. Adsorption of water is found to induce a phase transition from *I*_{41/amd} (the dehydrated structure) to *I*_{41/md} (the hydrated

structure), mediated by flexibility of the MOF framework. Water molecules were observed to arrange themselves with an ice-like geometry. Conversely, adsorption of more weakly interacting N₂ into the structure or thermal treatment (cooling the sample from 400 to 80 K) leads to no phase transition, indicating that the phase transition is induced by the strong interactions of H₂O with the framework. The accuracy of the refined structures is investigated by DFT calculations, which show very small deviations in optimised atomic positions and lattice parameters.

Introduction

A current and prominent field of research on metal-organic frameworks (MOFs) has been their application in water adsorption. (De-)humidification^[1,2] and water production^[3] have recently been identified as potential fields of interest. A comparatively well-established domain is the use of MOFs as adsorbents in heat exchangers and adsorption chillers, producing either heat or cold by utilizing the enthalpies of adsorption or evaporation, respectively.^[4–6] In order to identify possible candidates for such applications among existing MOFs, two major preconditions are commonly considered:^[7] the water sorption isotherm should have a sigmoidal shape with steep increase in uptake at relative humidity (r.h.) values below 40%; and it should exhibit no hysteresis. Moreover, for implementation into heat-exchange devices, the long-term stability under working conditions is a prerequisite. The most reliable method to investigate this stability is repeated ad- and desorption cycling of water vapour by the MOF under hydrothermal conditions. Zirconium based MOFs are often considered extraordinarily stable

due to the high charge of the cations and the resulting strong metal-linker bonds.^[8] However, under the harsh hydrothermal testing conditions several of these compounds exhibit a rapid decrease in sorption capacity due to framework hydrolysis.^[9–11] Higher stabilities were reported for several aluminium based MOFs. Aluminium fumarate, [Al(OH)(O₂C-C₂H₂-CO₂)], which can be produced under industrially feasible conditions^[12] and is also known as Al-MIL-53-Fum (MIL = Material Institute Lavoisier),^[13] can withstand at least 4,500 sorption cycles between 20 °C and 125 °C at r.h. = 55% (at 20 °C).^[14] The MOF has also been used to construct a fully functional device by coating a layer of MOF onto a conventional heat exchanger.^[15] Aluminium isophthalate, CAU-10 (CAU = Christian-Albrechts-University) [Al(OH)(*m*-O₂C-C₆H₄-CO₂)], has been shown to withstand 10,000 cycles of thermally induced water ad-/desorption.^[16] The synthesis of this MOF is also possible under industrially feasible conditions and a fully functional heat exchanger has been manufactured.^[17]

The title compound, MIL-160 [Al(OH)(O₂C-C₄H₂O-CO₂)], is a third example of an aluminium MOF which has been investigated for use in heat exchangers.^[18] The compound is formed using 2,5-furandicarboxylic acid, which can be obtained from biomass and has been discussed as a promising green alternative for terephthalic acid in polymers.^[19] The synthesis of MIL-160 is compatible with industrial requirements, e.g. green, aqueous synthesis under mild conditions and this MOF can be easily granulated and has already been employed in a heat exchanger prototype.^[20] Moreover the thermal energy storage of MIL-160-CaCl₂ composites was already investigated^[21] and the water vapour stability renders the compound as an interesting candidate for CO₂ capture from flue gas due to its polar surface.^[22]

[a] Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR-5253 Université Montpellier CNRS ENSCM, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier CEDEX 5, France

[b] Institute for Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth Straße 2, 24118 Kiel, Germany

[c] Diamond Light Source Ltd., Harwell Science & Innovation Campus, Didcot, Oxfordshire, OX11 0DE, UK

[d] Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), Notkestraße 85, 22607 Hamburg, Germany
E-mail: michael.wharmby@desy.de
www.desy.de/~wharmby

Supporting information and ORCID(s) from the author(s) for this article are available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejic.201800323>.

In contrast to CAU-10 and Al-MIL-53-Fum, which have been extensively structurally characterized, no such crystallographic refinements have been reported for MIL-160. Instead the structure of the hydrated MIL-160 has been postulated to be isostructural to CAU-10, based on lattice parameters, DFT calculations and solid state NMR spectroscopic data.^[18] The absence of a refined structure is likely due to the difficulty in obtaining single crystals of Al-MOFs.^[23]

Herein we present a thorough synchrotron powder X-ray diffraction study of guest-free MIL-160 (**1**), as well as the fully hydrated (**1**·4H₂O) and the N₂ loaded (**1**·2.3N₂) compounds. These allow unambiguous elucidation of the crystal structures of both the empty and guest-loaded solids. The refined structures are fully supported by additional, extensive DFT calculations.

Results and Discussion

A sample of MIL-160 was prepared using an improved synthesis based on the reported procedure.^[18,20] Full experimental details can be found at the end of this manuscript. Reported sample purity and physical properties were confirmed (SI and Experimental).

Synchrotron powder X-ray diffraction data were measured at beamline I11 at Diamond Light Source (Oxon., UK).^[24] All structures were refined by the Rietveld method thus hydrogen atoms are not located since they lack sufficient scattering power to be localized from powder X-ray diffraction data. Similarly only oxygen atoms of water molecules could be located in the refined structures.

Anhydrous MIL-160 (**1**) was prepared in a capillary by *ex situ* activation and a diffraction pattern was collected at room temperature. Diffraction data were indexed in the tetragonal space group *I*₄₁/*amd*. The structure of guest-free CAU-10 was used as a basis for a structural model as it crystallises in the same space group.^[16] A structural model was developed by replacing the linker with 2,5-furandicarboxylic acid and optimising the resulting structure with the indexed unit cell parameters with the Forcite module of the Materials Studio software suite.^[26] This structural model was then successfully refined by the Rietveld method using TOPAS Academic [Figure 1 (top), Table 1].^[27]

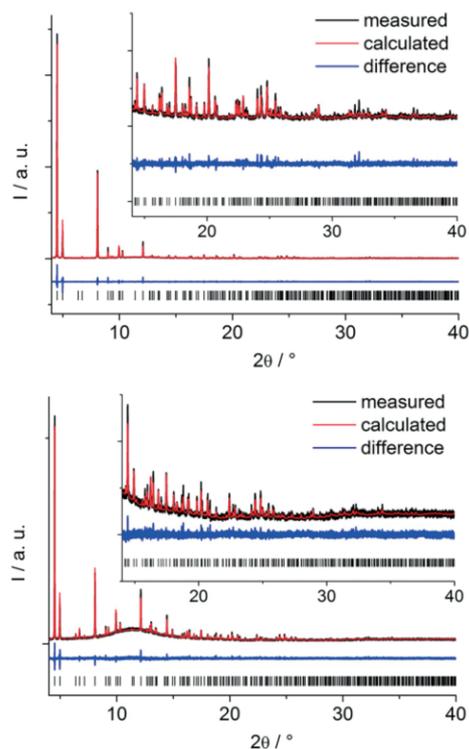


Figure 1. Final plots for the Rietveld refinement of anhydrous MIL-160 **1** (top) and **1**·4H₂O (bottom) with $\lambda = 0.8252491(1)$ Å. The black line shows the measured data, the red line is the fit and the blue line is the difference curve. Vertical bars indicate the allowed peak positions.

The final refined structure confirms the similarity between CAU-10 and MIL-160. The inorganic building unit (IBU) consists of helical chains of *cis*-corner sharing AlO₆ polyhedra, in which the shared corners are OH⁻ anions; all other oxygen atoms are part of bidentate carboxylate groups of the linker molecules. Chains of opposing orientation (4₁ and 4₃) are alternately arranged in parallel and interconnected via the linker molecules to form a framework with 1D channels (Figure 2). These channels are corrugated, consisting of wider cavities which are connected via narrower windows. In dehydrated MIL-160 (**1**), the cavities have a maximum diameter of ca. 5.5 Å and the windows

Table 1. Crystallographic parameters from Rietveld refinements.

Compound	1	1 ·4H ₂ O	1 ·2.3N ₂
[Al(OH)(O ₂ C-C ₄ H ₂ O-CO ₂)]		-4 H ₂ O	-2.3 N ₂
Conditions	ambient	ambient	80 K (1 bar N ₂)
λ / Å	0.8252491(1)	0.8252491(1)	0.8253100(3)
Space group	<i>I</i> ₄ ₁ / <i>amd</i>	<i>I</i> ₄ ₁ / <i>md</i>	<i>I</i> ₄ ₁ / <i>amd</i>
$a = b$ / Å	21.07379(13)	20.97988(17)	21.1355(3)
c / Å	10.64692(8)	10.70096(11)	10.67635(17)
Cell volume / Å ³	4728.35(7)	4710.09(9)	4769.21(14)
R_{WP} / %	9.4	6.3	3.1
R_{Bragg} / %	2.0	1.7	2.0
χ^2 ^[a]	4.00	2.25	44.89

[a] Data for **1** & **1**·4H₂O were collected using a Multi-Analyser Crystal detector;^[24] data for **1**·2.3N₂ were measured with a lower resolution PSD detector.^[25] As the PSD is not an energy discriminating detector and the MAC is, the background and noise levels are higher, and the peak shape is also different for the **1**·2.3N₂ dataset. This results in a very low R_{exp} and consequently a much higher χ^2 for the PSD data.

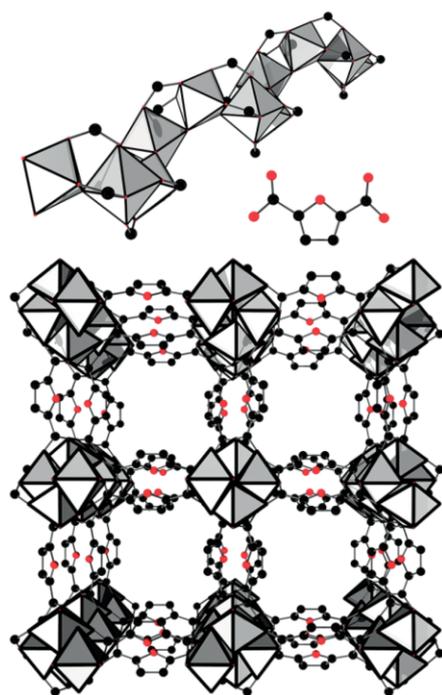


Figure 2. *Top*: The IBU of MIL-160, a helical chain of AlO_6 polyhedra, and the furandicarboxylate linker molecule. *Bottom*: The resulting framework of dehydrated MIL-160 (**1**), exhibiting channels with a maximum diameter of ca. 5.5 Å.

are ca. 2.5 Å in diameter (see the SI for the pore size distribution plots).

The structure of the hydrated MIL-160 ($\mathbf{1}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) was determined by collecting a diffraction pattern of an as-prepared sample of MIL-160 at room temperature. The pattern was indexed in the tetragonal extinction group $I-d$, and subsequently refined in the space group $I4_1md$. Although unusual, a similar change from a non-centrosymmetric hydrated to a centrosymmetric activated structure has been observed for the structurally similar compound CAU-10- CH_3 .^[28] In that case the non-centrosymmetric nature of the hydrated phase was confirmed by second harmonic generation measurements.

This change in space group symmetry on ad-/desorption of water indicates that a phase transition occurs. A contraction of the unit cell accompanies this transition (Table 1). A structural model was determined in a similar way to the anhydrous material and the structure was also successfully refined by the Rietveld method. The oxygen atoms of the water molecules were unambiguously located by Fourier synthesis and their positions and occupancies were fully refined. The final plot is shown in Figure 1 (bottom) and the results are given in Table 1.

Adsorption of water in **1** induces a reversible phase transition associated with a lowering of space group symmetry from $I4_1amd$ to $I4_1md$ and a contraction of the unit cell by 0.4%. This transition is brought about by subtle rotations of the linker molecules and a slight tilting of the helices through ca. $4.0(3)^\circ$ relative to the a - and b -axes. It is these shifts of the linkers, as well as the presence of water molecules in the pores, that break the centrosymmetry of activated **1** on water adsorption.

Although these changes lead to a decrease in cell volume, the maximum diameter of the cavities in $\mathbf{1}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is actually increased to ca. 6 Å, whilst the window size decreases slightly to ca. 2.4 Å (based on the van der Waals radii of the framework atoms, including hydrogen atoms,^[42] and neglecting the guest molecules, see SI for details). Although this transition was not identified in the previous report, the ^{13}C solid state NMR spectra indicate a peak splitting consistent with the change in space group symmetry and the observed structural flexibility.^[18]

Seven crystallographically independent positions for the guest molecules were identified. The arrangement of the guests in the cavities suggests a hydrogen bonding network (Figure 3, Table S5). A short interatomic contact is observed between the $\mu\text{-OH}$ group of the IBU and the Ow4 guest molecule [$\text{O1}\cdots\text{Ow4} = 2.72(2)$ Å], suggesting a relatively strong H-bonding interaction. Significantly, the ^1H solid state NMR spectroscopic data from the previous study also indicate the presence of such an interaction.^[18] Further longer framework–guest contacts are observed between one carboxylate oxygen atom and the Ow6 guest molecule [$2.93(2)$ Å] and the oxygen atom of one furan ring and the Ow2 guest molecule [$3.10(3)$ Å; Figure 4]. Other guest molecules have four short interatomic contacts [$2.613(17)$ – $3.04(8)$ Å] which approximate a tetrahedral geometry, reminiscent of water-ice (Table S5).

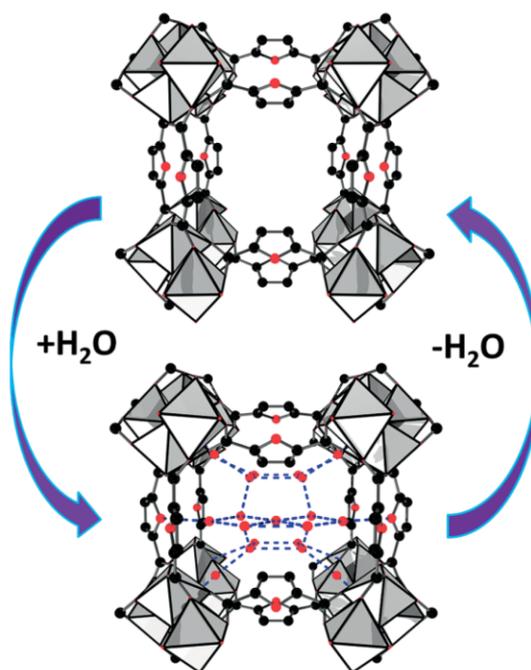


Figure 3. A single cavity in the frameworks of **1** (*top*) and $\mathbf{1}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*bottom*) showing various water guest molecules (displayed as oxygen atoms). The dotted blue lines indicate hydrogen bonds. A more detailed image of the arrangement of the guests in $\mathbf{1}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (with atom labels) is given in the supporting information (Figure S6 and S7).

The results of the Rietveld refinement can also be used to estimate the number of guest molecules in the pore spaces. The occupancies of all guest molecules were freely refined and summarizing these values leads to a crystallographically observed guest electron density equivalent to 71.5 oxygen atoms

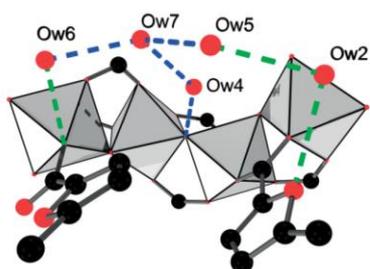


Figure 4. Section of the crystal structure of **1**·4H₂O, showing short interatomic contacts that suggest the formation of a hydrogen bonding network between framework and guests. The dotted blue lines indicate strong hydrogen bonds (O...O distances between 2.7 and 2.9 Å) while weaker bonding (O...O distances between 2.9 and 3.1 Å) is displayed as green dotted lines.

per unit cell. However, as each site is occupied by a water molecule – which has 18 electrons rather than the 16 electrons an oxygen atom has – it is necessary to reduce the occupancy modelled with oxygen atoms by 12.5 %, in order to quantify the number of water molecules in the pores. It follows that there will be 63.5 water molecules per unit cell, corresponding to a capacity for water vapor of 361 mg g⁻¹. This is in excellent agreement with the reported experimental capacity of 370 mg g⁻¹. The formula is therefore [Al(OH)(O₂C-C₄H₂O-CO₂)]·4H₂O.

Host-guest interactions play a decisive role in the flexibility of framework structures. To investigate the influence of the strength of guest interactions on flexibility in MIL-160, in situ diffraction data for the adsorption of N₂ – a weakly interacting molecule, compared to H₂O – were collected. Measurements were performed using the in situ gas cell at beamline I11, Diamond Light Source (Oxon., UK),^[29] over the pressure range 0 to 1000 mbar at 80 K. The crystal structure of **1**·2.3N₂ was determined from the diffraction data recorded at the highest pressure, although little difference in the data were observed between 20 mbar and 1000 mbar. The observed extinction conditions were identical to the ones observed for **1**, consistent with space group *I4₁/amd*. Thus, the structure of **1** was used as the starting model for a Rietveld refinement. N₂ molecules were located by Fourier synthesis and notably peaks in the difference map occurred in pairs. This indicates an ordered adsorption of the N₂ molecules. The final plot for the converged Rietveld refinement of **1**·2.3N₂ is shown in Figure 5.

On adsorption of N₂ the cell of **1** expands by 1 % (see Table 1), with no change of symmetry, reflecting the weaker nature of the host-guest interaction. The guest molecules are arranged parallel to the *c*-axis with host-guest distances of ca. 3 Å or more; guest-guest interactions are slightly longer (in the range 3.1–3.7 Å; Figure 6). As with the structure of **1**·4H₂O, the shortest host-guest contact is observed between the μ -OH and N₂ molecule [2.983(11) Å] which is oriented in an end-on fashion.

Based on the refined partial occupancies of the guest molecules, the resulting micropore volume is 0.404 cm³ g⁻¹, which is in very good agreement with the reported value of 0.398 cm³ g⁻¹ (the latter being determined at only 77 K and $p/p_0 = 0.5$).

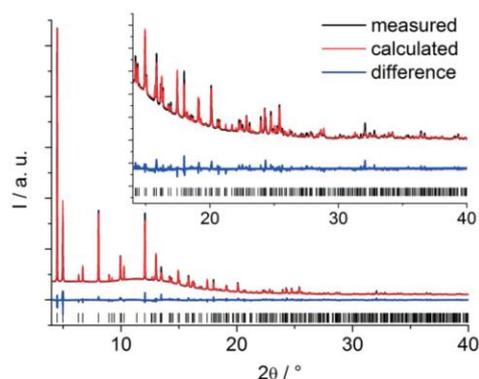


Figure 5. Final plot for the Rietveld refinement of **1**·2.3N₂ with $\lambda = 0.8253100(3)$ Å. The black line shows the measured data, the red line is the fit and the blue line is the difference curve. Vertical bars indicate the allowed peak positions.

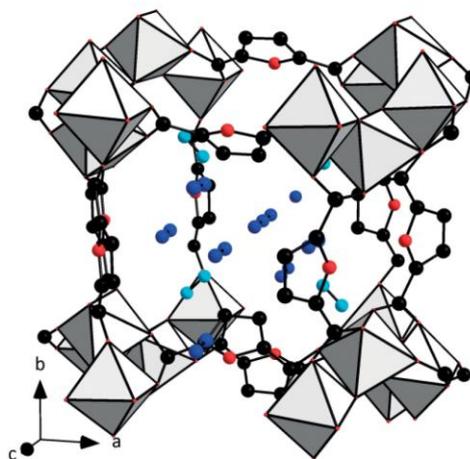


Figure 6. One cavity in the framework of **1**·2.3N₂, showing the different N₂ guest molecules in blue (pale blue molecules are those with shortest host-guest contact). The concave pocket in the helix represents the strongest adsorption site, as in the case of **1**·4H₂O.

Physical stimuli have also been proven to cause structural changes in framework compounds. Therefore, a variable temperature study of **1** over the range 80 to 400 K was performed. The results of the structure-less Pawley refinement at each temperature point are shown in Figure 7. Although an anisotropic

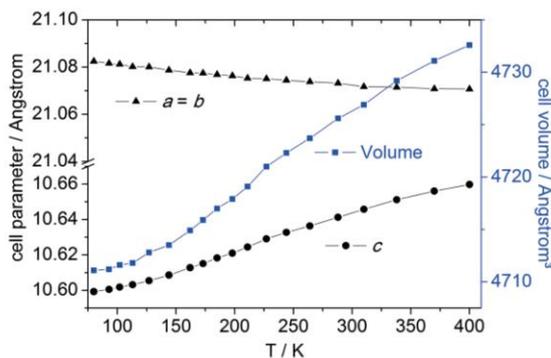


Figure 7. Temperature dependent changes in lattice parameters of **1** over the range 80 to 400 K. A volume increase of ca. 0.5 % is observed. ESDs of the volume and lattice parameters are smaller than the markers used.

behaviour is observed, with a marked increase in the c lattice parameter and a slight decrease in the a/b parameter, no significant changes in peak positions or intensities were observed. This suggests that in the case of MIL-160, temperature does not induce structural flexibility over the investigated range.

DFT calculations were carried out to assess the quality of the refined structures and to determine the similarity of the structures to their minimum energy conformers. All three crystal structures were optimized by two approaches: i) only the atomic positions are allowed to fluctuate, while the unit cell parameters were fixed to the experimental values; and ii) both the atomic positions and the unit cell parameters were allowed to relax (see experimental section for details).

The calculated optimised ground state geometries obtained via approach (i) are superimposed on the respective refined structures in Figure 8 for **1** and **1**·4H₂O. Atomic positions of the MOF framework atoms of both structures are in excellent agreement, as are the guest molecule positions for **1**·4H₂O. For both frameworks the positions of protons are also optimised, which allows the nature of the hydrogen bonding network to be understood (see SI).

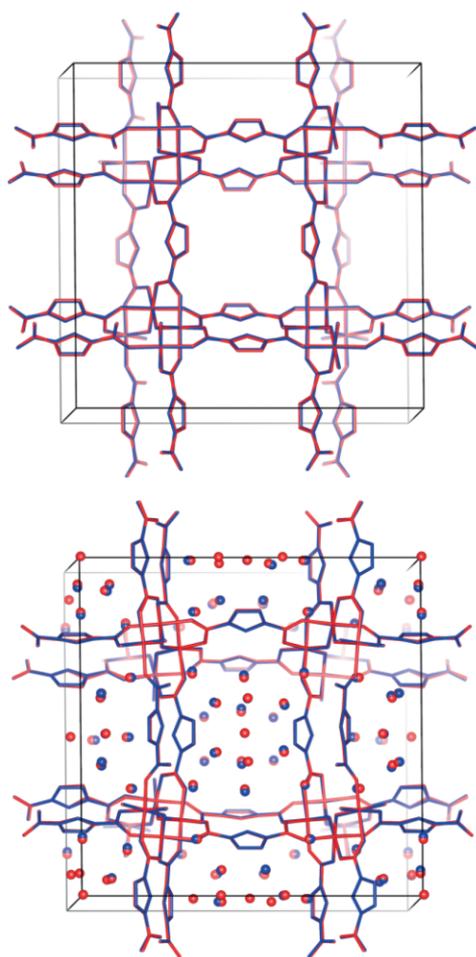


Figure 8. Comparison of experimental (in red) and DFT (in blue) derived geometries of anhydrous **1** (top) and hydrated **1**·4H₂O (bottom), confirming the accuracy of the refined crystal structures.

1·2.3N₂ shows a larger, though nonetheless small, deviation from the experimental structure (see SI, Figure S12), as evidenced by the root mean square displacement (RMSD) values of all non-H atoms for the three compounds: 0.006, 0.006 and 0.10 Å, for **1**, **1**·4H₂O and **1**·2.3N₂, respectively. The higher RMSD of the N₂ loaded structure may be a result of the more constrained nature of the assignment – in the Rietveld refinement – of electron density to guest molecules (i.e. N₂ molecules vs. independent O atoms for H₂O), which will introduce slight biases to the atomic positions.

The fully relaxed structures [approach (ii) – where both lattice parameters and atomic positions have been optimised] also show relatively small differences to the experimentally determined models. All three structures undergo slight expansions in volume (2.3 %, 0.9 % and 2.6 % for **1**, **1**·4H₂O and **1**·2.3N₂ respectively) which are coupled with small decreases in their total energy (4.0, 11.5 and 4.2 kcal mol⁻¹, respectively; see Table S2 for full details). For both DFT approaches, the subtle differences between experiment and theory can be mostly attributed to the fact that some positions of the guest molecules are only partially occupied, which could not be taken into account for the DFT calculations.

Conclusions

We were able to experimentally determine the structure of MIL-160 in its dehydrated, hydrated and nitrogen loaded forms. The refined structures confirm crystallographically that the structure of the hydrated MIL-160, which had been postulated based on the lattice parameters, solid state NMR spectra and DFT calculations. Strong similarities between MIL-160 and the extensively studied compound CAU-10 are observed: the compounds are isorecticular and also exhibit similar structural flexibility on guest adsorption. On adsorption of water MIL-160 undergoes a phase transition from a higher symmetry tetragonal form ($I4_1/amd$) in the dehydrated structure to a lower symmetry tetragonal form ($I4_1md$) in the hydrated structure, with associated changes in structural conformation. By contrast, when N₂ is adsorbed into the structure or when the MOF is heated from 80 to 400 K, no such changes occur. This implies that the transition is driven by strong water-framework interactions; the short $\mu\text{-OH}\cdots\text{OH}_2$ contact is thought to be the strongest interaction, in agreement with the reported solid state NMR spectra.^[18] Also notable in the hydrated structure is that the O atoms of the water molecules organise themselves in a water-ice like structure.

Optimised structures were obtained from DFT calculations, which used the refined structures as input. Negligible differences were found between the refined and DFT optimised structures, confirming the high accuracy with which we were able to determine the structures. This study therefore demonstrates the quality of crystal structures that can be obtained from high-resolution synchrotron powder X-ray diffraction data, even in the absence of heavy scatterers. Since even the position of low-Z guest molecules can be determined with high accuracy, such experiments represent an important tool to study host-guest interactions in MOFs.

Experimental Section

Methods: All chemicals were used as received. Gas sorption experiments were performed using a BEL JAPAN INC. Belsorp_{max} instrument. The IR spectrum was measured using a Bruker ALPHA-FT-IR A220/D-01 spectrometer equipped with an ATR unit. The thermogravimetric measurement was performed on a NETZSCH STA 429 CD analyser with a heating rate of 4 °C min⁻¹ under flowing air (flow rate 75 mL min⁻¹).

Synthesis and Characterization: A mixture of 468 mg (3 mmol) 2,5-furandicarboxylic acid, 486 mg (3 mmol) basic aluminium acetate Al(OH)(O₂CCH₃)₂ and 6 mL of water was heated in a Pyrex glass tube (with a volume of 11 mL) for 96 h at 100 °C whilst stirring. The resulting mixture was centrifuged and re-dispersed in water (twice) and finally dried at 80 °C in air overnight. The nitrogen isotherm measured at 77 K (see SI, Figure S3) indicates an apparent specific surface area of $S_{\text{BET}} = 1098 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a micropore volume (determined at $p/p_0 = 0.5$) of $V_{\text{mic}} = 0.41 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, in excellent agreement with the reported values in the literature. The TG curve and the IR spectrum of the sample (Figures S1 and S2) also indicate phase purity and no residual linker molecules inside the pores.

Measurements: Synchrotron powder X-ray diffraction measurements were performed at beamline I11 (Diamond Light Source, Oxon. UK).^[24] All data were collected at an X-ray energy of 15 keV with the wavelength calibrated using NIST Si SRM 640c. Samples were filled into 0.5 mm borosilicate capillaries. For the thermally activated framework **1**, the capillary was evacuated at 4×10^{-3} mbar at 353 K for 2 h and the capillary sealed. The measurement for **1**·4H₂O was carried out on an as-prepared, i.e. fully hydrated sample. Diffraction data for **1** and **1**·4H₂O were collected using the Multi-Analyser Crystal (MAC) detector,^[24] with data collected over the range 0–150° 2 θ with a step size of 0.001° over 30 min. For the N₂ sorption and variable temperature measurements of **1**, a sample of as-prepared **1** was loaded into a 0.5 mm borosilicate capillary tube and mounted on an I11 gas cell.^[29] The sample was activated offline at 423 K for 1 h before being transferred to the beamline. The sample was then attached to the gas handling system and a vacuum was applied. The sample was heated to 400 K before being cooled down to 80 K, with diffraction patterns measured every 5 min using the Position Sensitive Detector (PSD).^[25] Data were collected over the range 0–90° 2 θ with a step size of 0.004° in two steps ($\delta = 2.00^\circ$ and $\delta = 2.25^\circ$) to allow for the gaps between detector chips; these scans were merged as part of the data acquisition. For the in situ N₂ sorption measurements, N₂ gas was dosed onto the sample at a range of pressures between 0 and 1000 mbar. After each point the sample was allowed to equilibrate for 5 min before a diffraction pattern was collected with the PSD detector, using the same strategy as the variable temperature measurements.

Refinements: Prior to any data processing, the raw data was visually inspected and a suitable range was chosen in which diffraction signals were observed. At angles above 40° (proportional to a d value of 1.2 Å) the signal could not be distinguished from the background anymore. In general, the background was modelled as a 24th order polynomial and the Thompson–Cox–Hastings function was employed to model the peak shape. The patterns of **1** and **1**·4H₂O were indexed using TOPAS^[27] and the respective cells were suggested with high figures of merit [space group symmetry $I4_1/amd$, $a = b = 21.073(6)$ Å, $c = 10.647(5)$ Å for **1** with a Goodness of Fit of 43 and $I4_1/md$, $a = b = 20.981(6)$ Å and $c = 10.703(5)$ Å with a Goodness of Fit of 40 for **1**·4H₂O]. The initial models for the refinements were derived from known structures, which were then modified and geometry optimised using the Forcite module of Materials Studio.^[26] No preferred orientation or particle size correction

was used, but it should be noted that the $h0l$ peaks showed a differing profile compared to the other peaks, which nevertheless did not compromise the refinements. For the refinement of **1**·2.3N₂ the structure of **1** was used as direct starting model since the peak positions were virtually coincident for the two samples. In all three refinements the temperature factors were constrained to realistic values and for **1**·4H₂O and **1**·2.3N₂ they converged to the lower set limits considering only the framework atoms. As this occurs only for **1**·4H₂O and **1**·2.3N₂ we assume that this could be due to an overestimation of the temperature factors for the guest molecules while the values for the framework are vice versa underestimated.

CCDC 1828694 (for **1**·4H₂O), 1828695 (for **1**), and 1828696 (for **1**·2.3N₂) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre.

Calculations: The periodic DFT calculations were performed using the Quickstep module^[30] of the CP2K program^[31] employing the Gaussian Plane Wave (GPW) formalism. The General Gradient Approximation (GGA) to the exchange–correlation functional according to Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)^[32] was used in combination with Grimme's DFT-D3 semi-empirical dispersion corrections.^[33,34] Triple- ζ plus valence polarized Gaussian-type basis sets (TZVP-MOL-OPT) were considered for all atoms, except for the Al metal centres, where double- ζ plus valence polarization functions (DZVP-MOL-OPT) were employed.^[35] The interaction between core electrons and valence shells of the atoms were described by the pseudopotentials derived by Goedecker, Teter, and Hutter (GTH).^[36–38] The auxiliary plane wave basis sets were truncated at 400 Ry. The RMSD values between the experimental and the DFT optimized structures were computed with expo2014.^[39] The geometric methodology reported by Gelb and Gubbins^[40] was used to calculate the pore size distributions (PSDs). In these calculations, the van der Waals parameters of the framework atoms were taken from Universal Force Field (UFF).^[41]

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the work of Helge Reinsch. M. W. thanks ANR Chesdens for the financial support of the modelling work and G. M. thanks Institut Universitaire de France for its support. We thank Diamond Light Source for allocation of beamtime at I11 (EE16502).

Keywords: Metal-organic frameworks · Synchrotron powder diffraction · Aluminium MOFs · Water sorption · Density functional calculations

- [1] R. G. AbdulHalim, P. M. Bhatt, Y. Belmabkhout, A. Shkurenko, K. Adil, L. J. Barbour, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10715–10722.
- [2] Y.-K. Seo, J. W. Yoon, J. S. Lee, Y. K. Hwang, C.-H. Jun, J.-S. Chang, S. Wuttke, P. Bazin, A. Vimont, M. Daturi, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, P. Horcajada, C. Serre, G. Férey, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 806–810.
- [3] H. Kim, S. Yang, S. R. Rao, S. Narayanan, E. A. Kapustin, H. Furukawa, A. S. Umans, O. M. Yaghi, E. N. Wang, *Science* **2017**, *356*, 430.
- [4] S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 2625–2634.
- [5] J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, D. Farrusseng, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5594–5617.
- [6] M. F. de Lange, K. J. F. M. Verouden, T. J. H. Vlugt, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12205–12250.
- [7] F. Jeremias, D. Frohlich, C. Janiak, S. K. Henninger, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1846–1852.

- [8] T. Devic, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6097–6115.
- [9] F. Jeremias, V. Lozan, S. K. Henninger, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15967–15973.
- [10] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.
- [11] S. Waitschat, D. Fröhlich, H. Reinsch, H. Terraschke, K. A. Lomachenko, C. Lamberti, H. Kummer, T. Helling, M. Baumgartner, S. Henninger, N. Stock, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1062–1070.
- [12] E. Leung, U. Müller, N. Trukhan, H. Mattenheimer, G. Cox, S. Blei, *Process for Preparing Porous Metal-Organic Frameworks Based on Aluminum Fumarate* **2011**, US8524932B2.
- [13] E. Alvarez, N. Guillou, C. Martineau, B. Bueken, B. Van de Voorde, C. Le Guillouzer, P. Fabry, F. Nouar, F. Taulelle, D. de Vos, J.-S. Chang, K. Ho Cho, N. Ramsahye, T. Devic, M. Daturi, G. Maurin, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3664–3668; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3735.
- [14] F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S. K. Henninger, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 24073–24082.
- [15] H. Kummer, F. Jeremias, A. Warlo, G. Földner, D. Fröhlich, C. Janiak, R. Gläser, S. K. Henninger, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 8393–8398.
- [16] 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.
- [17] D. Lenzen, P. Bendix, H. Reinsch, D. Fröhlich, H. Kummer, M. Möllers, P. P. C. Hügenell, R. Gläser, S. Henninger, N. Stock, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705869.
- [18] A. Cadiou, 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.
- [19] M. Kröger, U. Prüße, K.-D. Vorlop, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 237–242.
- [20] A. Permyakova, O. Skrylnyk, E. Courbon, M. Affram, S. Wang, U.-H. Lee, A. H. Valekar, F. Nouar, G. Mouchaham, T. Devic, G. De Weireld, J.-S. Chang, N. Steunou, M. Frère, C. Serre, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1419–1426.
- [21] A. Permyakova, S. Wang, E. Courbon, F. Nouar, N. Heymans, P. D'Ans, N. Barrier, P. Billefont, G. De Weireld, N. Steunou, M. Frère, C. Serre, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 12889–12898.
- [22] D. Damasceno Borges, P. Normand, A. Permyakova, R. Babarao, N. Heymans, D. S. Galvao, C. Serre, G. De Weireld, G. Maurin, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 26822–26832.
- [23] L.-H. Schilling, H. Reinsch, N. Stock, in *The Chemistry of Metal–Organic Frameworks*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2016**, pp. 105–135.
- [24] S. P. Thompson, J. E. Parker, J. Potter, T. P. Hill, A. Birt, T. M. Cobb, F. Yuan, C. C. Tang, *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 075107–075109.
- [25] S. P. Thompson, J. E. Parker, J. Marchal, J. Potter, A. Birt, F. Yuan, R. D. Fearn, A. R. Lennie, S. R. Street, C. C. Tang, *J. Synchrotron Radiat.* **2011**, *18*, 637–648.
- [26] *Materials Studio v5.0*, Accelrys, San Diego, USA; Cambridge, UK; Tokyo Japan, **2009**.
- [27] A. Coelho, *TOPAS-Academic v4.2*, Coelho Software, Brisbane, Australia, **2007**.
- [28] H. Reinsch, M. A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos, N. Stock, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 17–26.
- [29] J. E. Parker, J. Potter, S. P. Thompson, A. R. Lennie, C. C. Tang, *Mater. Sci. Forum* **2012**, *706–709*, 1707–1712.
- [30] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, J. Hutter, *Comput. Phys. Commun.* **2005**, *167*, 103–128.
- [31] J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, J. VandeVondele, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 15–25.
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [33] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [34] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [35] J. VandeVondele, J. Hutter, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 114105.
- [36] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 1703–1710.
- [37] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 3641–3662.
- [38] M. Krack, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 145–152.
- [39] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 1231–1235.
- [40] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, *Langmuir* **1999**, *15*, 305–308.
- [41] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10035.
- [42] Hydrogen atoms were placed geometrically. They are not shown in figures for clarity – or included in the CIFs since they were not part of the final refinements, as the models were refined against powder diffraction data.

Received: March 9, 2018

7. Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Metall-organischen Gerüstverbindungen welche für die Anwendung in Adsorptionskältemaschinen (ADC, *engl. adsorption driven chiller*) geeignet sind, namentlich **CAU-10** ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_4)] \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Abschnitt 6.1/8.1), **CAU-23** ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_6\text{SO}_4\text{H}_2)] \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Abschnitt 6.2/8.2) und **MIL-160** ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_6\text{O}_5\text{H}_2)] \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Abschnitt 6.3/8.3). Es handelt sich dabei um „state of the art“ Materialien in diesem Anwendungsgebiet und alle basieren auf $[\text{AlO}_6]$ -Polyederketten, welche mit gewinkelten Dicarboxylationen verknüpft sind.

Der Weg zur Anwendung als Adsorbens in ADCs besteht aus mehreren Schritten:

1. Synthese

Auf Grund der großen Menge an Adsorbens, welche in einer Anlage verbaut werden muss, ist eine „grüne“ skalierbare „grüne“ Synthese eine wichtige Grundvoraussetzung.

Für **MIL-160** wurde 2017 eine solche Synthese veröffentlicht, für **CAU-10** war jedoch zum Start dieser Arbeit nur eine Synthese unter Verwendung des giftigen und umweltschädlichen Lösungsmittels N,N-Dimethylformamid (DMF) unter autogenem Druck bekannt. Diese wurde 2016 durch eine weitere Veröffentlichung, nun mit einem Gemisch aus Wasser und DMF als Lösungsmittel unter Umgebungsdruck, ergänzt. Daher war der erste und wichtigste Punkt die Etablierung einer skalierbaren „grünen“ Synthese für **CAU-10**. Diese nutzt eine 5 V% ethanolische Lösung als Lösungsmittel und Aluminiumsulfatlösung ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$) als Metallquelle. Des Weiteren wird der Linker Isophthalsäure als Natriumsalzlösung ($m\text{-Na}_2\text{BDC}(\text{aq})$) und Natriumaluminatlösung ($\text{NaAlO}_2(\text{aq})$) als kombinierte Base und zusätzliche Metallquelle eingesetzt. Es kann in einem 10 L Reaktor in 10 h Reaktionszeit unter Rückfluss und Umgebungsdruck ca. 1/2 kg CAU-10-H pro Synthese hergestellt werden, wobei die Ausbeute >90 % beträgt.

Die Darstellung von **CAU-23**, als bisher unbekannte Verbindung, wurde von vornherein als skalierbare „grüne“ Synthese konzipiert. Diese nutzt Wasser als Lösungsmittel und eine Aluminiumchloridlösung ($\text{AlCl}_3(\text{aq})$) als Metallquelle. Des Weiteren wird der Linker Thiophendicarbonsäure als Natriumsalzlösung ($\text{Na}_2\text{TDC}(\text{aq})$) und Natriumaluminatlösung ($\text{NaAlO}_2(\text{aq})$) als kombinierte Base und zusätzliche Metallquelle eingesetzt. Es kann pro Synthese ca. 4.7 g CAU-23 hergestellt werden, mit einer Ausbeute von ca. 85 %.

2. Kristallstruktur und Verhalten bei Wasseraufnahme

Da die Wassersorptionseigenschaften einer Verbindung, welche ausschlaggebend für die Eignung für den Einsatz in ADCs ist, immer ein Ergebnis der gesamten Kristallstruktur einer Verbindung ist, wurden Elektronen- bzw. Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt.

Für **CAU-10** wurde die Kristallstruktur der wasserbeladenen und wasserfreien Verbindung bereits 2016 publiziert, für **MIL-160**, welches als isoretikulär zu CAU-10 postuliert wurde, wurde 2016 lediglich ein Strukturmodell angegeben. Daher wurde MIL-160 reproduziert und röntgenographisch untersucht. Dazu wurden Röntgenpulverdiffraktogramme an der Synchrotronquelle, Diamond Light Source in England, aufgenommen. Vermessen wurde eine wasserfreie und eine mit Wasser beladene (jeweils bei 25 °C) Probe. MIL-160 zeigt, wie CAU-10 und CAU-23 auch, eine reversible strukturelle Flexibilität bei Wasseraufnahme. Um dies weiter zu untersuchen wurde eine mit Stickstoff beladene Probe bei 80 K vermessen und das Verhalten der wasserfreien Verbindung zwischen 80 und 400 K untersucht.

Die unbeladene Struktur konnte mit Hilfe der erhaltenen Daten verfeinert werden und es zeigte sich, dass die postulierte Isoretikularität zwischen CAU-10 und MIL-160 zutreffend ist. Die mit Wasser beladene Struktur wurde ebenfalls aus den erhaltenen Daten verfeinert und die Wasserpositionen in der Struktur bestimmt. Es zeigt sich eine strukturelle Flexibilität (inkl. Änderung der Symmetrie) zwischen den beiden Beladungszuständen für Wasser. Dieses Phänomen ist ebenfalls bei der Verbindung CAU-10 beobachtet worden. Für beide Strukturen wurde mittels DFT Rechnung die Genauigkeit der in der Verfeinerung erhaltenen Struktur nachvollzogen und es zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen verfeinerter und berechneter Struktur.

Um herauszufinden ob die Adsorption von Stickstoff ebenfalls zu einer strukturellen Änderung führt, wurde wasserfreies MIL-160 Struktur bei 1 bar mit Stickstoff beladen und die Struktur bestimmt. Die mit Stickstoff beladene Struktur weist bei 80 K die gleich Symmetrie wie die unbeladene Struktur auf, kristallisiert also nicht wie die wasserbeladene in der Raumgruppe $I4_1md$ sondern in der Raumgruppe $I4_1amd$.

Beladung	leer	4 H ₂ O	2.3 N ₂
Temperatur	25 °C	25 °C	80 K (1 bar N ₂)
λ /Å	0.8252491(1)	0.8252491(1)	0.8253100(3)
Raumgruppe	<i>I4₁/amd</i>	<i>I4₁md</i>	<i>I4₁/amd</i>
<i>a = b</i> [Å]	21.07379(13)	20.97988(17)	21.1355(3)
<i>c</i> [Å]	10.64692(8)	10.70096(11)	10.67635(17)
Cell volume /Å³	4728.35(7)	4710.09(9)	4769.21(14)
<i>R</i>_{WP} [%]	9.4	6.3	3.1
<i>R</i>_{Bragg} [%]	2.0	1.7	2.0
χ^2	4.00	2.25	44.89

Es wurde ebenfalls der Einfluss der Temperatur auf die unbeladene Struktur im Temperaturbereich von 80 bis 400 K untersucht. Bei Temperaturänderung verändert sich die Struktur nur sehr wenig. Es lässt sich also keine Strukturelle Flexibilität durch Änderung der Temperatur induzieren.

Für **CAU-23**, als neuartige Verbindung bestand die Herausforderung darin, die Kristallstruktur zu bestimmen. Als zusätzliche Schwierigkeit stellte sich die Tatsache heraus, dass CAU-23 als nanoskalige Kristalle (ca. 200 nm) anfällt. Dies macht eine Strukturlösung bzw. -verfeinerung schwierig, da nicht auf Strukturlösung aus Einkristallröntgenbeugungsdaten zurückgegriffen werden konnte. Deswegen wurde die Strukturlösung anhand von Einkristallelektronenbeugungsdaten, gemessen unter Nutzung der cRED Methode (*engl. continiuous rotating electron diffraction*) an einem Transmissionselektronenmikroskop, durchgeführt. Das so erhaltene Strukturmodell wurde an einem Röntgenpulverdiffraktogramm einer wasserfreien Probe, gemessen an der Synchrotronquelle Diamond Light Source in England, verfeinert. Um die Struktur der wasserbeladenen Verbindung zu bestimmen wurde eine Langzeit-röntgenpulverbeugungsmessung an einem Laborgerät durchgeführt und die Struktur anhand der erhaltenen Daten verfeinert.

Messmethode	Elektronenbeugung	Röntgenbeugung	Röntgenbeugung
Art	unbeladen	unbeladen	wasserbeladen
Wellenlänge	0.0251 Å	0.82531(1) Å	Cu-K α 1
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12$ (No. 18)	$P2_12_12$ (No. 18)	$P2_12_12$ (No. 18)
a [Å]	15.8(4)	15.53(5)	15.4370(14)
b [Å]	24.1(5)	24.20(8)	24.0600(16)
c [Å]	14.1(3)	14.11(4)	14.2606(12)
Volume [Å ³]	5369(210)	5300(30)	5296.6(8)
R_{wp}		4.981	4.145
R_{exp}		0.342	0.338
GoF	1.466	14.533	12.270

CAU-23 zeigt dabei die von CAU-10 und MIL-160 bekannte Flexibilität, es wird aber kein Symmetrieänderung beim Übergang von der wasserfreien zur wasserbeladener Form beobachtet.

3. Sorptionseigenschaften bzgl. Wasser und Stickstoff

Die Sorptionseigenschaften von **CAU-10** und **MIL-160** waren bereits Gegenstand vorangehender Untersuchungen und wurden daher in dieser Arbeit nicht näher betrachtet.

Die Sorptionseigenschaften von der neuartigen Verbindung **CAU-23** wurden vermessen. CAU-23 weist ein Typ I Verlauf in einer Stickstoffsorptionsisotherme, gemessen bei 77 K auf. Eine Auswertung nach BET ergibt eine spezifische Oberfläche von 1250 m²/g und ein Mikroporenvolumen von 0.48 cm³/g. Eine Berechnung der theoretisch zugänglichen Oberfläche zeigt mit 1330 m²/g eine kleine Abweichung, welche aber innerhalb des Fehlers liegt. Die Wassersorptionskurve von CAU-23 zeigt eine sigmoidale einstufige Aufnahme bei $p/p^0 = 0.26$ mit einer Kapazität von 375 mg/g.

Um die Wasseradsorption weiter zu untersuchen wurde der Mechanismus der Wasseraufnahme in die Struktur mittels GCMC-Berechnungen simuliert. Die dabei erhaltene berechnete Wasseradsorptionskurve steht in Übereinstimmung mit der gemessenen.

Stabilitätsmessungen

Die wichtigste Eigenschaft für ein Adsorbens, neben den passenden Sorptionseigenschaften, ist dessen Stabilität unter Anwendungsbedingungen. Dieses kann in Langzeitzyklentests nachgewiesen werden. Dafür wird Wasser in das Material, in einer Wasserdampf-Atmosphäre, durch abwechselndes Anlegen einer niedrigen und

hohen Temperatur ad- bzw. desorbiert. Um eine Aussagekraft für die Anwendung in ADCs zu haben, in diesen kann ein Material während der Lebenszeit mehrere hunderttausend Zyklen durchlaufen, sind wenigstens ein paar Tausend Zyklen notwendig.

Für **CAU-10** wurde bereits in einer 2016 veröffentlichten Studie die Stabilität in 10000 Zyklen nachgewiesen, für **MIL-160** wurde die Stabilität auf Grund der Isoretikularität zu CAU-10 postuliert. Um die Stabilität **CAU-23** unter Bedingungen wie sie einer Adsorptionskältemaschine herrschen zu bestimmen, wurde die Verbindung in einer speziell dafür entwickelten Apparatur 5000 Ad- bzw. Desorptionszyklen ausgesetzt. Es wurde keinerlei Kapazitätsverlust beobachtet.

4. Beschichtung und Formkörper

Um eine gute thermische Anbindung an einen Wärmetauscher, wie er in der späteren Anwendung eingesetzt wird, zu gewährleisten, muss eine Formulierung für eine binderbasierte Beschichtung entwickelt werden. Diese muss zugänglich für Wasser sein und mechanisch stabil.

MIL-160 wurde in andern Studien auf seine Eignung in wasserbasierten Adsorptionsanwendungen untersucht und dies war somit nicht ein Teil dieser Arbeit.

Für **CAU-10** wurde eine Formulierung für eine binderbasierte Beschichtung (Binder = SilRes[®]-MP50E) entwickelt. Der Vorteil dieses Binders liegt darin, dass das Lösungsmittel, mit welchem er vor dem thermischen Aushärteprozess vermischt ist, Wasser ist. Daher konnte eine „grüne“ Art der Beschichtung mit CAU-10 entwickelt werden. Der fertig angemischte Slurry besteht aus dem Binder, Wasser und CAU-10. Es ist wichtig für eine korrekte Anmischung des Slurrys den Wassergehalt in den Poren von CAU-10 zu berücksichtigen. Die Viskosität des Slurrys wurde untersucht und er zeigt scherverdünnende Eigenschaften.

Mit der gefundenen Formulierung wurden Aluminiumbleche beschichtet und Formkörper hergestellt. Die Beschichtung auf den Blechen wurde in Kratz- (2 x 2 mm Gitter) und Biegeversuchen (8 und 16 mm Dorn) auf ihre mechanische Stabilität getestet und zeigt eine für die angedachte Anwendung ausreichende Stabilität. Die Formkörper wurden in einer Thermogravimetrieapparatur mit einem befeuchteten Stickstoffstrom beaufschlagt und vermessen. Dabei wurden die Wasserdampfdrücke bei den Messungen so gewählt, dass sie den Drücken in einer Adsorptionskältemaschine entsprechen. Sie zeigten im Adsorptionsfall (12 mbar Wasserdampfdruck) eine Aufnahme von Wasser bei < 40 °C und im Desorptionsfall (56 mbar Wasserdampfdruck) eine Abgabe von Wasser bei ≥ 70°C. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Kapazität an Wasser pro Masse CAU-10 (0.3 g_{H₂O}/g_{CAU-10}) die aufgenommen werden kann durch den Binder nicht beeinflusst wird.

Des Weiteren wurde die Wärmekapazität des CAU-10/ Binder Komposits bestimmt (20-140 °C). Sie ist temperaturabhängig und kann durch folgende Geradengleichung im genannten Temperaturintervall beschrieben werden: $c_p = 0.87 + 0.0011 \cdot T$ [$\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$] ($R^2 = 99.263$).

Für **CAU-23** wurde eine zu CAU-10 analoge Beschichtung mit dem Binder SilRes[®]-MP50E entwickelt. Es wurde die Dichte des MOF/Binder Komposits bestimmt ($0.46 \text{ g}_{\text{Komposit}}/\text{cm}^3$). Daraus lässt sich, unter Zuhilfenahme der gravimetrischen Wassersorptionskapazität ($0.375 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{MOF}}$) und des eingesetzten Binderanteils die volumetrische Speicherkapazität bzgl. Wasser bestimmen. Diese beträgt $0.14 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{cm}^3_{\text{Komposit}}$.

5. Anwendung in Adsorptionskältemaschinen

Um die Anwendbarkeit eines Materials in ADCs zu spezifizieren sind bestimmte Temperaturenvariablen zu bestimmen ($T_n/T_m/T_h$, siehe Abschnitt 5). Diese sind vor allem entscheidend um die Nutzbarkeit eines Materials unter eben diesen Temperaturbedingungen zu bestimmen. Unter Nutzung dieser Erkenntnisse kann dann in einem letzten Schritt die Kälteleistung eines MOF/Binder Komposits auf einem Wärmetauscher bestimmt werden.

Für **MIL-160** wurde die Eignung des Materials in Adsorptionswärmepumpen bestimmt. Eine Einordnung des Materials für ADCs fand nicht statt.

Um eine Aussage über die Leistung, welche in einer mit **CAU-10** bestückten Kälteanlage zu erwarten ist, zu erhalten, wurde ein vollformatiger Wärmetauscher aus Aluminium ($V = 0.94 \text{ L}$, $m = 514.19 \text{ g}$) mit CAU-10-H/SilRes[®]-MP50E beschichtet (157 g CAU-10 und 191 g Gesamtgewicht des Komposits). In einer speziellen, extra für die Vermessung von vollformatigen Wärmetauscher gebauten Messapparatur am Fraunhofer Institut ISE in Freiburg, wurde der mit CAU-10 beschichtete Wärmetauscher vermessen. Es wurden zwei Temperaturtripel untersucht ($T_n/T_m/T_h = 10/30/70$ bzw. $14/34/70$ °C). Das auf dem Wärmetauscher aufgebrauchte CAU-10-H zeigte eine Aufnahme von $X_{0-90\%} = 37.5$ bzw. 37.8 g Wasser in 483 bzw. 430 s . Mit den ermittelten Werten und der Verdampfungsenthalpie von Wasser (2441 kJ/kg) lassen sich nun Leistungswerte bestimmen: Kälteleistung = 189 bzw. 215 W , spezifische volumetrische Leistung = 201 bzw. $229 \text{ W/L}_{\text{Ads.}+\text{Wü}}$, spezifische massebezogene Leistung = 1204 bzw. $1369 \text{ W/kg}_{\text{CAU-10}}$ und eine maximale Leistung von 3790 bzw. 3900 W .

Die Materialkosten und die Arbeitszeit, die benötigt werden um CAU-10, das CAU-10/Binder Komposit herzustellen bzw. den Wärmeübertrager zu beschichten (dies beinhaltet keine Messungen des erhaltenen Produkts, Energiekosten oder

Investitionskosten) wurden abgeschätzt: 4.93 kg CAU-10: 314.30 € und 20 h Arbeitszeit; 14.78 kg CAU-10/Binder Komposit: 353.49 € und 2 h Arbeit; Beschichtung des Wärmeübertragers: 100 € für den Wü und 3 h Arbeitszeit. Dies führt zu Materialkosten für die Herstellung des vorgestellten beschichteten Wärmeübertragers von 110 € und 3:30 h Arbeitszeit.

Es wurden für **CAU-23** bei unterschiedlichen Temperaturen (25, 40, 60 °C) Wassersorptionsisothermen aufgenommen und daraus eine Adsorptionenthalpie von -48.2 kJ/mol bestimmt. Aus den erhaltenen Daten wurde die desorptionstemperaturabhängige Effizienz Zahl (COP, engl. coefficient of performance, $T_n = 10\text{ °C}$, $T_m = 30\text{ °C}$) für CAU-23 berechnet. CAU-23 zeigt bei einer Desorptionstemperatur größer als 50°C einen COP von ~0.8.

Aus den Daten, die aus den temperaturabhängigen Wassersorptionsmessungen erhaltenen wurden, wurde sowohl für den Adsorptionsschritt als auch für den Desorptionsschritt die Beladung in Abhängigkeit der drei Temperaturen ($T_n/T_m/T_h$) berechnet. Dies ermöglicht Temperaturtripler zu bestimmen, bei denen CAU-23 seine maximale Wasserkapazität von 0.37 g/g als Differenz zwischen adsorbiertem und desorbiertem Zustand aufweist (z.B. $T_n > 7\text{ °C}$, $T_m < 30\text{ °C}$, $T_h > 60\text{ °C}$). CAU-23 ist damit das Material mit der niedrigsten Ausheiztemperatur (T_h), welches einen sigmoidalen Verlauf und eine hohe Wasserkapazität aufweist.

6. Ausblick

Alle drei Materialien eignen sich, nachgewiesenermaßen, für die Anwendung als Adsorbens in Adsorptionskältemaschinen. Die Entwicklung hin zum Bau einer Adsorptionskältemaschine ist allerdings unterschiedlich weit fortgeschritten.

Bei **CAU-10** ist die Entwicklung am weitesten fortgeschritten. Es wurde ein vollständiger Wärmetauscher beschichtet, welcher in einer Messung und ADC Bedingungen gute Leistungswerte gezeigt hat. Der nächste Schritt ist die Optimierung der Beschichtungsmenge auf dem Wärmetauscher, welcher einen großen Einfluss auf die Leistung haben kann. Es muss also die optimale Beschichtungsdicke des Wärmeübertragers mit dem MOF/Binder Komposit identifiziert werden. Als nächsten Schritt kann dann der Einsatz in einer Pilotanlage folgen.

Für **MIL-160** wurde sich von den Autoren der bisherigen Studien auf die Verwendung des Materials in Adsorptionswärmepumpen beschränkt. Ein nächster Schritt wäre die Erhebung der für ADCs spezifischen Werte und ein Stabilitätstest des Materials. Sollte dieser Schritt erfolgreich sein, ist der Test mit einem vollformatigen beschichteten Wärmeüberträger zur Bestimmung der möglichen Kälteleistung der nächste Schritt.

Da für **CAU-23** viele der für die Anwendung in ADCs benötigten Werte schon bestimmt wurden, ist die Herstellung und Vermessung eines vollformatigen, mit CAU-23 beschichteten Wärmeübertragers der nächste Schritt. So kann die erwartbare Kälteleistung bestimmt und die für einen Einsatz in einer Pilotanlage nötigen Werte bestimmt werden.

8. Anhang

8.1 Anhang zu Abschnitt 6.1

Der Anhang zum Manuskript (Abschnitt 6.1) wurde in der vorliegenden Version in der elektronischen Version der Fachzeitschrift „Advanced Materials“ im Februar 2018 veröffentlicht. Der Nachdruck erfolgt mit freundlicher Genehmigung von Wiley VCH, Weinheim und Advanced Materials.

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201705869>

ADVANCED MATERIALS

Supporting Information

for *Adv. Mater.*, DOI: 10.1002/adma.201705869

Scalable Green Synthesis and Full-Scale Test of the Metal–Organic Framework CAU-10-H for Use in Adsorption-Driven Chillers

Dirk Lenzen, Phillip Bendix, Helge Reinsch, Dominik Fröhlich, Harry Kummer, Marc Möllers, Philipp P. C. Hügenell, Roger Gläser, Stefan Henninger, and Norbert Stock**

FD0I: 10.1002/adma.201705869

Supporting Information

Scalable Green Synthesis and Full-Scale Test of the Metal-Organic Framework

CAU-10-H for Use in Adsorption Driven Chillers

*By Dirk Lenzen, Phillip Bendix, Helge Reinsch, Dominik Fröhlich, Harry Kummer, Marc Möllers, Philipp P. C. Hügenell, Roger Gläser, Stefan Henninger, * Norbert Stock.**

D. Lenzen, Dr. H. Reinsch, Prof. N. Stock
Christian-Albrechts-Universität Kiel,
Institut für Anorganische Chemie,
Max-Eyth-Str. 2, 24118 Kiel, Germany
E-mail: stock@ac.uni-kiel.de

P. Bendix, Dr. D. Fröhlich, H. Kummer, P. P. C. Hügenell, Dr. S. Henninger
Department Heating and Cooling Technologies
Group Sorption Materials
Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstrasse 2, 79110 Freiburg, Germany
E-mail: stefan.henninger@ise.fraunhofer.de

M. Möllers
Department Heating and Cooling Technologies
Group Equipment and Component Development
Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstrasse 2, 79110 Freiburg, Germany

Prof. R. Gläser
Universität Leipzig
Institut für Technische Chemie
Linnéstraße 3, 04103 Leipzig, Germany

Abbreviations

Abbreviation	long name
<i>m</i> -Na ₂ BDC	Sodium isophthalate (meta-sodium benzene dicarboxylate)
<i>m</i> -BDC	Isophthalate ion (meta-benzene dicarboxylate ion)
PXRD	Powder X-ray diffraction
TG-DSC	Thermogravimetry - differential scanning calorimetry
PTFE	Polytetrafluoroethylene
VSCP	Volumetric specific cooling power
SCP	Specific cooling power
n. a.	Not available

1. Synthesis and Characterization

All chemicals are commercially available and were used without further purification.

1.1 Synthesis of CAU-10-H

For the synthesis of CAU-10-H two different reaction routes were developed using high throughput methods. Both were scaled up subsequently. All starting materials were used as aqueous solutions.

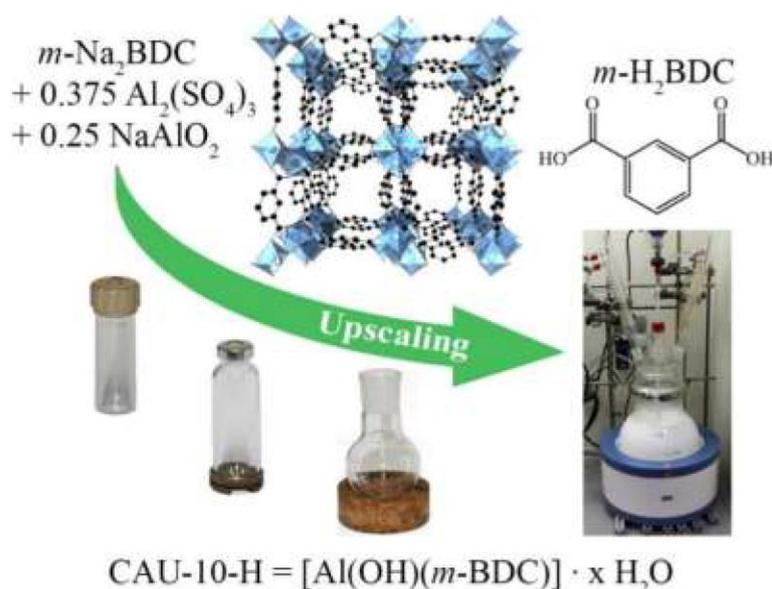


Figure S1. Reaction conditions for the green synthesis of CAU-10-H (top left); structure of CAU-10-H (top middle) and the used linker (as acid, top right). Scheme of the synthesis development starting from high-throughput microwave reaction vessels to establish the new reaction conditions (left vessel, 4 mL), upscaling in an microwave oven (middle vessel, 30 mL), further upscaling in an open reaction system using a 250 mL round bottom flask and as the last step the upscaling to a 10 L round bottom flask (bottom right).

First reaction route to CAU-10-H

The first reaction route for the water based synthesis of CAU-10-H was established by using high-throughput methods, but only the procedure of the synthesis scale up is presented. 127.5 mL water, 7.5 mL ethanol and 90 mL *m*-Na₂BDC (0.5 mol L⁻¹, 45 mmol) were mixed in a 250 mL round bottom flask. Then 45 mL Al₂(SO₄)₃ (0.5 mol L⁻¹, 22.5 mmol) and 22.5 mL NaOH (2 mol L⁻¹, 45 mmol) were added under stirring. The addition of the aluminum metal source leads to a white precipitate. The reaction mixture was heated under strong stirring at reflux conditions for 3 h, subsequently filtrated hot and washed thoroughly with water and ethanol. A white powder was obtained. The product contains a small amount of a crystalline impurity (Natronalunite; [NaAl₃(SO₄)₂(OH)₆], #ICSD = 44626).

Second reaction route to CAU-10-H in a high-throughput microwave reaction system.

The reaction was carried out in an Anton Paar Synthos 3000 microwave oven using the rotor 4x24MG5 and 4 mL glass reaction vials with PTFE seal and screw cap. 600 μL *m*-Na₂BDC (0.5 mol L⁻¹, 300 μmol), 100 μL ethanol and 925 μL water were mixed under stirring with 225 μL Al₂(SO₄)₃ 0.5 mol L⁻¹, 113 μmol) and 150 μL NaAlO₂ (0.5 mol L⁻¹, 75 μmol). The reaction mixture was heated to 100 °C for 5 h, the obtained solid was filtered off, washed with water and ethanol and dried at 80 °C for 12 h.

Second reaction route to CAU-10-H in a single microwave reaction system (30 mL vials)

The reaction was carried out in a Biotage Initiator+ microwave oven using 30 mL glass vials with a PTFE seal. 4 mL Na₂BDC (0.5 mol L⁻¹, 2 mmol), 0.75 mL ethanol and 7.75 mL water were mixed under stirring with 1.5 mL Al₂(SO₄)₃ (0.5 mol L⁻¹, 0.75 mmol) and 1 mL NaAlO₂ (0.5 mol L⁻¹, 0.5 mmol). The reaction mixture was heated to 100 °C for 5 h, the obtained solid was filtered off, washed with water and ethanol and dried at 80 °C for 12 h. 352.6 mg of a white powder were obtained (84 wt% yield, based on the amount of linker).

Second reaction route to CAU-10-H in a round bottom flask (250 mL)

For further scale up the reaction was carried out in a 250 mL round bottom flask using an oil bath at 130 °C and the 22.5-fold amounts. 90 mL *m*-Na₂BDC (0.5 mol L⁻¹, 45 mmol) and 7.5 mL ethanol were mixed under stirring with 33.75 mL Al₂(SO₄)₃ (0.5 mol L⁻¹, 16.875 mmol) and 22.5 mL NaAlO₂ (0.5 mol L⁻¹, 11.25 mmol). The reaction mixture was heated under stirring at reflux conditions for 3 h. After filtration, washing with water and ethanol and drying at 80 °C for 12 h a white powder, 8.98 g (95 wt% yield, based on the amount of linker) of CAU-10-H were obtained.

PXRD measurements were carried out on a Stoe Stadi P diffractometer in transmission geometry equipped with Cu-K_{α1} radiation, a curved germanium monochromator and a linear MYTHEN detector with an aperture angle of 17°.

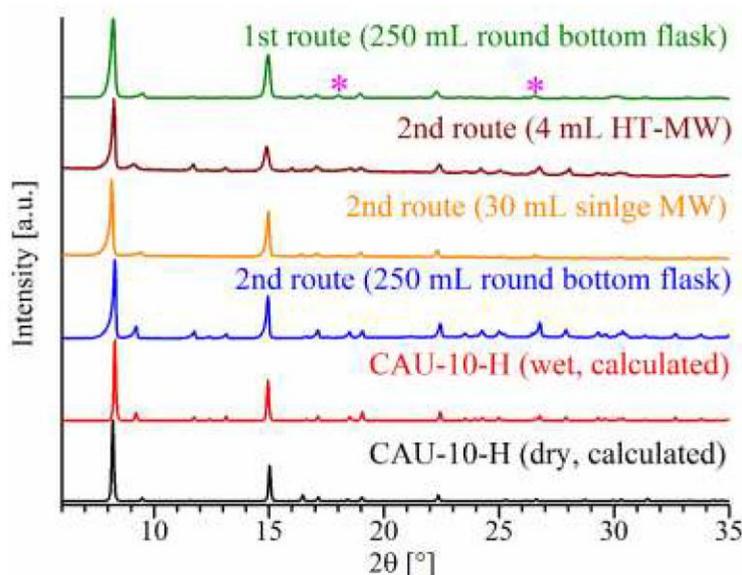


Figure S2. PXRD measurements of CAU-10-H synthesized at different scales and calculated PXRD patterns. Pink asterisks mark the impurity Natronalunite (NaAl₃(OH)₆(SO₄)₂) (#ICSD = 44626) observed in the reaction products of the first reaction route.

Second reaction route of CAU-10-H in a large round bottom flask (10 L)

For the full scale application test a large amount of CAU-10-H is a prerequisite. Therefore 5.04 L *m*-Na₂BDC (0.5 mol L⁻¹, 2.52 mol); were mixed with 420 mL ethanol. Then 1.89 L Al₂(SO₄)₃ (0.5 mol L⁻¹, 0.945 mol) forming a white precipitate and 1.26 L NaAlO₂ (0.5 mol L⁻¹, 0.63 mol) were added under stirring and the reaction mixture was heated under reflux conditions for 10 h. After filtration of the reaction mixture, the obtained powder was washed with 30 L of water. For purification the powder is then dispersed in 5 L water, heated to reflux conditions for 1 h and hot filtrated and washed again. After drying for 12 h at 100 °C a white powder, ~500 g (~93 % yield; calculated for the amount of linker) of CAU-10-H, is obtained. To obtain 6 kg of dry CAU-10-H powder the reaction was carried out 12 times.

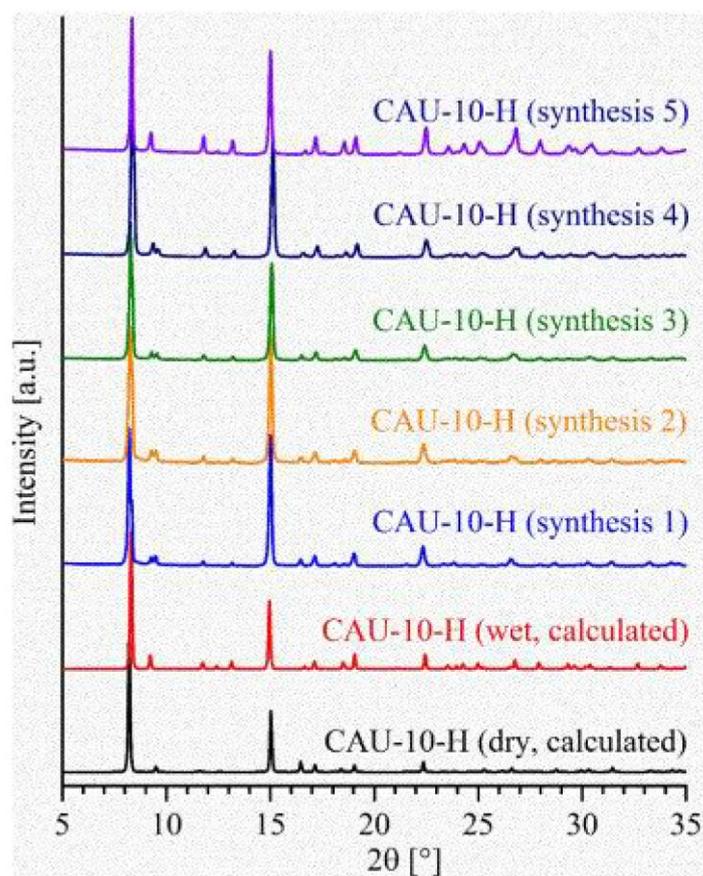


Figure S3. PXRD measurements of the first five reaction products (CAU-10-H) at 10 L scale using exactly the same synthesis conditions in a 10 L reactor and calculated powder patterns of CAU-10-H (dry and wet form). Depending on the ambient humidity CAU-10-H is occurring in the dry form, wet form or a mixture thereof.

1.2 Infrared spectroscopy

The infrared spectra of the reaction product obtained in a 250 mL round bottom flask were measured on a Bruker Alpha-P IR spectrometer.

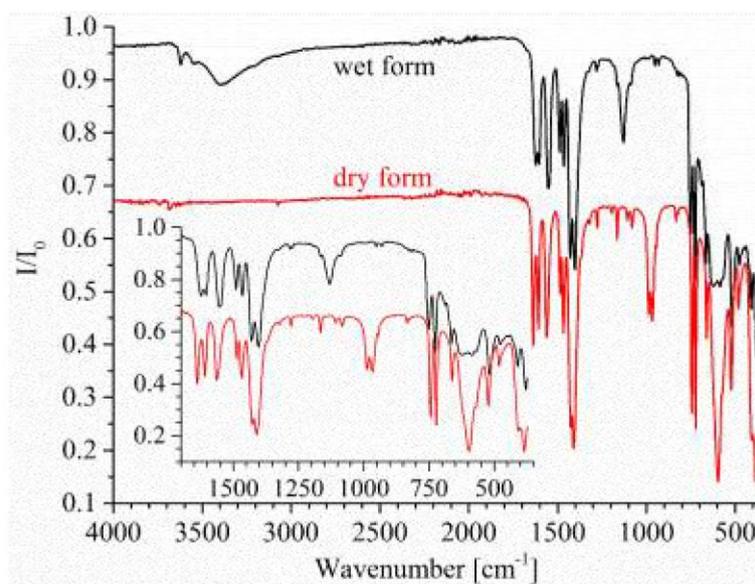


Figure S4. IR spectra of CAU-10-H powder in the wet (black) and dry (red) form. The dry form is printed with a y-axis offset of -0.3.

1.3 Sorption Measurements

Sorption measurements were carried out as volumetric nitrogen and water measurement using a BEL Japan Inc. Belsorpmax. Sample activation was carried out at 150 °C for 16 h under reduced pressure.

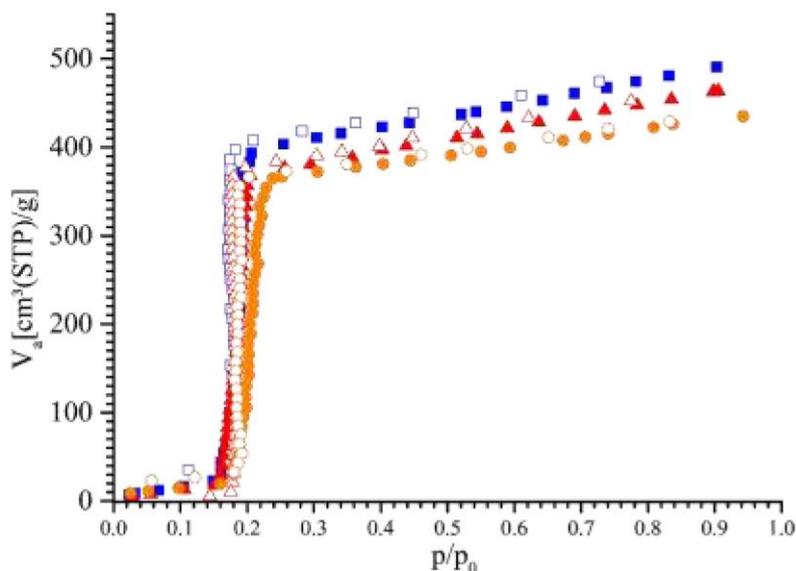


Figure S5. Water sorption isotherms at 25 °C of CAU-10-H obtained by microwave assisted heating in a 30 mL vial (red triangles), from a reaction in a 250 mL round bottom flask (blue squares) and a 10 L reactor (orange dots). Filled symbols represents the adsorption curve, empty symbols the desorption curve.

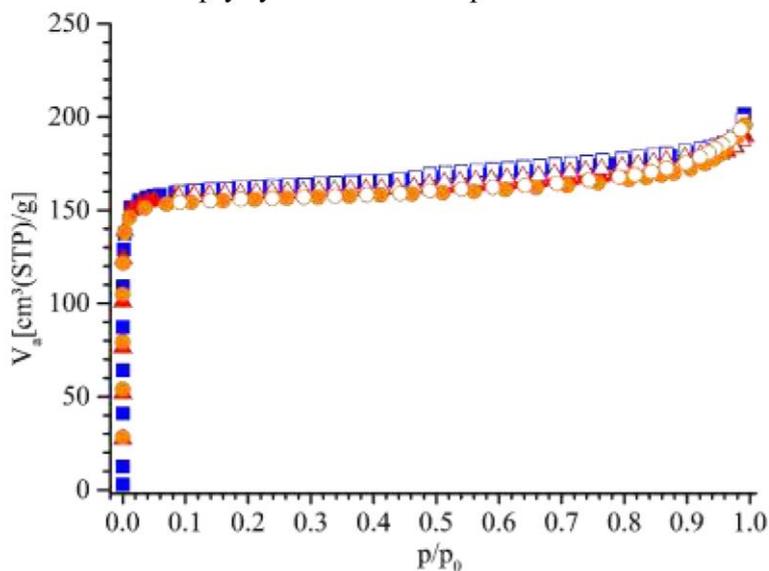


Figure S6. Nitrogen sorption measurements at 77 K of CAU-10-H from microwave assisted reaction in a 30 mL vial (red triangles), from a reaction in a 250 mL round bottom flask (blue squares) and a 10 L reactor (orange dots). Filled symbols represents the adsorption curve, empty symbols the desorption curve.

1.4 Thermogravimetric characterization

For the thermogravimetric measurement a sample from the 250 mL batch reactor synthesis was chosen. Thermogravimetric curve was recorded in air on a Netsch STA-409CD (heating rate = 4 K min⁻¹, gas flow = 20 mL min⁻¹).

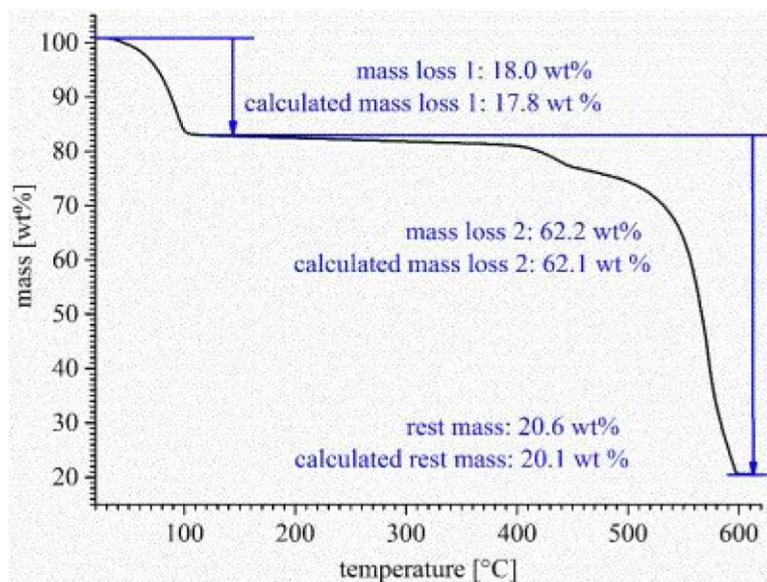


Figure S7. Results of the thermogravimetric measurement of CAU-10-H powder (black), the mass loss during the measurement and the calculated mass loss (blue). The calculated mass losses correspond well to the formula $[\text{Al}(\text{OH})(m\text{-BDC})] \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$.

1.5 CAU-10-H cycling stability test

Powder X-ray diffraction analysis was performed on a Bruker D8 Advance diffractometer with DaVinci™ design, using Cu-K_α radiation in Bragg Brentano geometry. An MRI TC-humidity chamber, coupled to a humidified nitrogen flow generated by an AnsycoR humidifier was used for controlled humidity and *in-situ* PXRD cycle experiments.

In-situ PXRD cycle experiments were carried out with the sample kept at 40 °C and cycling between a wet (40 % rh) and dry (0 % rh) nitrogen flow. After 1 h of equilibration time the powder diffractogram was recorded. The measurement starts with a desorption cycle.

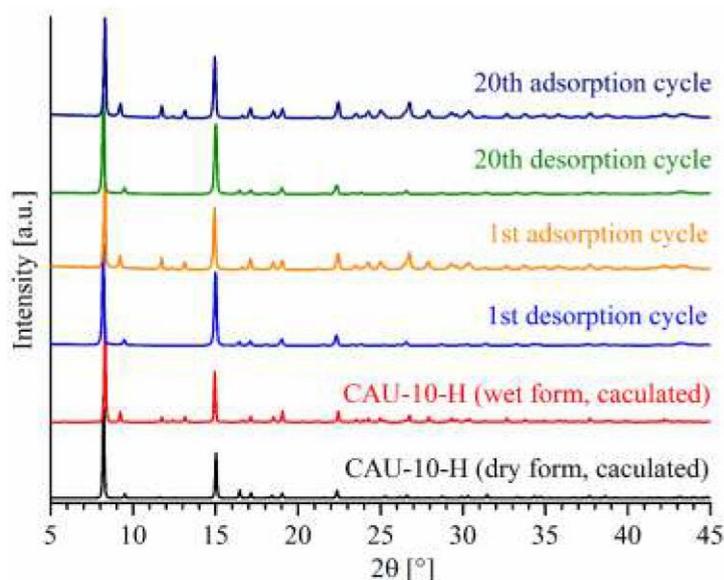


Figure S8. PXRD measurements of cycling experiment showing data after the first and last (20th) desorption and adsorption cycle.

2. Thermodynamic measurements of CAU-10-H powder and CAU-10-H/SilRes MP50E composite

The temperature programmed water adsorption and desorption experiments were carried out in a TG-DSC 111 (SETARAM Instrumentation). The samples were deposited in the measurement chamber and dry mass was determined at 150 °C in a dried argon gas stream after 10 h. Then the gas stream was switched to humidified argon gas (16.5 or 76.5 % rh, respectively, at 40 °C) and the measurement was started. After certain times the temperature was lowered (adsorption measurement) or raised (desorption measurement) and the weight is recorded continuously.

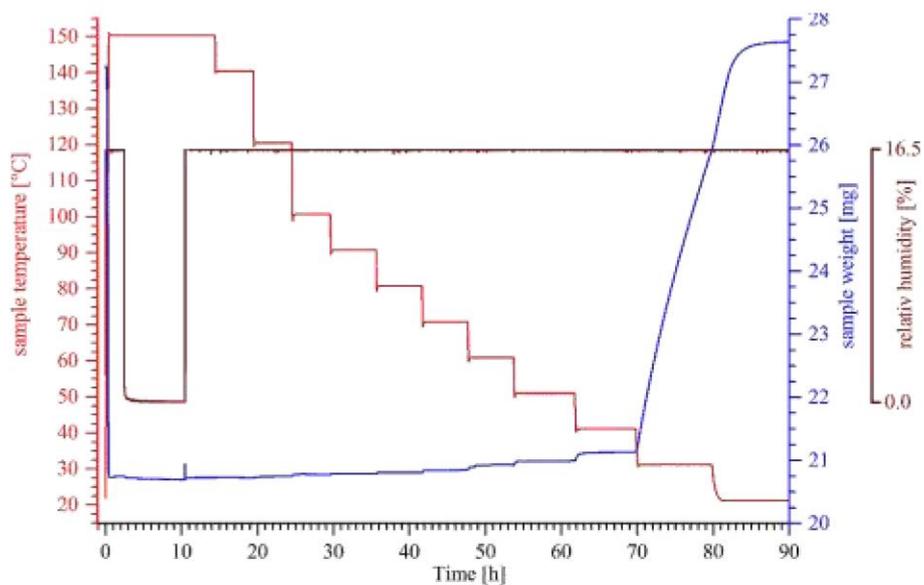


Figure S9. TG-DSC measurement of CAU-10-H powder in a water adsorption test.

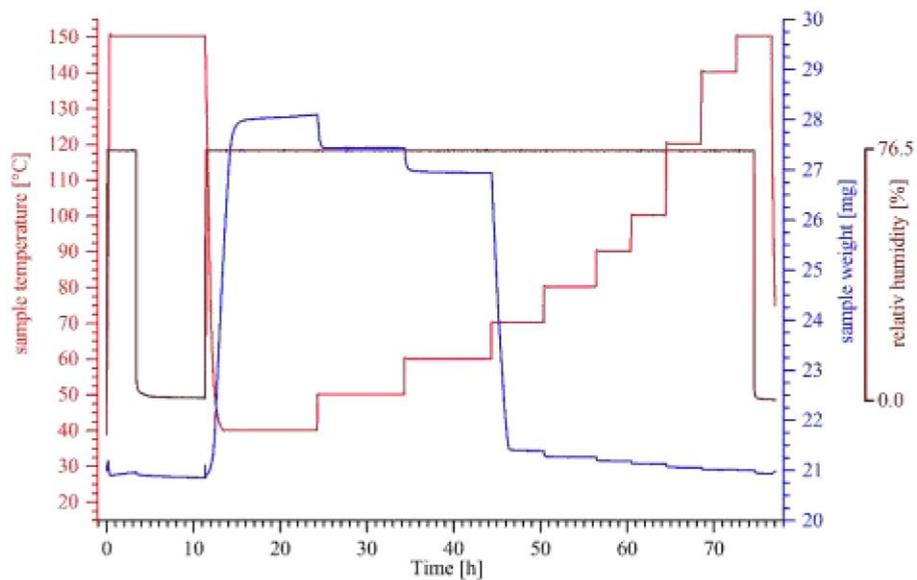


Figure S10. TG-DSC measurement of CAU-10-H powder in a water desorption test.

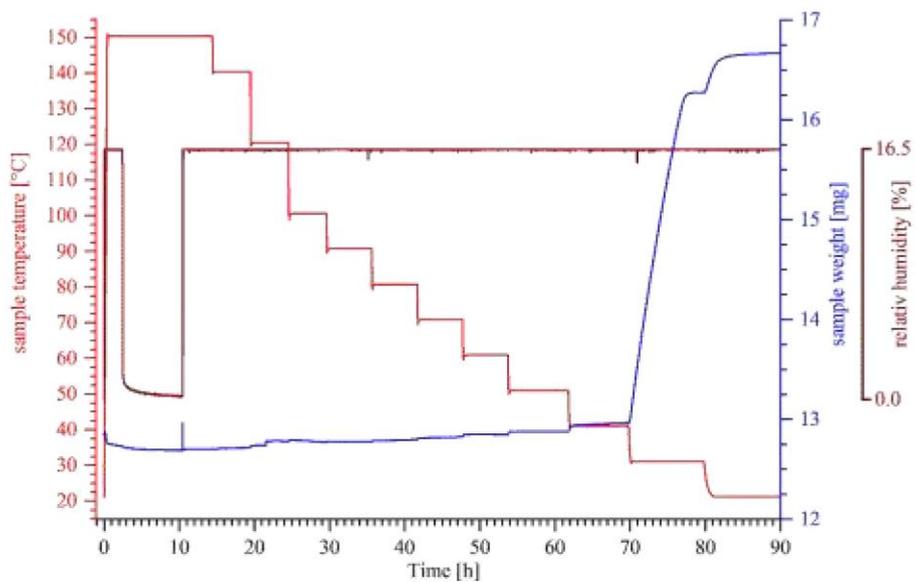


Figure S11. TG-DSC measurement of CAU-10-H/SilRes MP50E monolith in a water adsorption test.

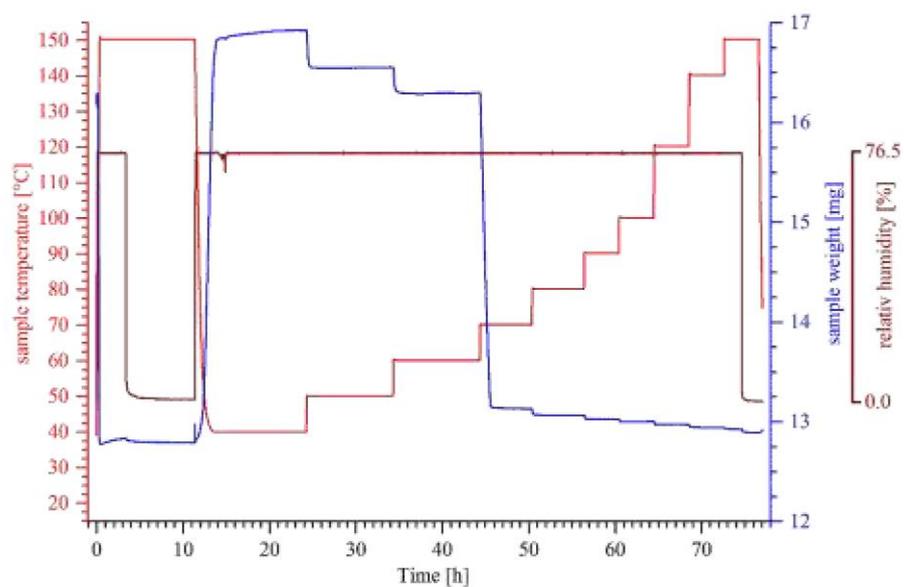


Figure S12. TG-DSC measurement of CAU-10-H/SilRes MP50E monolith in a water desorption test.

3. CAU-10-H/SilRes MP50E coatings

3.1 Preparation of metal sheets for coating

Aluminum sheets (AlMg3, 4 x 16 cm, 0.5 mm thickness) were thoroughly cleaned in acetone, dipped in 2 mol/L NaOH for 2 min and rinsed with distilled water. Adhesive strips (inner edge length of 19.88 mm) were attached to limit the size of the coating.



Figure S13. Adhesive strip (black) on metal sheet.

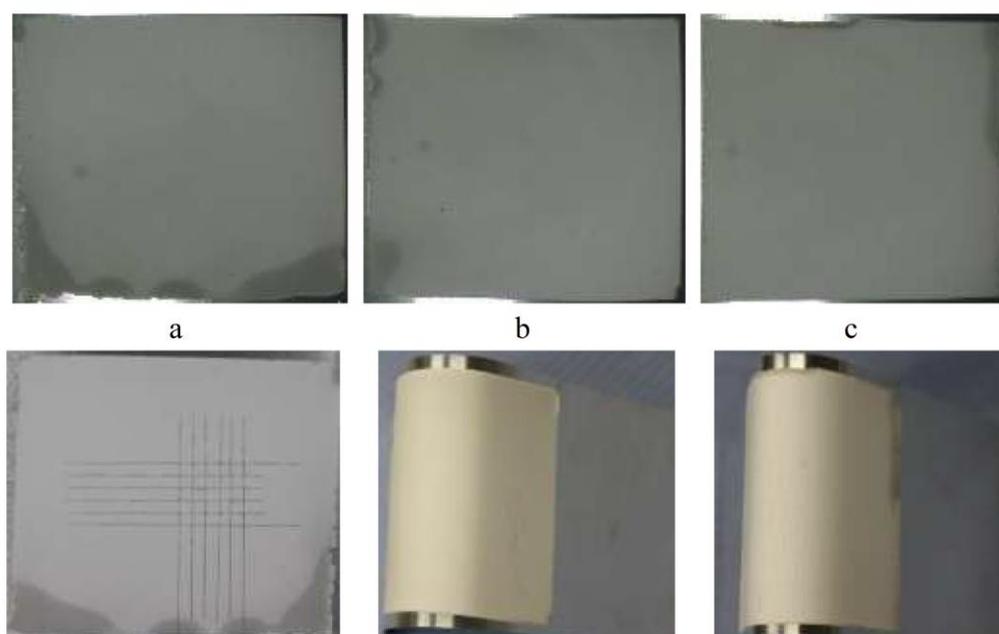
For the determination of the coating thickness the coating and the combined metal sheet and coating thickness was measured with a digital thickness gauge at 5 points and the thickness of the metal sheet was subtracted (as an average of 4 points).

3.2 Thin coatings of CAU-10-H/SilRes MP50E

For the coating of aluminum sheets the coating slurry was prepared by dispersing 494 mg CAU-10-H (residual water content 1.8 wt%) in 1.53 g deionized water by supersonic treatment (20 min, 45 kHz). The binder SilRes MP50E (150 mg) was added under continuous stirring. The pretreated aluminum sheets were coated manually using a pipette. After 1 d of drying the coated sheets were heated to 50 °C in 1 h, held 2 h, heated to 105°C in 3 h, held for 2 h, heated to 200 °C in 2 h and held at this temperature for 2 h.

Table S1. Amount of used slurry and coatings and the thickness of the coating with its standard deviation.

Name	slurry [mg]	coating after drying [mg]	MOF content [mg]	thickness of coating [μm]	standard deviation [μm]
coated metal sheet a	524	169	144	82	28
coated metal sheet b	526	172	172	94	33
coated metal sheet c	785	252	252	157	42

**Figure S14.** Thin coatings ($\sim 80\text{-}160\ \mu\text{m}$) of CAU-10-H/SilRes MP50E after the heating step (top line, a-c), tested in a cutting test ($2 \times 2\ \text{mm}$ cross cuttings, bottom left, a), and in bending tests (bend around $16\ \text{mm}$ mandrel, bottom middle, b; bend around $8\ \text{mm}$ mandrel, bottom right, c).

3.3 Thicker coatings of CAU-10-H/SilRes MP50E (also shown in the main paper)

The preparation procedure of the coatings is given in the experimental section of the main paper.

Table S2. Amount of used slurry and coatings and the thickness of the coating with its standard deviation.

Name	slurry [mg]	coating after drying [mg]	MOF content [mg]	thickness of coating [μm]	standard deviation [μm]
coated metal sheet d	2.81	541	460	516	237
coated metal sheet e	2.80	943	802	677	31

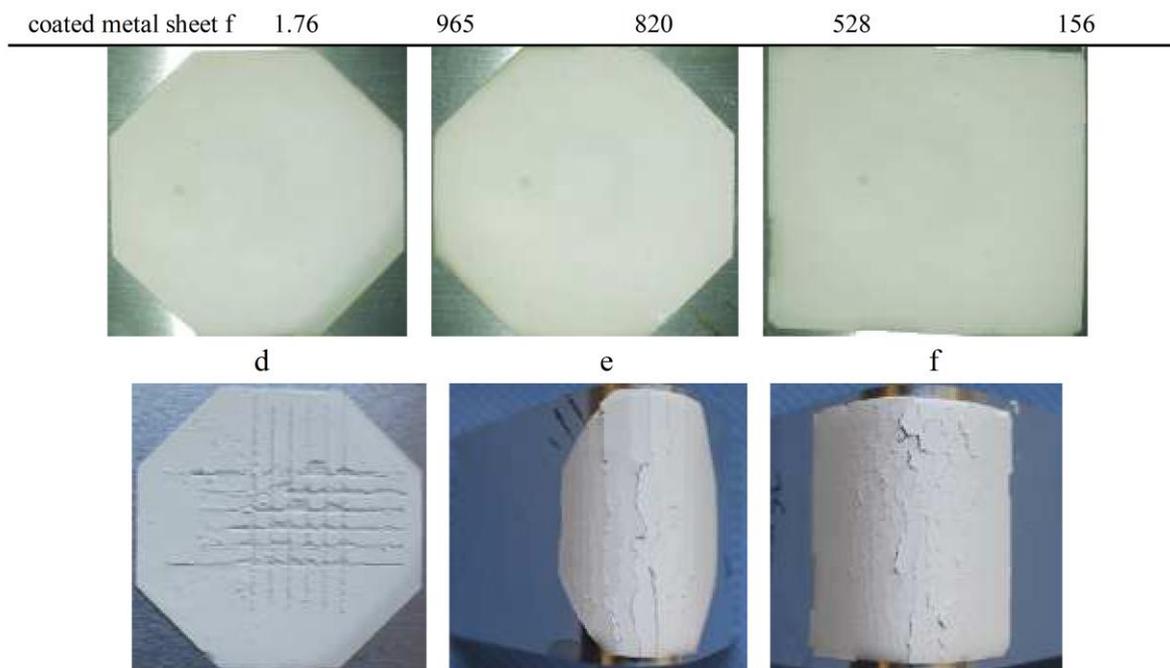


Figure S15. Thick coatings ($\sim 510\text{-}680\ \mu\text{m}$) of CAU-10-H/SilRes MP50E after the heating step (top line, d-f), tested in a cutting test (2 x 2 mm cross cuttings, bottom left, d) and in bending tests (bend around 16 mm mandrel, bottom middle, e; bottom right, f).

3.4 Coatings and monolith of CAU-10-H/SilRes MP50E after 3 days of slurry storage time.

The slurry for coating was prepared by dispersing 3.06 g CAU-10-H (residual water 1.8 wt%) in 6.00 g deionized water by supersonic treatment (20 min, 45 kHz). The binder SilRes MP50E (1.03 g) was added under continuous stirring and the slurry was stored in a sealed vessel for 3 d. Before the shaping the slurry was re-agitated by stirring.

The pretreated aluminum sheets were coated manually with 1.84 g of the slurry using a pipette. After 1 d of drying the coated sheets were heated to 50 °C in 1 h, held for 2 h, heated to 105°C in 3 h, held for 2 h, heated to 200 °C in 2 h and held at this temperature for 2 h.

For the preparation of the monolith the same slurry was used and transferred into a silicon form. After 1 d of drying in air the dried slurry in the silicon form was heated to 50 °C in 1 h, held for 2 h, heated to 105°C in 3 h, held for 2 h, heated to 200 °C in 2 h and held at this temperature for 2 h. After cooling down, the monolith was separated from the silicon form.

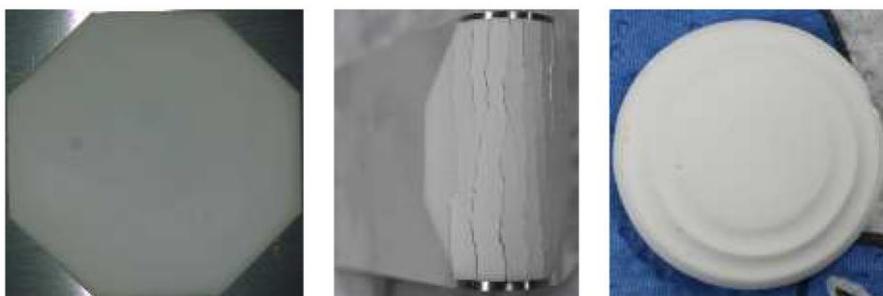


Figure S16. Coating of CAU-10-H/SilRes MP50E after heating step (left), after a bending test (bend around 16 mm mandrel, middle) and a monolith.

3.5 Determination of viscosity of the CAU-10/SilRes MP50E coating slurry

A mixture of 10 g CAU-10-H, 10.63 g water and 3.529 g SilRes MP50E was prepared as CAU-10/SilRes MP50E coating slurry and was investigated with an Anton Paar MCR502 Rheometer. The viscosity was measured while increasing the shear rate. The slurry shows shear thinning properties.

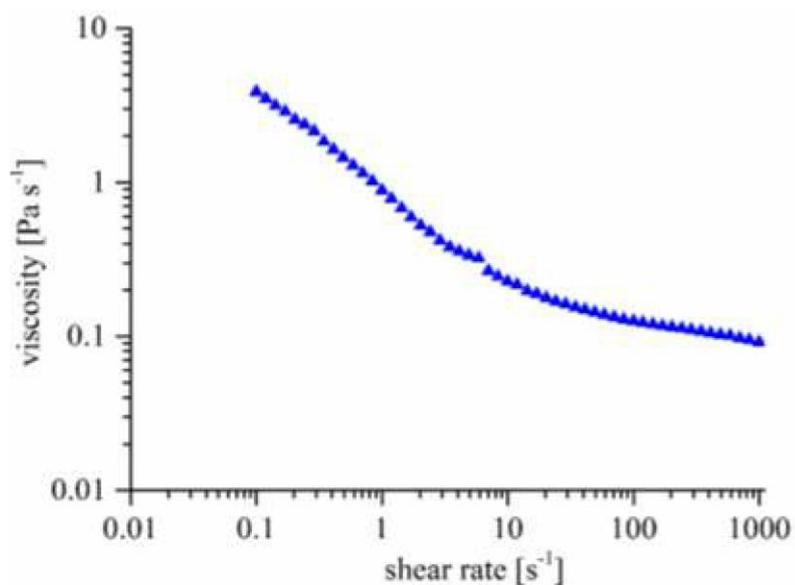


Figure S17. Measured viscosity of CAU-10-H/SilRes MP50E Slurry.

3.6 Specific heat capacity of binder-MOF composite material

For the determination of the specific heat capacity of the CAU-10-H/SilRes MP50E composite material a 3x10x10 mm block of the monolith was prepared. The surfaces were smoothed and fully covered with a graphite spray. The characterization was carried out on a Setaran Sensys ecoDSC. Additionally to the sample, a blank measurement without a sample and a standard reference material (SRM, sapphire) were measured. Prior to the measurement the sample was dried by heating at 160 °C and cooled down in dry nitrogen flow. The heat capacity was determined using a constant dry nitrogen flow of 20 mL min⁻¹ and a heating rate of 3 K min⁻¹.

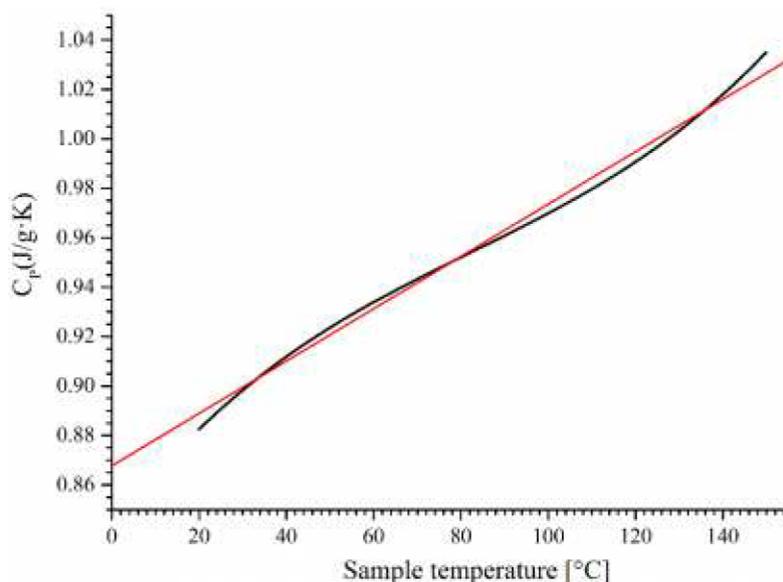


Figure S18. Measured specific heat capacity of a monolith of CAU-10-H/SilRes MP50E (black) and a linear regression of the measured temperature segment (red).

The specific heat capacity is temperature dependent and increases with temperature. A general expression for the temperature segment of interest (20 – 140°C) was calculated by linear regression of the measured values as $0.87 + 0.0011 \cdot T$ [J K⁻¹ g⁻¹] ($R^2= 99.263$).

4. Heat Exchanger

4.1 Description of the heat exchanger

The heat exchanger consists of multilouver fins (aluminum, 22 pieces, width = 16.35 mm, thickness = 80 μm) stacked between flat tubes (aluminum, 21 pieces and 2 supporting, 18 channels per tube, width = 16.35 mm, thickness = 1.79 mm) that are connected to aluminum headers at both ends. The heat exchanger element (without headers), to be coated, has a volume of 0.94 L. Vacuum fittings (nominal diameter = 16 mm, length = 30 mm, brass, 32.8 g/piece) were soldered to the heat exchanger connecting tubes using 2 mm diameter flux filled soldering wire BFG Filalu 9802 NC and then leak-tested. The connection tubes were sealed against slurry intrusion using a silicone gasket and a plastic cap.



Figure S19. Picture of uncoated heat exchanger.

The aluminum heat exchanger was supplied by an industrial partner, KF16 vacuum fittings by Novotek Vakuumtechnik and the soldering wire BFG FILALU 9802 NC by Lucas Milhaupt. Degreasing, cleaning and surface preconditioning was carried out. The heat exchangers were thoroughly rinsed, dried, weighed and visually checked for structural integrity and a uniform wetting of the surface prior to the coating process.

4.2 Additional information for the coated heat exchanger

The coating of the heat exchanger is mostly uniform. Only at the edges a thicker coating is observed. This is due to the handmade coating of the heat exchanger.

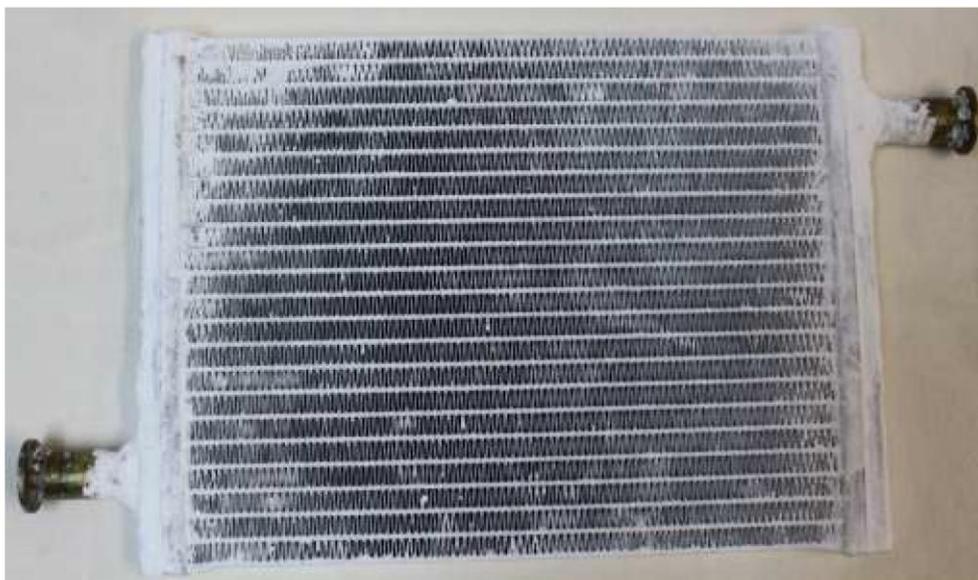


Figure S20. Picture of coated heat exchanger.

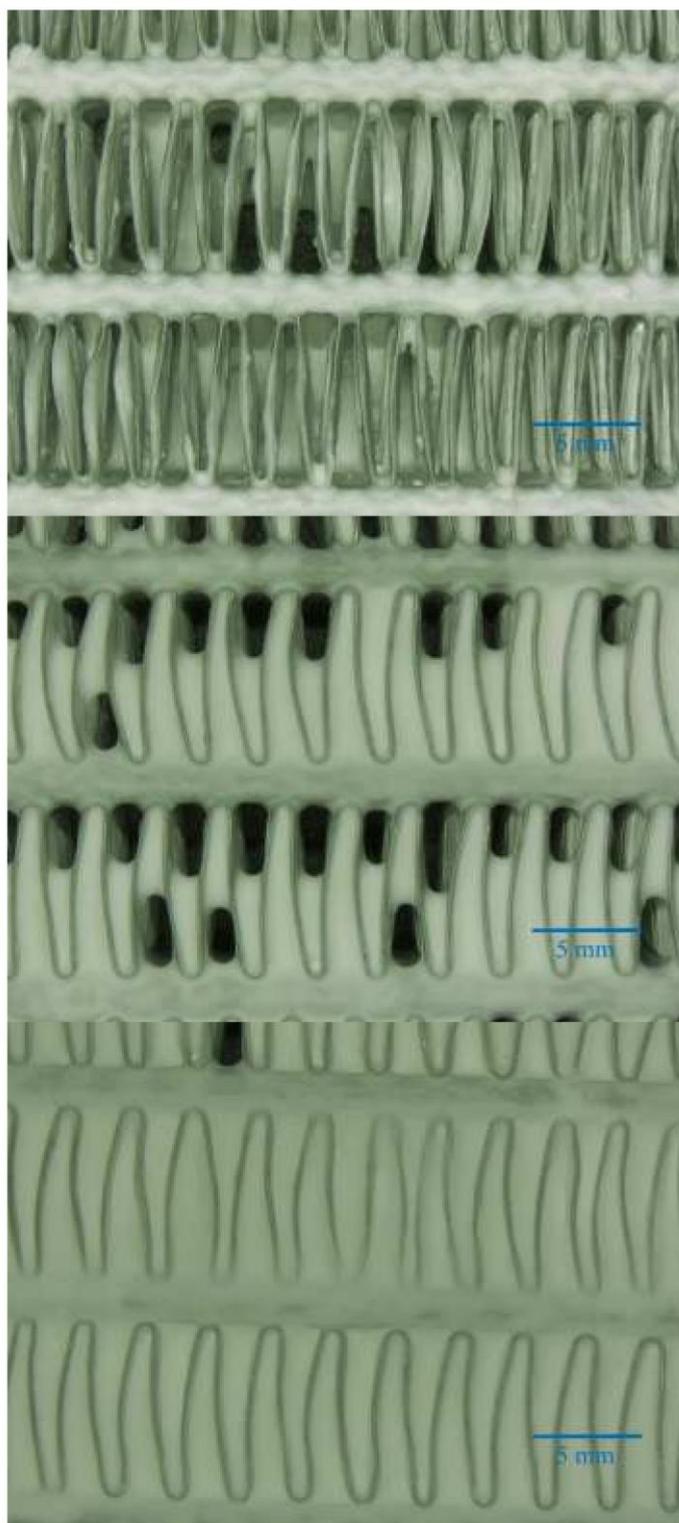


Figure S21. Picture of different positions on the coated heat exchanger.

4.3 Estimation of the costs for the manufacturing of a CAU-10 heat exchanger

The price for the chemicals are calculated using prices for laboratory scale containers available in Germany, ~500 g yield per batch synthesis and 10 reactions to obtain the used amount of 4.93 kg CAU-10-H

Table S3. Approximate price calculation for 4.93 kg CAU-10-H.

Name	Purity	Amount used	price for used amount	container size	list price
Isophthalic acid	98%	4.12 kg	91.57 €	2 kg	44.40 €
Sodium hydroxide	techn.	1.98 kg	22.80 €	5 kg	57.40 €
Aluminum sulfate · 18 H ₂ O	97%	6.20 kg	171.19 €	5 kg	137.95 €
Sodium aluminate	techn.	0.50 kg	15.44 €	2 kg	60.70 €
Ethanol	96 % (with MEK ¹)	4.13 L	11.76 €	25 L	71.10 €
Filter paper		20	1.54 €	100 pc.	15.40 €
Water ²	deionised	230 L			
		sum	314.30 €		

¹ Methyl ethyl ketone

² including the washing water, price not considered

For the coating of CAU-10-H/SilRes MP50E composite 14.78 kg of slurry is prepared. The amount of coated MOF/binder composite on the heat exchanger is 191 g using 322 g of slurry. Due to the working process 10 wt% loss (in respect to the used amount for coating) of the slurry is expected, hence approximately 354 g of slurry is used for every coating of a heat exchanger.

Table S4. Approx. price calculation for 14.78 kg CAU-10-H/SilRes MP50E slurry.

Name	Amount used	price for used amount	container size	list price
CAU-10-H	4.926 kg	314.30 €		
SilRes	2.16 kg	39.19 €	55 kg	998 €
Water ¹	7.69 L			
	sum	353.49 €		

¹ price not considered

The heat exchanger has an approximated price of 100 € per piece and with the 8.47 € for the 354 g used slurry per heat exchanger a price of 110 € (128 \$) material costs is achievable in laboratory scale. The rest of the slurry can be stored and used after re-agitation.

The required working time is 2 h per batch synthesis, leading to an overall working time of 20 h for the required amount of CAU-10-H for the entire slurry and 28 min. for the coated amount of CAU-10-H (including 10 % loss). The manufacturing of the coated heat exchanger requires 5 h of working time (2 h slurry preparation and 3 h of coating, including pretreatment of the heat exchanger). This leads to a working time of approximate 3:30 h per heat exchanger, whereas the slurry preparation time is calculated proportional. The energy costs and other additional costs (i.e. measurements) are not considered.

4.4 Description of the measurement chamber and measurement details

The CAU-10-H coated adsorber is suspended from a Sartorius WZA8202 balance in the adsorption chamber. The water uptake can thus be measured with an accuracy of ± 0.01 g. Additionally the volumetric flow through the adsorber and evaporator as well as the temperature difference between inlet and outlet is measured with an accuracy of 0.2 % and 0.02 K respectively. Using these values adsorption energy can be calculated.

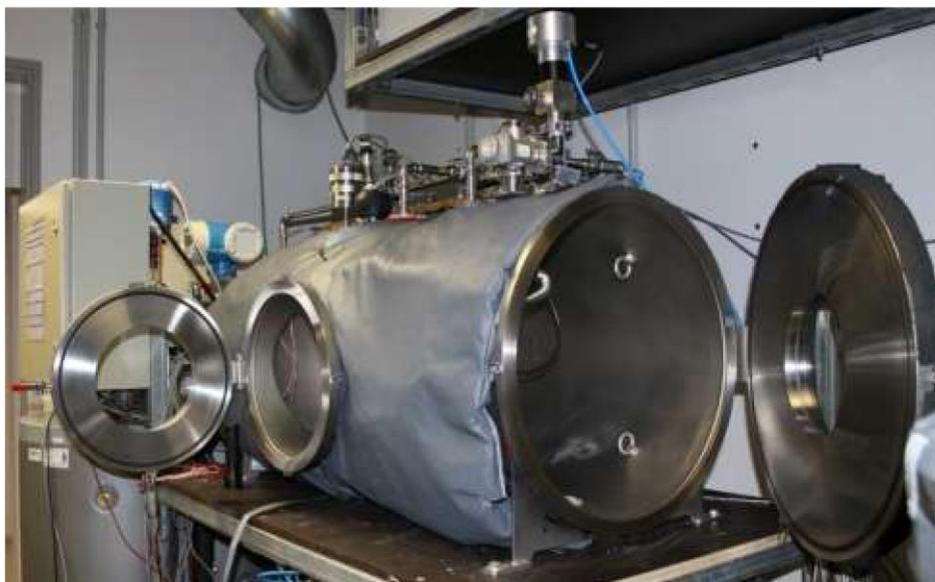


Figure S22. Picture of the measurement chamber.

For the water adsorption measurement of the coated heat exchanger the volume flow rate through the evaporator and adsorber was set to 10 L min^{-1} , the evaporator temperature was $T_{\text{low, I}} = 10$ and $T_{\text{low, II}} = 14$ °C, respectively, condenser and adsorption temperature was $T_{\text{middle, I}} = 30$ and $T_{\text{middle, II}} = 34$ °C, respectively and desorption temperature was $T_{\text{high}} = 70$ °C in both cases. Since the calculated desorbed loading at $T_{\text{high}} = 70$ °C and $T_{\text{middle, I}} = 34$ or $T_{\text{middle, II}} = 30$ °C is about 0 g g^{-1} the desorption was carried out by evacuating the adsorption chamber to a pressure of 0.01 mbar.

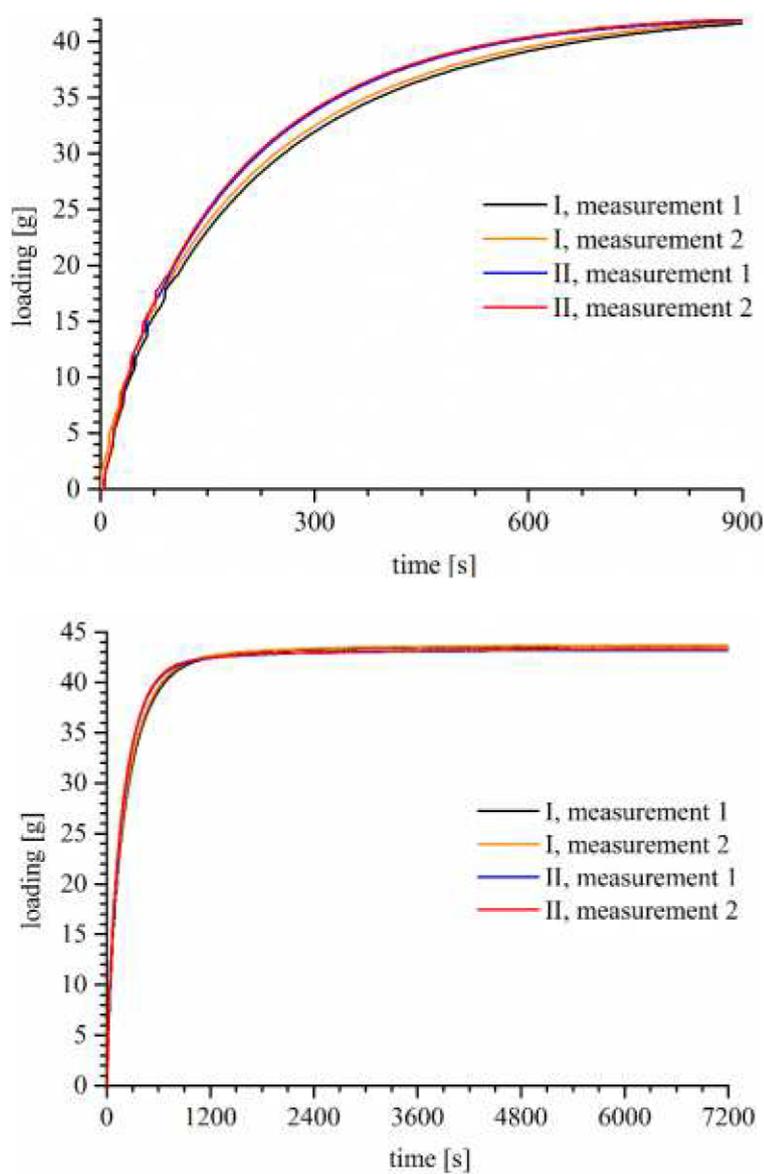


Figure S23. Overall water uptake of the coated HX for both temperature sets (I = 70/30/10 and II = 70/34/14). The first 900 s are shown at the top and complete measurements at the bottom.

Additionally the heat flow due to water adsorption in the coated material of the heat exchanger was determined by measuring the temperature difference between in and outlet of a water stream with a constant volume flow rate.

A value that can be calculated from the measurements is the adsorption enthalpy. Using the overall integrated adsorption heat and the water uptake up to reaching equilibrium (100 % loading) (for I: $Q = 142$ kJ and $\Delta m = 41.7$ g, for II: $Q = 142$ kJ and $\Delta m = 42.0$ g) and applying equation 1 an adsorption enthalpy (H) of I: 3420 kJ kg⁻¹ und II: 3290 kJ kg⁻¹ can be calculated. The equilibrium loading for I is $x = 0.265$ g g⁻¹ and for II: $x = 0.268$ g g⁻¹.

$$\frac{Q}{\Delta m} = H \quad (1)$$

A deviation of I: 15 % and II 11 % compared to results calculated by de Lange et al. for powdered adsorbent (2972 KJ kg⁻¹)^[1] shows the consistency of the acquired data.

4.5 Comparison of different heat adsorption driven chiller systems

A ranking of these adsorbents is very difficult, since different heat exchangers, loadings and measurement systems were employed. Nevertheless only CAU-10-H has been used at low driving temperatures of 70°C.

Table S5. Comparison of different heat adsorption driven chiller systems.

Material	Loading	Temperature set	VSCP	SCP	Literature
CAU-10-H	0-90 %	70/30/10	201 W L ⁻¹	1204 W kg _{Ads} ⁻¹	this work
CAU-10-H	0-90 %	70/34/14	229 W L ⁻¹	1369 W kg _{Ads} ⁻¹	this work
TiAPSO	0-90 %	90/35/10	221 W L ⁻¹	946 W kg _{Ads} ⁻¹	[2]
SAPO-34 ¹	fixed cycle time	90/28/15	93 W L ⁻¹	675 W kg _{Ads} ⁻¹	[3]
SAPO-34 ²	fixed cycle time	90/28/15	212 W L ⁻¹	498 W kg _{Ads} ⁻¹	[3]
SAPO-34	0-80 %	90/30/10	n.a.	2.3 kW kg _{Ads} ⁻¹	[4]
SAPO-34	15-80 %	90/35/10	440 W L ⁻¹	n.a.	[5]
MIL-53-FUM	0-90 %	90/30/18	101 W L ⁻¹	1394 W kg _{Ads} ⁻¹	[6]

¹ coated

² granular

Literature

- [1] M. F. de Lange, T. Zeng, T. J. H. Vlugt, J. Gascon, F. Kapteijn, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 5911-5920.
- [2] P. Bendix, G. Földner, M. Möllers, H. Kummer, L. Schnabel, S. Henninger, H.-M. Henning, *Applied Thermal Engineering* 2017, *124*, 83-90.
- [3] A. Freni, L. Bonaccorsi, L. Calabrese, A. Capri, A. Frazzica, A. Sapienza, *Applied Thermal Engineering* **2015**, *82*, 1-7.
- [4] S. Santamaria, A. Sapienza, A. Frazzica, A. Freni, I. S. Girnik, Y. I. Aristov, *Applied Energy* 2014, *134*, 11-19.
- [5] A. Frazzica, G. Földner, A. Sapienza, A. Freni, L. Schnabel, *Applied Thermal Engineering* 2014, *73*, 1022-1031.
- [6] H. Kummer, F. Jeremias, A. Warlo, G. Földner, D. Fröhlich, C. Janiak, R. Gläser, S. K. Henninger, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2017, *56*, 8393-8398.

8.2 Anhang zu Abschnitt 6.2

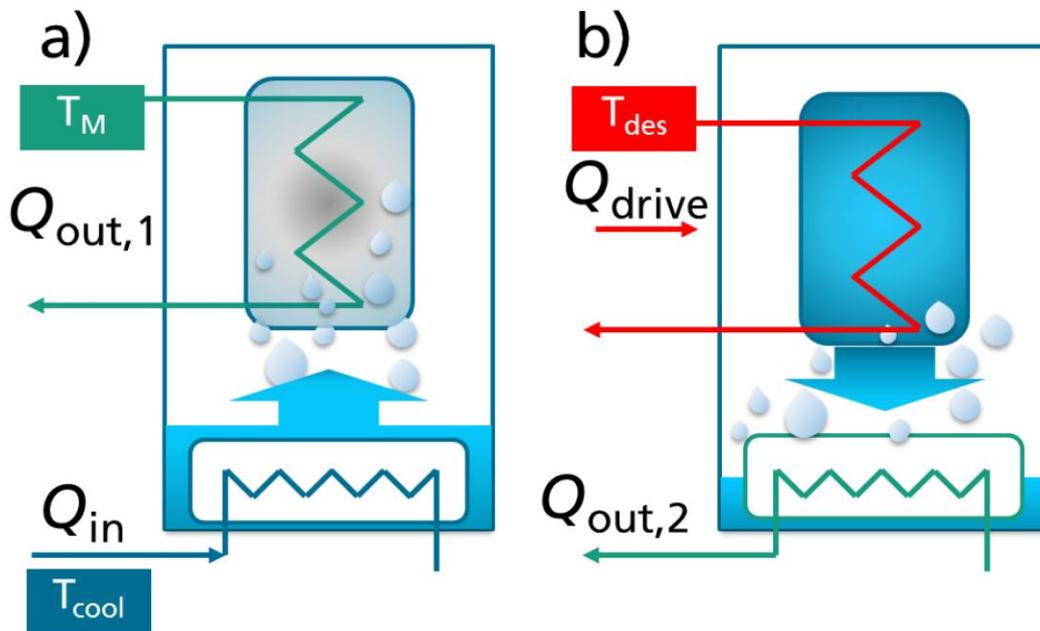
Der Anhang zum Manuskript (Abschnitt 6.2) wurde in der vorliegenden Fassung in der Fachzeitschrift „Nature Communications“ im July 2018 veröffentlicht. Der Nachdruck erfolgt mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature Verlag und Nature Communications.

<https://www.nature.com/articles/s41467-019-10960-0>

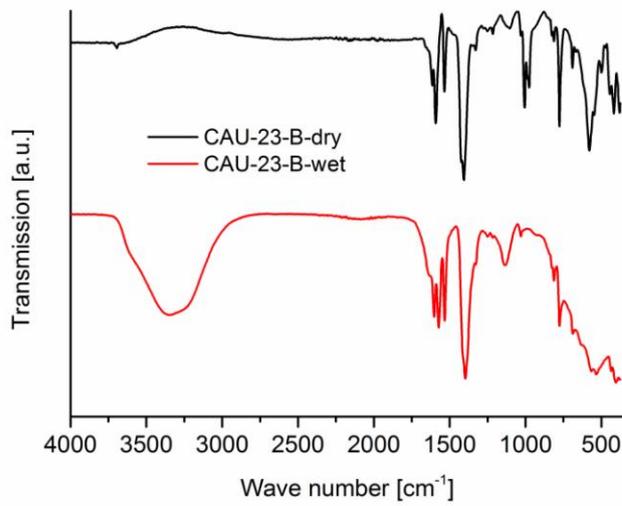
Supplementary Information

A metal-organic framework for efficient water-based ultra-low-temperature-driven cooling

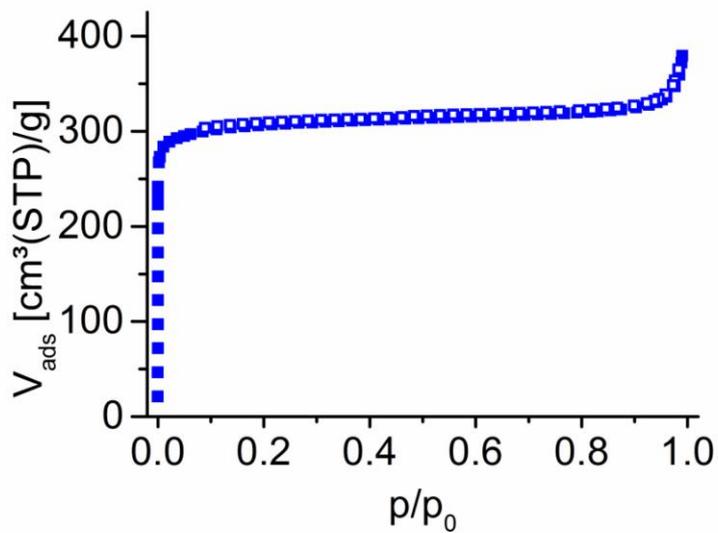
Lenzen et al.



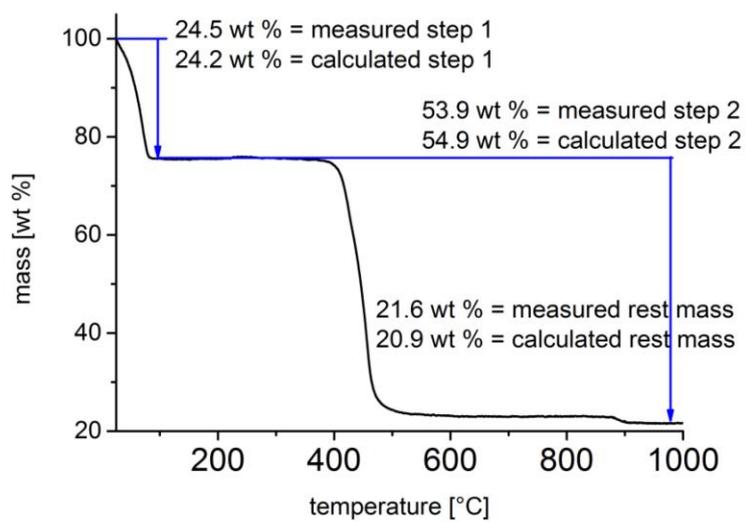
Supplementary Figure 1: Scheme of the working (a) and regeneration (b) cycle of an adsorption driven chiller device with T_{cool} as desired cooling temperature (blue) T_M as heat rejection and back cooling temperature (green) and T_{des} as driving temperature (red).



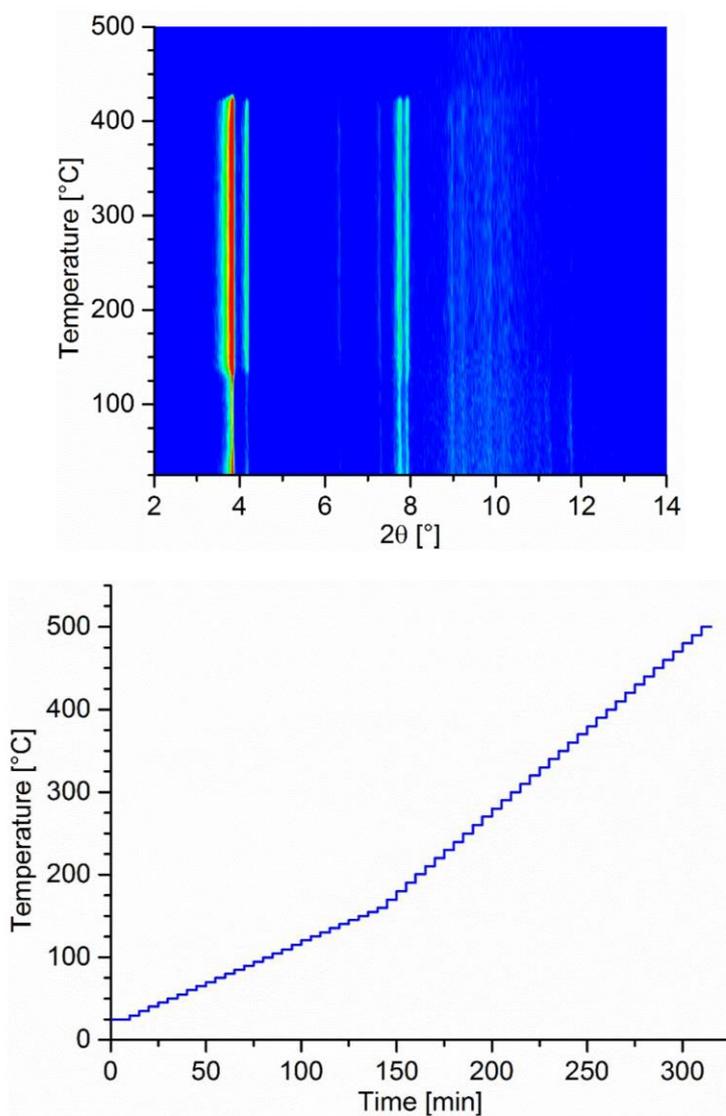
Supplementary Figure 2: IR spectra of CAU-23 in dry and wet state.



Supplementary Figure 3: Nitrogen sorption measurement of CAU-23.

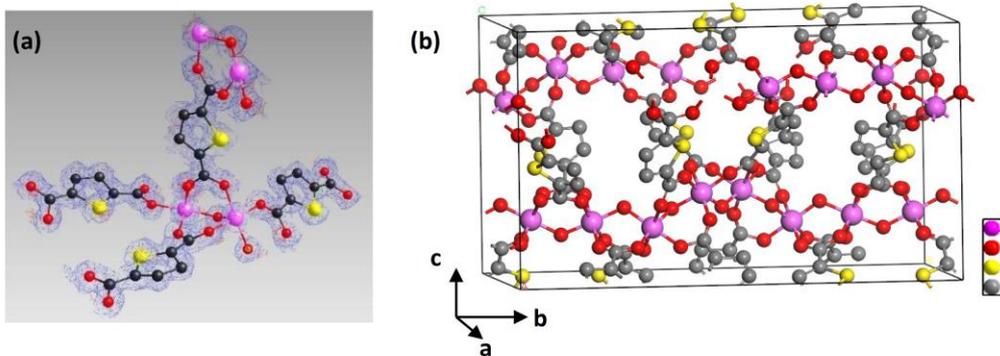


Supplementary Figure 4: Thermogravimetric measurements of CAU-23.

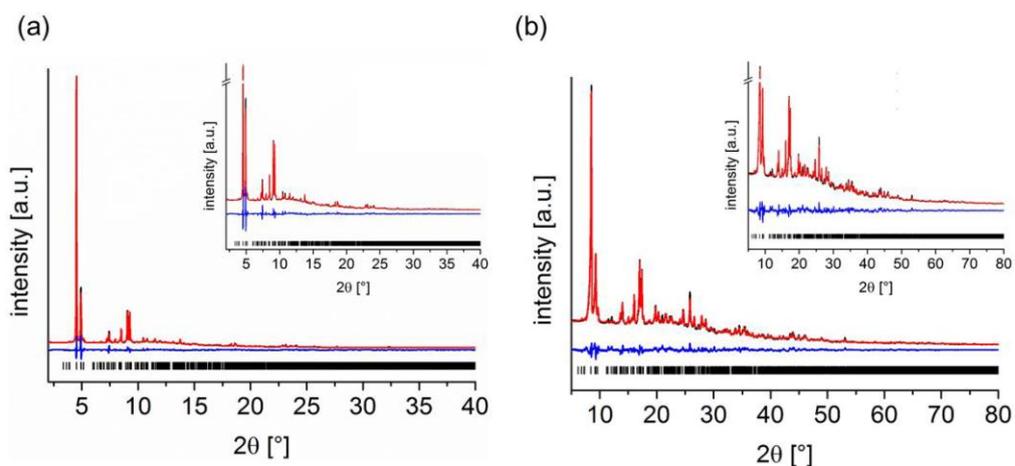


Supplementary Figure 5: (top) Temperature dependent PXRD measurements of CAU-23. (bottom)

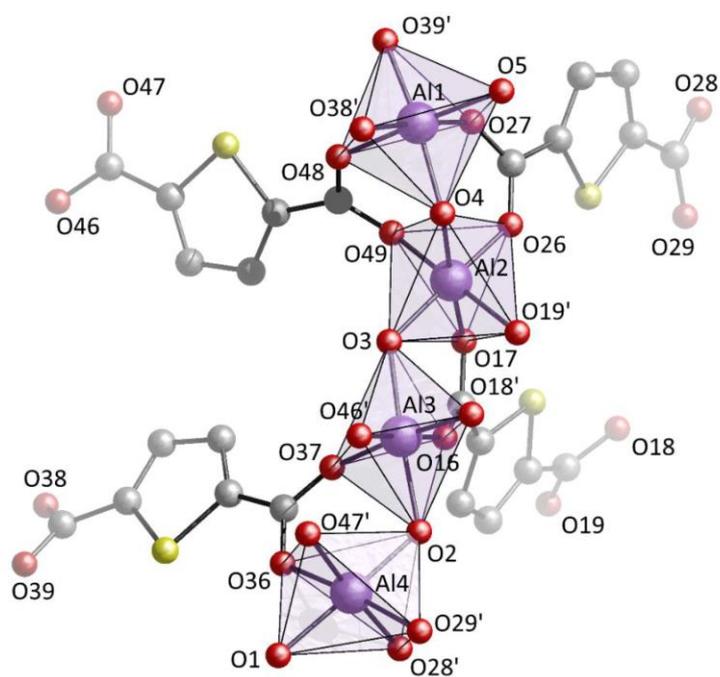
Temperature-time profile of temperature dependent PXRD measurements of CAU-23.



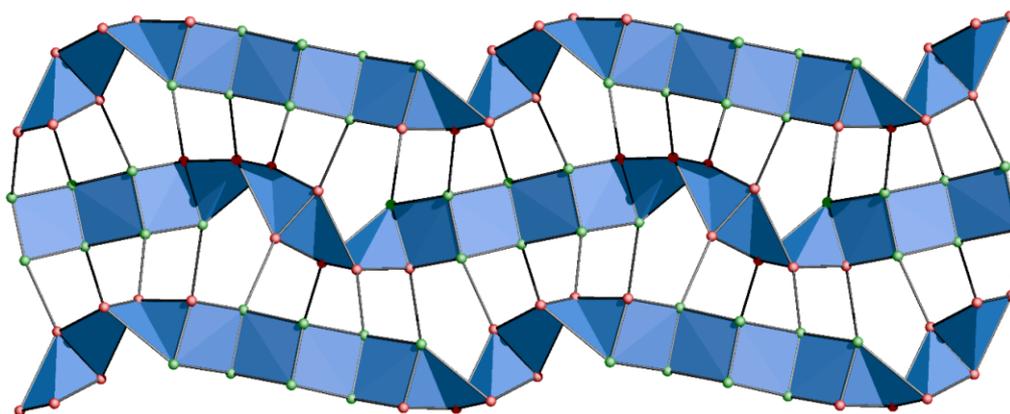
Supplementary Figure 6: **a**, Asymmetric structure unit combined with electron density map. The electron density map is represented by F_{obs} (blue, 1.2 \AA^{-3}) and $F_{\text{o}}-F_{\text{c}}$ (green (positive value at 0.63 \AA^{-3}), red (negative value at -0.63 \AA^{-3})). **b**, Atomic structure model in the full unit cell of CAU-23 obtained from electron diffraction data.



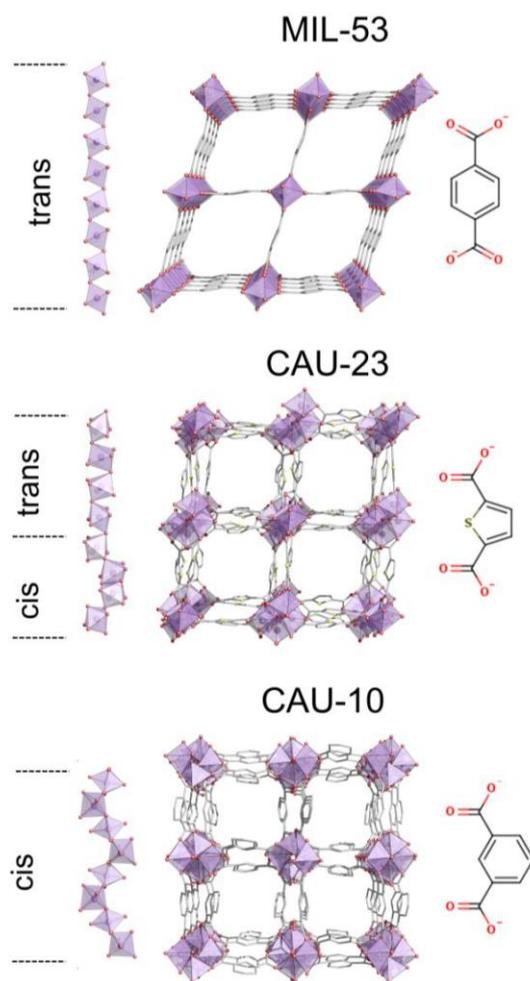
Supplementary Figure 7: Observed (black), calculated (red) and difference (blue) PXR profiles and allowed reflections (black lines) for the Rietveld refinement of CAU-23 in dry (a) and wet state (b).



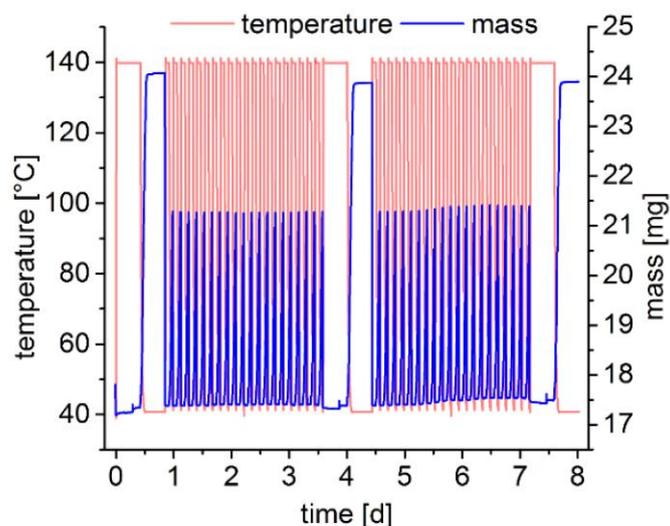
Supplementary Figure 8: Extended asymmetric unit of CAU-23-wet. For clarity, the coordination sphere of the metal site is completed by symmetry equivalent oxygen atoms, which are marked with a prime.



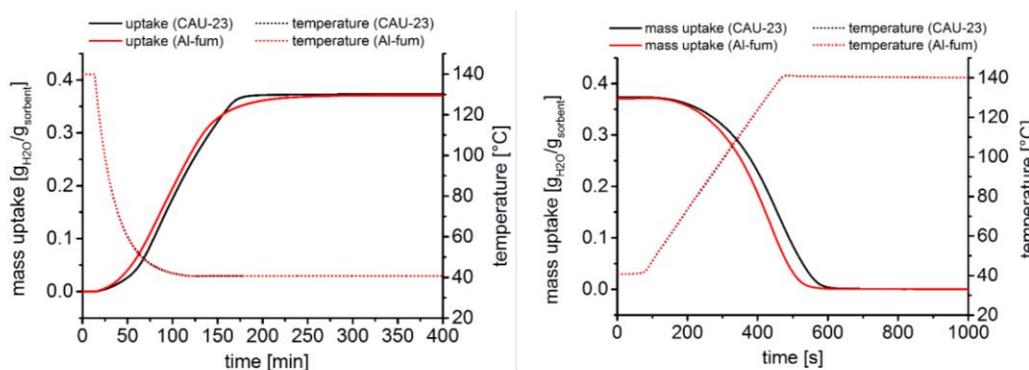
Supplementary Figure 9. Topological representation of the CAU-23 structure, viewed long [001]. Carboxylate carbon atoms (green and red nodes) are connected forming a 3-periodic net of CAU-23. The transitivity is 8 17, and the vertex symbol $\{4^26^28^2\}\{4^26^38\}$.



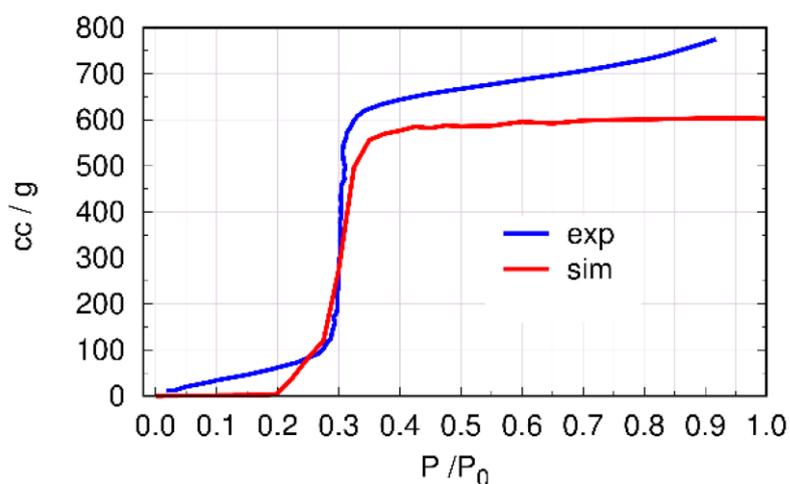
Supplementary Figure 10: Complete segment of the inorganic building unit (left), the structure (middle) and the incorporated linker molecules (right) in MIL-53-BDC,⁴ CAU-23 (this work) and CAU-10.⁵



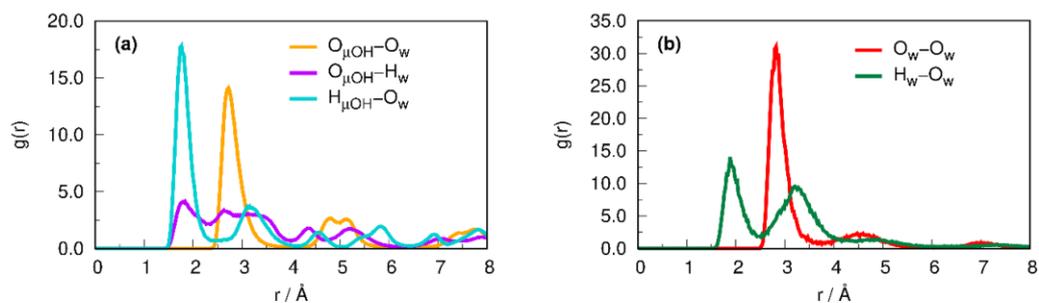
Supplementary Figure 11: Thermogravimetric adsorption/desorption cycling experiments for 40 cycles of CAU-23. Long segments at the beginning, in the middle and at the end of each experiment were conducted to determine the equilibrium loading of the sample.



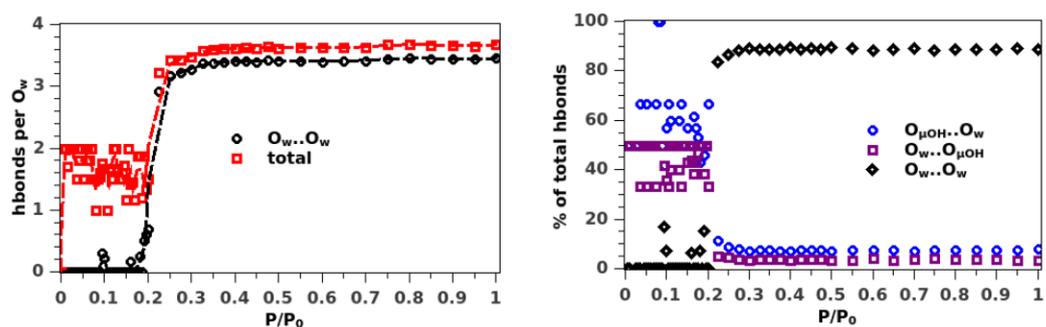
Supplementary Figure 12: Detail view of the thermogravimetric cycling experiment. Comparison of the adsorption (left) of the desorption (right) behavior of CAU-23 and Al-fum, using the equilibrium step after 20 cycles ($t \sim 4$ d and 4.5 d, respectively).



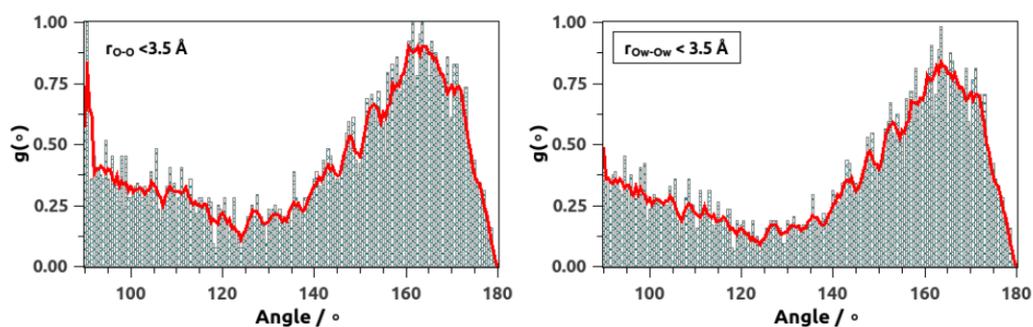
Supplementary Figure 13: Comparison between the water adsorption isotherms of CAU-23 derived from the experiment and the GCMC simulations at 25°C. The higher experimental uptake in comparison to the simulated one can be explained by the fact that CAU-23 is obtained in the form of very small crystallites. This leads to a large external surface as well as textural porosity, which in turn leads to higher observed uptakes.



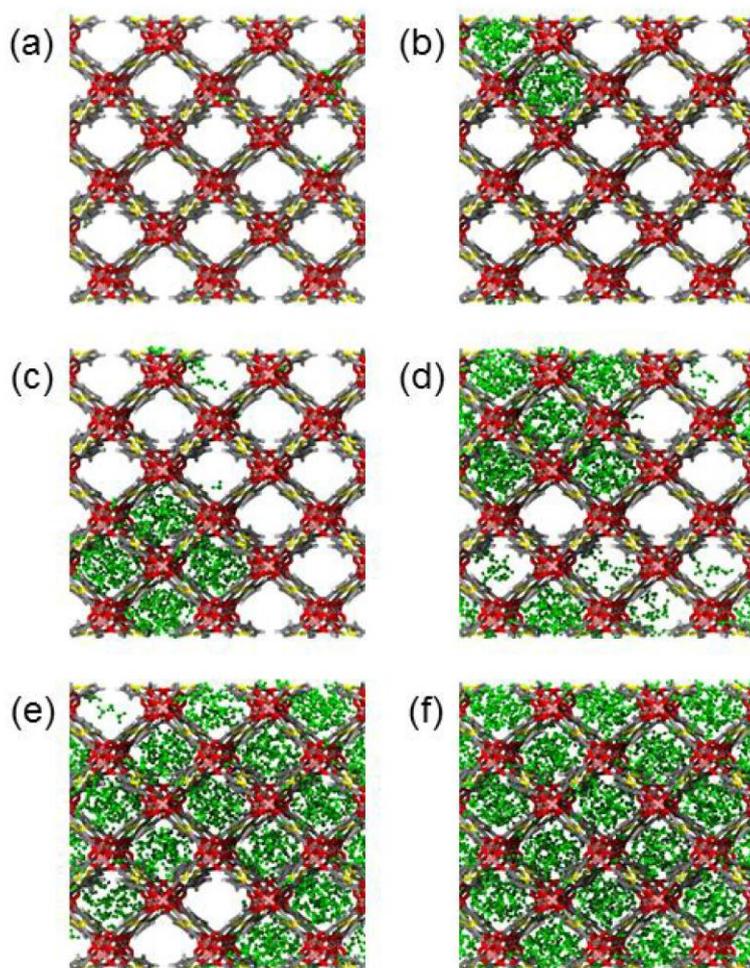
Supplementary Figure 14: Radial distribution functions of (a) intermolecular $O\cdots O$ and $O\cdots H$ pairs of water and μ -OH moieties on the pore wall of the CAU-23 structure, and (b) intermolecular $O_w\cdots O_w$ and $O_w\cdots H_w$ atomic pairs of water molecules calculated from the Monte Carlo simulations at low coverage.



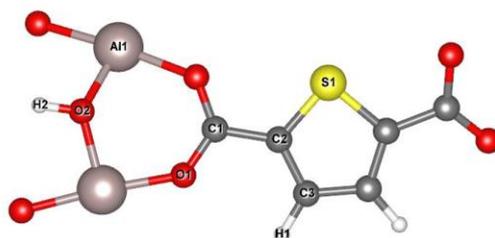
Supplementary Figure 15: Average number of hydrogen bond connections formed by adsorbed water molecules over the pressure range at $T = 25^\circ\text{C}$ (left) and a detailed breakdown of different donor-acceptor scenarios of all the hydrogen bonds (right). Smoothed lines connecting real data points are drawn for guidance.



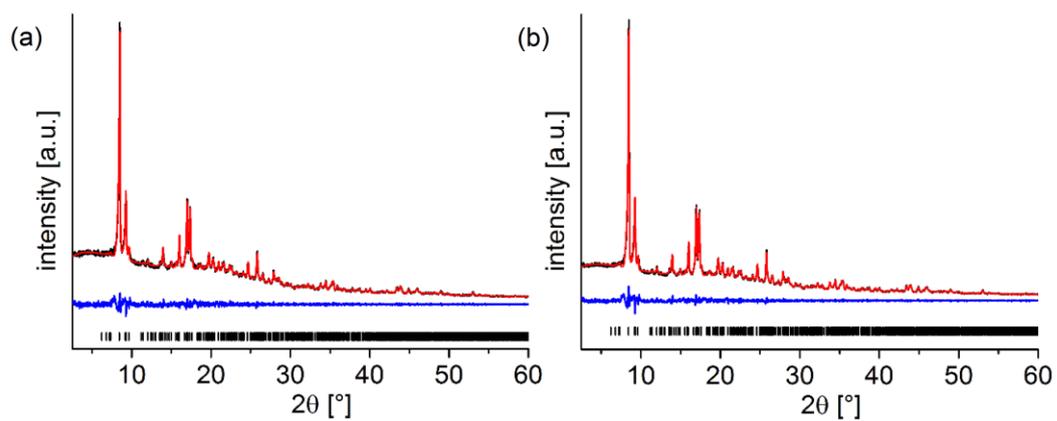
Supplementary Figure 16: Normalized probability distribution of donor-hydrogen-acceptor (D-H \cdots A) angle formed by: **a**, adsorbed water molecules only, and also **b**, including the μ -OH moieties of the CAU-23 framework at saturation capacity.



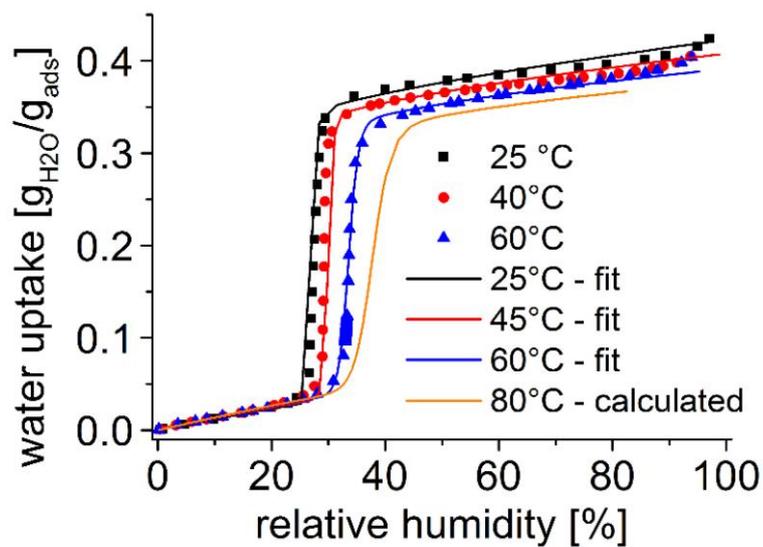
Supplementary Figure 17: Snapshots of the ensemble average of adsorbed water molecules within the 1D channel of CAU-23 at: (a) $p/p_0 = 0.20$, (b) $p/p_0 = 0.225$, (c) $p/p_0 = 0.25$, (d) $p/p_0 = 0.275$, (e) $p/p_0 = 0.30$, (f) $p/p_0 = 0.35$. For a distinctive depiction adsorbed water molecules are marked in green.



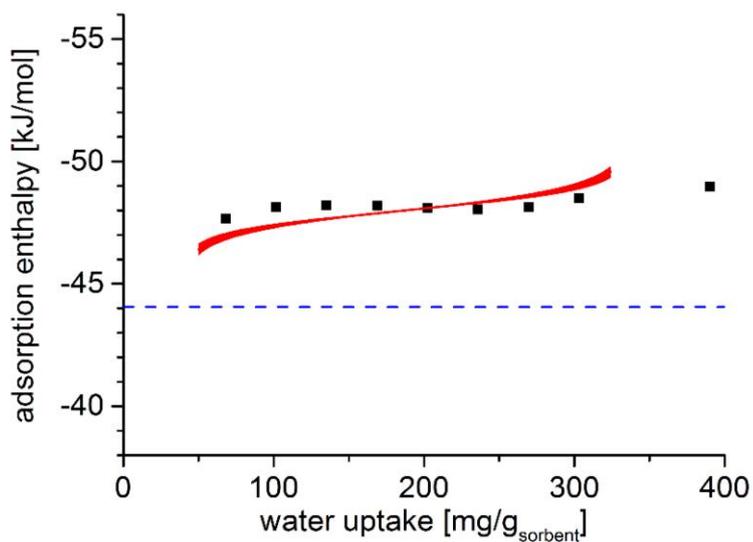
Supplementary Figure 18: A representative portion of the CAU-23 crystal structure showing the unique atom types in which the DFT derived RESP charges were assigned.



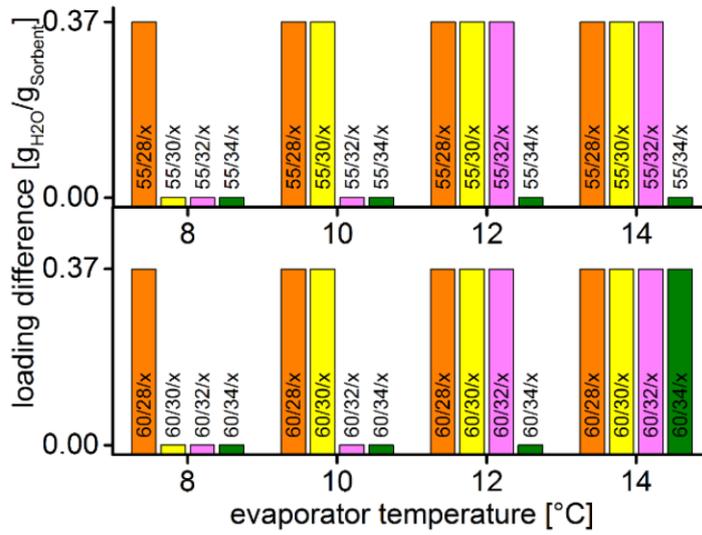
Supplementary Figure 19: Observed (dark), calculated (red) and difference (blue) PXRD profiles and allowed reflections (black lines) for the Le Bail fits of CAU-23 before (a) and after (b) a 5000 cycle stability test.



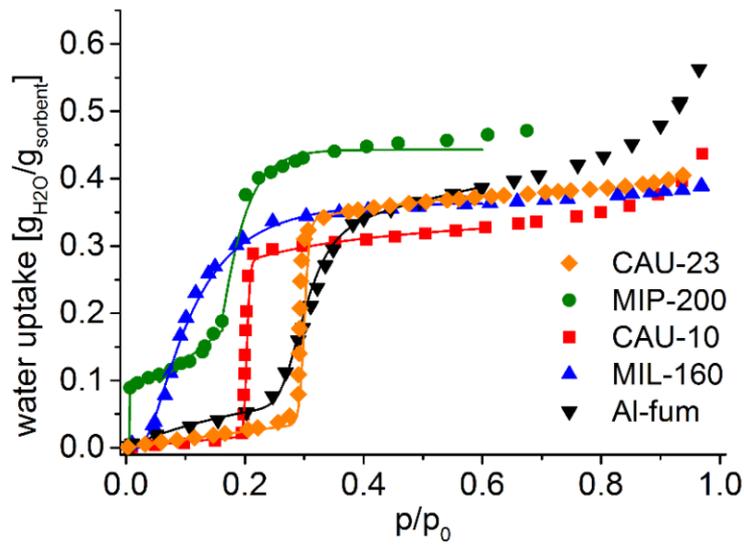
Supplementary Figure 20: Water adsorption isotherms at different temperatures and their fits or calculation of CAU-23.



Supplementary Figure 21: Enthalpy determination and calculation for the steep increase of CAU-23. Blue dashed line is the condensation enthalpy of water.



Supplementary Figure 22: Suitable temperature boundaries ($T_{\text{driving}}/ T_{\text{condenser/heat rejection}}/ T_{\text{evaporator}}$) with $T_{\text{driving}} = 55$ (top) or 60 °C (bottom) extracted from Figures 5a and 5b. The values for $T_{\text{condenser}}$ vary from 28 to 34 °C and $T_{\text{evaporator}}$ from 8 to 14°C.



Supplementary Figure 23: Water adsorption isotherms for best-in-class adsorbents for adsorption driven chillers. Data source: CAU-23 (this work), Al-fum, MIL-160, CAU-10 (own measurements). For MIP-200 recently published data was used.¹³ Solid lines represent the model fit.

Supplementary Table 1: Calculated COP values for a coated heat exchanger using different desorption temperatures.

m (adsorbent)	[kg]	1			
c _p (adsorbent)	[kJ/kg · K]	1.2			
m (heat exchanger)	[kg]	5			
c _p (heat exchanger)	[kJ/kg · K]	0.9			
Loading	[g _{H2O} /g _{adsorbent}]	0.35			
T _{desired cold}	[°C]	10			
T _{back cooling/ heat rejection}	[°C]	30			
T _{driving}	[°C]	60	70	80	90
ΔT (T _{driving} - T _{heat rejection})	[°C]	30	40	50	60
Q _{evap}	[kJ]	858.9	858.9	858.9	858.9
Q _{des} *	[kJ]	937.2	937.2	937.2	937.2
Q _{IH}	[kJ]	36	48	60	72
Q _{sens, heat exchanger}	[kJ]	135	180	225	270
ΣQ _{denominator}	[kJ]	1108.2	1165.2	1222.2	1279.2
COP _C		0.78	0.74	0.70	0.67

*ΔH_{ads,CAU-23} = -48.2 kJ/mol

Supplementary Table 2: Elemental analysis of CAU-23.

	wt% C	wt% H	wt% N	wt% S
calculated	30.57	2.31	0	13.60
observed	31.89	3.04	0	13.94

Supplementary Table 3: cRED data processing and structure refinement details of CAU-23.

Number of data sets	4
Wavelength [Å]	0.0251
Resolution [Å]	1.13
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P2₁2₁2</i> (No. 18)
Unit cell a, b, c [Å]	15.8(4), 24.1(5), 14.1(3)
Total No. reflections	19496
Unique reflections (F > 4σ(F)/all)	2038/3665
Mean I/σ(I)	3.89
Completeness	0.959
Parameters	210
R1 (F > 4σ(F))/R1(all)	0.206/0.263
GoF	1.466

Supplementary Table 4: Crystallographic parameters of the structure refinement of CAU-23.

State	Dry	Wet
Wavelength	0.82531(1) Å	Cu-K α 1
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	<i>P2₁2₁2</i> (No. 18)	<i>P2₁2₁2</i> (No. 18)
a [Å]	15.53(5)	15.4370(14)
b [Å]	24.20(8)	24.0600(16)
c [Å]	14.11(4)	14.2606(12)
Volume [Å³]	5300(30)	5296.6(8)
R_{wp}(%)	4.981	4.145
R_{exp}(%)	0.342	0.338
GoF	14.533	12.270

Supplementary Table 5: Al-MOF with S-shaped H₂O isotherms. Employed linkers, -COOH opening angles and IBUs.^a

Al-MOF	Linker	opening angle	IBU
MIL-160 ⁶	Furane dicarboxylic acid	116°	<i>cis</i> corner-sharing [AlO ₆]polyhedra
CAU-10-H ⁵	Isophthalic acid	120°	<i>cis</i> corner-sharing [AlO ₆]polyhedra
CAU-10-PDC ⁶	Pyridinedicarboxylic acid	120°	<i>cis</i> corner-sharing [AlO ₆]polyhedra
CAU-23	Thiophenedicarboxylic acid	150°	[-4 <i>cis</i> - 4 <i>trans</i> -] corner-sharing [AlO ₆]polyhedra
MIL-53-TDC ⁷	Thiophenedicarboxylic acid	150°	<i>trans</i> corner-sharing [AlO ₆]polyhedra
MIL-53-fum ⁸	Fumaric acid	180°	<i>trans</i> corner-sharing [AlO ₆]polyhedra

^a Additionally, an Al-MOF containing pyrazoledicarboxylic acid (opening angle 150°) has been published recently, denoted MOF-303,⁹ but in this publication only a structure model has been given, which nevertheless differs from the one observed in CAU-23.

Supplementary Table 6: LJ potential parameters and partial charges for the H₂O molecules taken from TIP4P/2005 model

Atom type	σ [Å]	ϵ/k_B [K]	q (e ⁻)
O_e	3.1589	93.200	0.0000
H_e	0.00	0.000	0.5564
M_e	0.00	0.000	-1.1128

Supplementary Table 7: LJ potential parameters and partial charges of the CAU-23 crystal structure

Atom type	σ [Å]	ϵ/k_B [K]	q (e ⁻)
C1	3.4730	47.857	0.677
C2	3.4730	47.857	-0.133
C3	3.4730	47.857	-0.121
H1	2.8644	0.000	0.142
H2	2.8644	0.000	0.382
O1	3.1180	30.193	-0.550
O2	3.1180	30.193	-0.864
S1	3.5948	0.000	0.100
Al1	4.0082	0.000	1.452

Supplementary Table 8: Results of the Le Bail fits of the coated CAU-23 samples before and after 5000 cycle stability test.

	CAU-23 wet	CAU-23 before 5000 cycles	CAU-23 after 5000 cycles
space group	<i>P2₁2₁2</i>	<i>P2₁2₁2</i>	<i>P2₁2₁2</i>
a [Å]	15.4370(14)	15.4718(16)	15.4874(12)
b [Å]	24.0600(16)	24.0760(14)	24.0836(13)
c [Å]	14.2606(12)	14.2349(15)	14.2280(11)
R_{wp}	-	3.58	3.93
R_{exp}	-	1.74	1.72
Gof	-	2.05	2.28

Supplementary Table 9: Gravimetric water uptake determination.

		before cycle test	after cycle test
sample weight [mg]	dry 1	33.2	33.9
	wet	44.3	45.4
	dry 2	33.0	34.0
difference in loading [wt%]	dry 1 - wet	33.4	33.5
	wet - dry 2	34.2	33.9
	average	33.8	33.7
uptake taking binder mass into account [wt%]		38.9	38.7

Supplementary Table 10: Volumetric water uptake, calculated from the crystal structure of the different metal-organic frameworks discussed for their usage in adsorption driven chiller systems.

	CAU-10 ^{5,11}	CAU-23*	Al-Fum ^{8,12}	MIP-200 ¹³	MIL-160 ^{6,14,15}
sum formula network	[Al(OH)(C ₈ O ₄ H ₄)]	[Al(OH)(C ₆ SO ₄ H ₂)]	[Al(OH)(C ₄ O ₄ H ₂)]	[Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (C ₁₇ O ₈ H ₈) ₂ (HCOO) ₄]	[Al(OH)(C ₆ O ₅ H ₂)]
Z _{unit cell}	16	16	4	3	16
M [g/mol]	208.11	214.13	158.05	1539.91	198.07
m _{unit cell} [g · 10 ⁻²¹]	5.53	5.68	1.05	7.67	5.26
V _{unit cell} [Å ³]	4781	5300	990	6475	4728
Density [g/cm ³]	1.16	1.07	1.06	1.18	1.11
usable water capacity [g _{H₂O} /g _{sorbent}]	0.30	0.37	0.35	0.30	0.36
volumetric water uptake [g _{H₂O} /cm ³ _{sorbent}]	0.35	0.40	0.37	0.36	0.40

*This work

Supplementary Methods

Elemental analysis

The samples were analyzed on an Elementar Vario Micro Cube elemental analyzer (CHNS). The sum formula of the calculated values for CAU-23 is $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})(\text{OH})] \cdot 1.2 \text{ H}_2\text{O}$ (water content is varying with the external relative humidity and temperature; Supplementary Table 2).

IR spectroscopy

The infrared spectra of the reaction products were measured on a Bruker Alpha-P IR spectrometer. For the drying of the compound it was heated to 100 °C for 16 h (Supplementary Figure 2).

Nitrogen sorption measurement

The nitrogen sorption experiment was carried out at a BEL Japan Inc. Belsorpmax at 77 K. The sample was activated at 150 °C for 16 h under reduced pressure (< 0.1 mbar).

The nitrogen sorption measurement of CAU-23 shows a type I isotherm (Supplementary Figure 3). The BET area is determined as $S_{\text{BET}} = 1250 \text{ m}^2/\text{g}$ (16 points $< p/p_0 = 0.02$) and the micro pore volume as $V_{\text{mic}} = 0.48 \text{ cm}^3 / \text{g}$ (at $p/p_0 = 0.5$). Using the program Materials Studio 5.5 (BIOVIA, formerly Accelrys), the theoretical accessible surface area of CAU-23-dry was calculated as $S_{\text{BET}} = 1330 \text{ m}^2 / \text{g}$. Hydrogen atoms of the thiophene ring were inserted in ideal positions for theoretical surface calculations and the kinetic radius of nitrogen was set to 1.8 Å.

Thermogravimetric measurements

The thermogravimetric curve was recorded in air on a Linseis STA PT 1600 (heating rate = 4 K min^{-1} , gas flow = 20 mL/min). For the evaluation the formula $[\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})] \cdot 3.8 \text{ H}_2\text{O}$ was used (water content is varying with the external rh and temperature). Since the decomposition product at 1000 °C is not crystalline the composition $\text{Al}_2\text{O}_2\text{S}$ was used (Supplementary Figure 4).

Temperature dependent PXRD measurements

Temperature dependent powder X-ray diffraction patterns were recorded on a Stoe Stadi P Combi diffractometer in transmission geometry equipped with Mo-K α_1 radiation, a curved germanium monochromator and a linear MYTHEN detector with an aperture angle of 17° using a furnace (Supplementary Figure 5).

Structure determination details from electron diffraction data with cRED of CAU-23

The structure of CAU-23 was solved by direct methods using SHELXT, and all the atom positions were found directly (Supplementary Figure 6). The structure was refined against the cRED data using SHELXL.³ Atomic scattering factors for electrons and isotropic atomic displacement parameters were used for the refinement without adding any restraints. The structure converged rapidly with chemically reasonable bond lengths and angles. The selected crystallographic data are given in Supplementary Table 3, and the structure details are provided in the supporting cif file.

Structure refinement details of CAU-23 using PXRD data

Due to the extremely high intensities typical for synchrotron based PXRD measurements or in-house measurements with long expose time (38 h), R_{exp} is very low, resulting in a GoF that is higher than the typical value for in-house data (Supplementary Figures 7-8, Supplementary Table 3).

Stability test of coated CAU-23

The Le Bail fits were performed using TOPAS Academic 6 (Supplementary Table 8).¹⁰

The water uptake capacity of coated CAU-23 was investigated gravimetrically. The sample was exposed to different temperatures, 100 °C for 2 h, 16 h with 71.1 % relative humidity at 20.1 °C realized by saturated aqueous sodium chloride solution (150 g NaCl in 100 mL water) and 100 °C for 2 h again. The mass of every sample was measured and the difference was calculated and used to determine the uptake (Supplementary Table 9).

Supplementary Notes

1 Benefits for low adsorption temperature on a adsorption driven chiller system

There are three important factors why a low desorption temperature has multiple benefits compared to finding MOFs with high adsorption capacities (ideally high capacities and low desorption would be the ultimate goal).¹

First, by lowering the driving temperature other applications may come into range for adsorption cooling that yet cannot be used efficiently (district heating, geothermal heating, data centers. ...). For example our main effort in the past was to achieve High Performance Cooling using the waste heat from CPUs or GPUs in order to drive the process to cool the boundaries. Although new CPUs may withstand temperatures up to 90°C, throttling is activated for temperatures above 70°C.

Second, whereas the cooling energy per cycle is directly correlated to the water uptake, the regeneration energy is directly correlated to the heat of adsorption and the temperature needed to remove the water molecules. In a real device, all components like the heat exchanger, binder and pipes have to be heated up additionally to the necessary driving temperature to remove the adsorbed water. This can be summed up as sensible heat Q_{sens} of these parts and is consumed in every cycle (Q_{IH} = isosteric heating of the MOF). This additional term is added to the COP_C (coefficient of performance for cooling) calculation, thus lowering the COP.

$$Q_{sens} = Q_{sens,HX} + Q_{sens,binder} + Q_{sens,pipes} = \sum m c_p \Delta T \quad (1)$$

$$COP_C = \frac{Q_{evap}}{Q_{des} + Q_{IH} + Q_{sens}} \quad (2)$$

The higher the necessary driving temperature the more energy is lost by the needed sensible heat in every single cycle. Taking this point into account, we have carried out an estimation on the importance of a reduced desorption temperature on the COP for a coated heat exchanger (Supplementary Table 1), keeping the other parameters constant.

The reduction of the desorption temperature from 90 to 60 °C leads to a significant enhancement of the COP from 0.67 to 0.78, an improvement of 15 %. This calculation demonstrates the change for only one cycle, but the consumed sensible heat has to be multiplied by the amount of cycles performed during lifetime of the device (>100 000). Thus it leads to considerable overall amounts, showing the immense influence of the driving temperature.

Taking the higher necessary desorption temperature for Al-fum of 90 °C into account, whereas its adsorption enthalpy is comparable to CAU-23 ($\Delta H_{\text{evap,Al-fum}} \sim -50 \text{ kJ/mol}$,² $\Delta H_{\text{evap,CAU-23}} = -48.2 \text{ kJ/mol}$, this work), the sensible heat Q_{sens} will have a much larger negative impact on the COP of Al-fum than it is for CAU-23 ($T_{\text{desorption}} = 60^\circ\text{C}$).

Third, under working conditions a low driving temperature (here < 60 °C) is also advantageous even if higher driving temperatures are available (e.g. waster heat). For a real system containing a MOF-coated heat exchanger (device) thermodynamics comes into play and the heat flow from the source to the fluid to the heat exchanger to the MOF (heat resistance chain) must take place to desorb the water molecules. In order to have a relevant heat transfer a temperature difference is needed. This is described in Fourier's law in its integral form as

$$\dot{Q} = \lambda A \frac{T_1 - T_2}{d} \quad (3)$$

with \dot{Q} = heat flow rate, λ = thermal conductivity, A = cross sectional area, T_1 , T_2 = temperatures on the different sides and d = thickness of the wall. This equation can also be given in the differential form.

$$q = -k \nabla T \quad (4)$$

with q = heat flux density, k = conductivity, ∇T = temperature gradient

Reaching the minimum desorption temperature, the MOF starts to desorb efficiently while consuming heat (desorption is endothermic). Thus a larger heat flux into the material leads to

a faster desorption. A higher temperature difference ($T_1 - T_2$ or ∇T) will lead to a higher heat flux and consequently a shorter desorption cycle can be achieved. Thus more cycles per time are possible, which directly leads to higher cooling power output of the system.

2 Topological description of CAU-23

Carboxylate carbon atoms have been chosen as the nodes of the underlying 3-periodic net (Supplementary Figure 6). There are 8 unique nodes and 17 unique edges (transitivity 8 17) in this net. All 8 unique nodes are 4-connected, forming a helical twist along the *b*-axis. Four (green) of these nodes are located on the straight segments, while the other four (red) form a full helical twist. Around each green node/vertex are two quadrilaterals, two hexagons, and two octagons; around each red vertex are two quadrilaterals, three hexagons, and one octagon. Consequently, the vertex symbol of this net is $\{4^26^28^2\}\{4^26^38\}$. All red nodes at the helical segments have the same vertex condition of $\{4^26^38\}$, while the green nodes at the straight segment have the vertex condition $\{4^26^28^2\}$.

3 Comparison of the water uptake of CAU-23 and Al-fum

To get an insight into the water sorption kinetics of CAU-23 and to be able to compare it to another state of the art material (Al-fum)², cycling thermogravimetric measurements were carried employing the same experimental set up and parameters (T_{\min} , T_{\max} , relative humidity, gas flow rate, similar sample weight). The results are shown in Supplementary Figure 11.

Both samples, Al-fum and CAU-23 show a very similar adsorption/desorption behavior under the cycling conditions. The desorption behavior of CAU-23, following the equilibrium step after 20 cycles ($t \sim 4$ d), was compared to those available for Al-fum (Supplementary Figure 12). Both materials show a similar desorption speed, small differences are due to a slightly larger dry weight of CAU-23 (17.3 mg) than for Al-fum (15.3 mg). This shows, that the sorption kinetics of CAU-23 will be appropriate for its use in ADCs.

Both materials show similar desorption and adsorption properties. The small differences are due to different dry weight of CAU-23 and Al-fum (17.3 and 15.3 mg, respectively) and the shape of the H₂O adsorption isotherm of Al-fum.

4 Structural trends in selected Al-MOFs with S-shaped water sorption isotherms

To establish possible trends for the future choice of linker molecules that could lead to suitable Al-MOFs for ADC applications, a comparison of known Al-MOFs with S-shaped water sorption isotherms was carried out.

The influence of the opening angle between the two –COOH groups of the linker on the MOF structures was systematically studied. This investigation led to the discovery of CAU-10-H. A linear linker as fumaric acid led to a MIL-53-type structure (MIL-53-fum). Decreasing the angle between the –COOH groups to 120° led to different inorganic building units and different crystal structures exhibiting different water sorption properties (Supplementary Table 5). Within similar opening angles (116-120°) using pyridinedicarboxylic acid and furandicarboxylic acid instead of isophthalic acid the CAU-10 structure is observed. The incorporation of a heteroatom (oxygen or nitrogen) leads to an increase in the hydrophilicity of the framework and H₂O uptake at lower relative humidity values. Increasing the opening angle to 150° seems to lead to no predictable correlation between the linker and the resulting MOF structure. Thus with thiophenedicarboxylic acid (opening angle 150°) the MIL-53 type structure and CAU-23 with a new inorganic building unit are observed. Both show very interesting but different water sorption properties.

5 Volumetric uptake capacity of MOFs with S-shaped water sorption isotherms

The volumetric uptake capacity of a coating is an important number for the construction of a heat exchanger. The volumetric uptake capacity of the crystals can be directly calculated from the crystal structure (Supplementary Table 10). All MOFs that have been discussed for ADC applications exhibit very similar uptake capacities, varying from 0.35 to 0.40 g/cm³.

The uptake capacity of a coated heat exchanger depends on the composition of the MOF/binder composite. Hence a CAU-23/binder sample was prepared according to the procedure given for the coating of a complete heat exchanger with CAU-10.¹¹ Thus a CAU-23/binder (SilRes® MP50E by Wacker Chemistry) composite was coated on cleaned aluminum metal sheets (4 x 4 cm coating size, 16.7 wt% binder, 83.3 wt% dry MOF). The coating thickness, as well as the mass of the coatings, were measured and thus the composite density was determined to be 0.46 g/cm³ (each measurement was repeated five times and the values were averaged). Taking the binder mass and the gravimetric water uptake capacity for CAU-23 into account, a volumetric uptake capacity of 0.14 g_{H₂O}/cm³ composite is obtained. These values are highly depending on the way the coating is manufactured, as changing the binder content or the binder itself will change the density of the coating. To provide an estimate value for a full scale heat exchanger, a heat exchanger with 1 L volume and 0.9 m² surface is considered with a coating thickness of 300 μm. This results in a volumetric density of 37.8 g_{H₂O}/L_{heat exchanger}.

Supplementary References

1. Barth, H.-J. & Scholl, S. eds. *Innovative Heat Exchangers* (Springer International Publishing, Cham, 2018).
2. Jeremias, F., Fröhlich, D., Janiak, C. & Henninger, S. K. Advancement of sorption-based heat transformation by a metal coating of highly-stable, hydrophilic aluminium fumarate MOF. *RSC Adv* **4**, 24073–24082; 10.1039/C4RA03794D (2014).
3. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. A* **64**, 112–122; 10.1107/S0108767307043930 (2008).
4. Loiseau, T. *et al.* A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. *Chem.–Eur. J.* **10**, 1373–1382; 10.1002/chem.200305413.
5. Fröhlich, D. *et al.* Water adsorption behaviour of CAU-10-H. A thorough investigation of its structure-property relationships. *J. Mater. Chem. A* **4**, 11859–11869; 10.1039/C6TA01757F (2016).
6. Wahiduzzaman, M., Lenzen, D., Maurin, G., Stock, N. & Wharmby, M. T. Rietveld Refinement of MIL-160 and Its Structural Flexibility Upon H₂O and N₂ Adsorption. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 3626–3632; 10.1002/ejic.201800323 (2018).
7. Tschense, C. B. L. *et al.* New Group 13 MIL-53 Derivates based on 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **643**, 1600–1608; 10.1002/zaac.201700260 (2017).
8. Alvarez, E. *et al.* The Structure of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework A520. *Angewandte Chemie* **127**, 3735–3739; 10.1002/ange.201410459 (2015).
9. Fathieh, F. *et al.* Practical water production from desert air. *Sci. Adv.* **4**; 10.1126/sciadv.aat3198 (2018).
10. Coelho, A. A. TOPAS and TOPAS-Academic: An optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. *J. Appl. Crystallogr.* **51**, 210–218; 10.1107/S1600576718000183 (2018).

11. Lenzen, D. *et al.* Scalable Green Synthesis and Full-Scale Test of the Metal–Organic Framework CAU-10-H for Use in Adsorption-Driven Chillers. *Adv. Mater.* **30**, 1705869; 10.1002/adma.201705869 (2018).
12. Kummer, H. *et al.* A Functional Full-Scale Heat Exchanger Coated with Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework for Adsorption Heat Transformation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 8393–8398; 10.1021/acs.iecr.7b00106 (2017).
13. Wang, S. *et al.* A robust large-pore zirconium carboxylate metal–organic framework for energy-efficient water-sorption-driven refrigeration. *Nat. Energ.* **3**, 985–993; 10.1038/s41560-018-0261-6 (2018).
14. Cadiau, A. *et al.* Design of hydrophilic metal organic framework water adsorbents for heat reallocation. *Adv. Mater.* **27**, 4775–4780; 10.1002/adma.201502418 (2015).
15. Permyakova, A. *et al.* Synthesis Optimization, Shaping, and Heat Reallocation Evaluation of the Hydrophilic Metal-Organic Framework MIL-160(Al). *ChemSusChem* **10**, 1419–1426; 10.1002/cssc.201700164 (2017).

8.3 Anhang zu Abschnitt 6.3

Der Anhang zum Manuskript (Abschnitt 6.3) wurde in der vorliegenden Version in der elektronischen Version der Fachzeitschrift „European Journal of Inorganic Chemistry“ im August 2018 veröffentlicht. Der Nachdruck erfolgt mit freundlicher Genehmigung von Wiley VCH, Weinheim und European Journal of Inorganic Chemistry.

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ejic.201800323>

Eur. J. Inorg. Chem. ISSN 1099–0682

<https://doi.org/10.1002/ejic.201800323>

SUPPORTING INFORMATION

Title: Rietveld Refinement of MIL-160 and Its Structural Flexibility Upon H₂O and N₂ Adsorption

Author(s): Mohammad Wahiduzzaman, Dirk Lenzen, Guillaume Maurin, Norbert Stock, Michael T. Wharmby*

- S1 Characterisation of As Synthesised MIL-160
- S2 Crystallographic Details for **1**
- S3 Crystallographic Details for **1·4H₂O**
- S4 Crystallographic Details for **1·2.3N₂**
- S5 Pore Size Distributions for **1**, **1·4H₂O** and **1·2.3N₂**
- S6 Comparisons of Rietveld Refined & DFT Optimised MIL-160 Structures
- S7 Water Sorption Isotherm
- S8 Bibliography

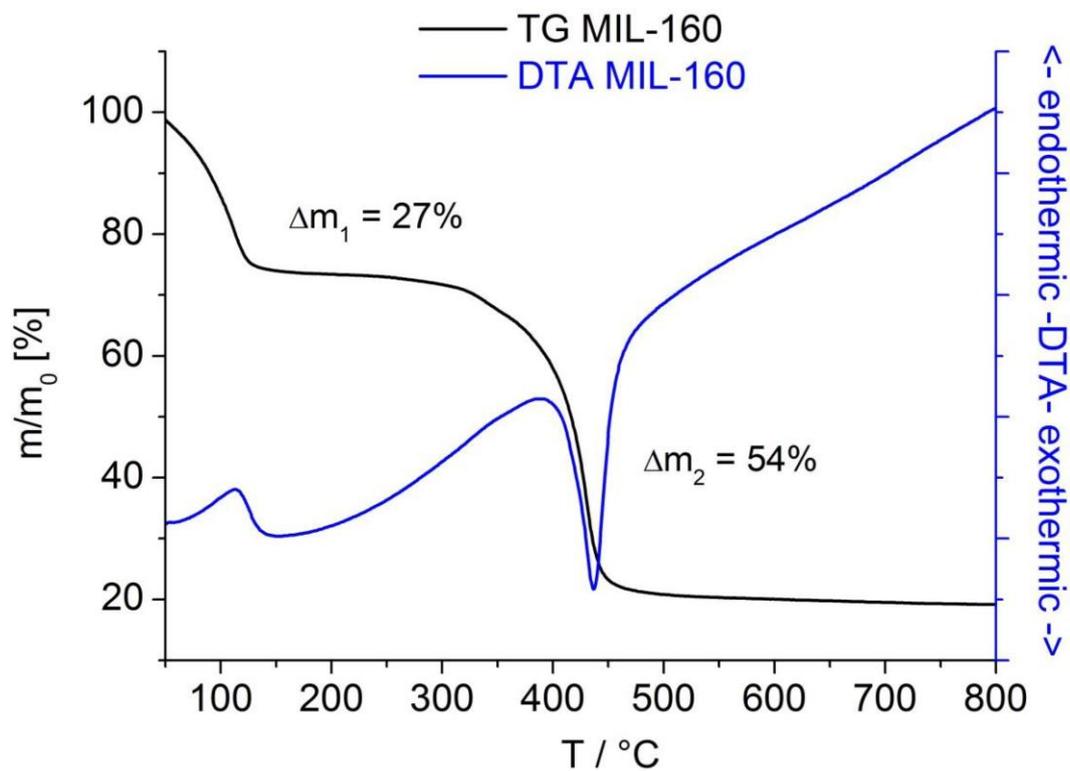


Figure S1. TG/DTA-curves for the MIL-160 sample used in this study. The initial weight loss starting below 100°C is attributed to the removal of solvent (27 wt%) while the second weight lost corresponds to the framework combustion (54 wt%). The expected value for the latter (55 wt%) is in very good agreement with the experimental value.

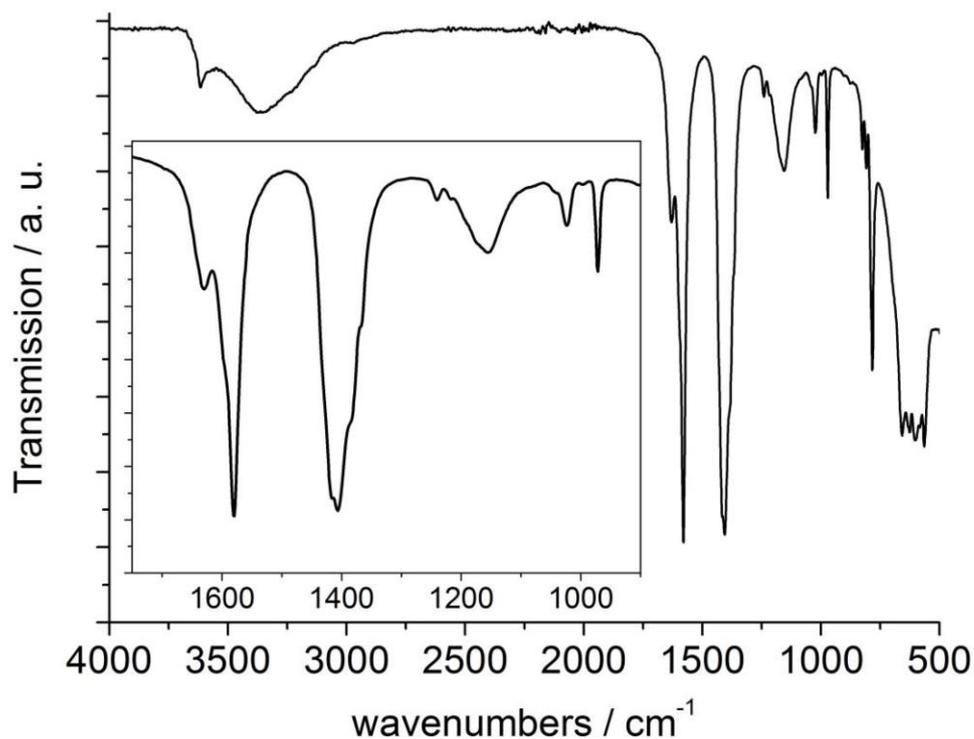


Figure S2. IR spectrum for the MIL-160 sample used in this study, not showing any residual impurities of linker molecules (the expected signal for the free linker molecule would be at 1700 cm^{-1} corresponding to the carboxylic acid group).

Table S1. Observed IR bands and their assignment (of available).

Absorption	Functional group
3617 cm^{-1}	μ -O-H stretch
3355 cm^{-1}	μ -O-H hydrogen bonds
1631 cm^{-1}	asymmetric CO_2^- stretch
1578 cm^{-1}	ring vibration
1406 cm^{-1}	symmetric CO_2^- stretch
791 cm^{-1}	C-H out-of-plane deformation

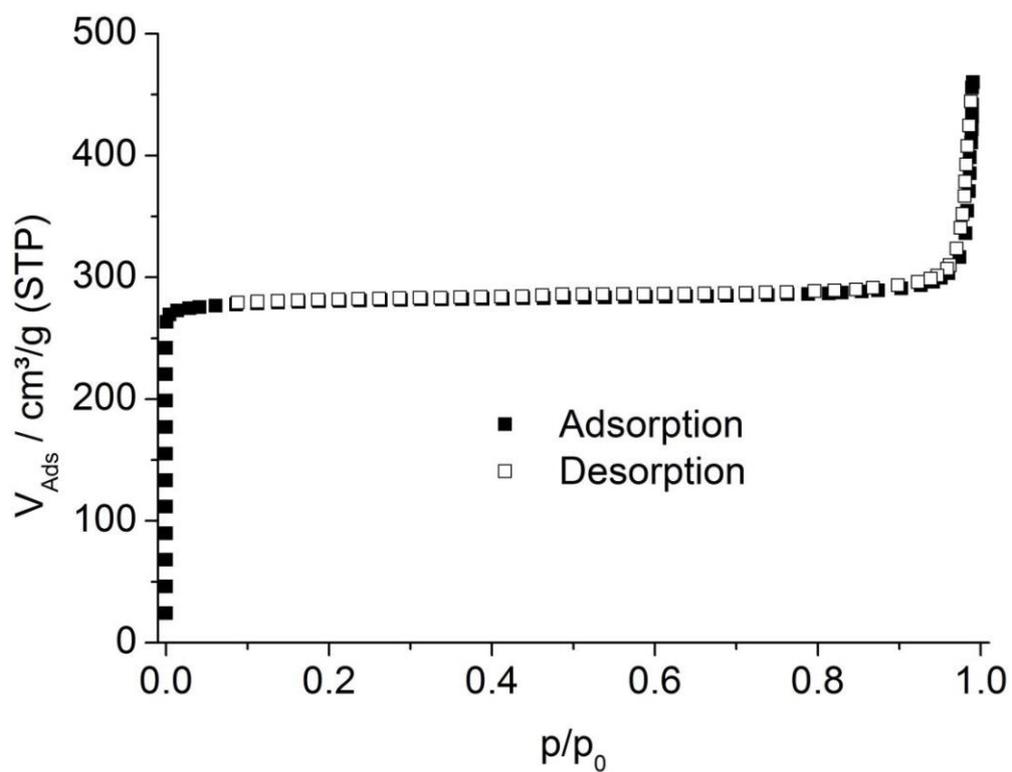


Figure S3. Nitrogen sorption isotherm measured for the MIL-160 sample used in this study. Application of the BET method results in an apparent BET surface area of $1098 \text{ m}^2/\text{g}$ and a micropore volume of $0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$ (determined at p/p_0 of 0.5).

S2 Crystallographic Details for 1

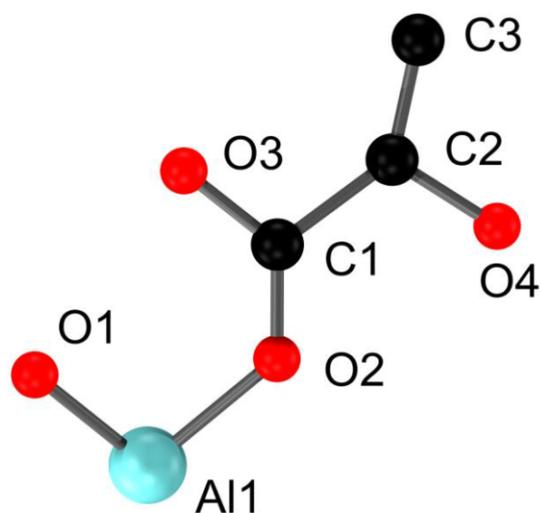


Figure S4. Asymmetric Unit for anhydrous MIL-160 (1) and numbering scheme as used in Table S2.

Table S2. Relevant bond lengths [\AA] observed in anhydrous MIL-160 (1).

Atom 1	Atom 2	Bond Lengths	Atom 1	Atom 2	Bond Lengths	
Al1	O1	1.836(2)	C1	C2	1.539(4)	
	O2	1.859(3)		C2	C3	1.340(4)
	O3	1.962(2)			O4	1.384(3)
C1	O2	1.242(3)	C3	C3	1.452(3)	
	O3	1.292(4)				

S3 Crystallographic Details for 1·4H₂O

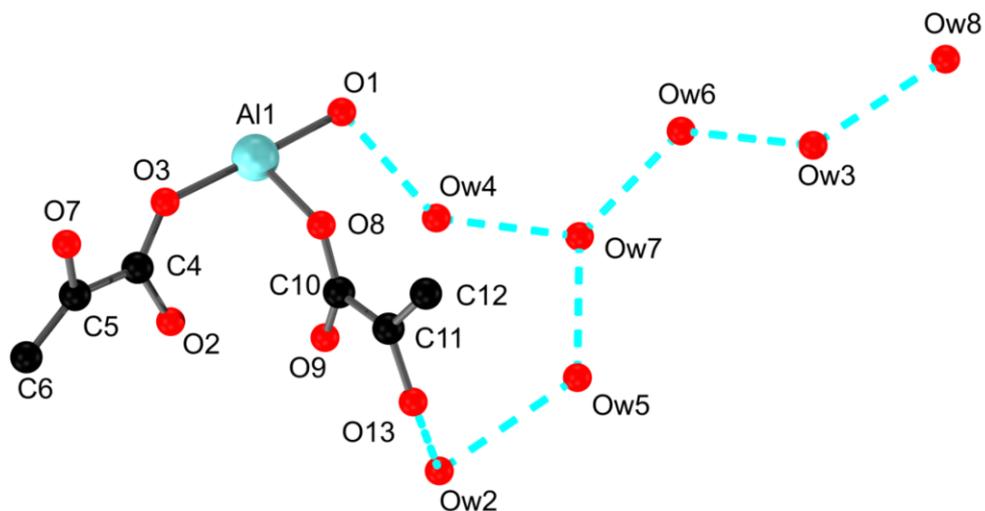


Figure S5. Asymmetric Unit for hydrated MIL-160 (1·4H₂O) and numbering scheme as used in Table S3 and S4

Table S3. Relevant bond lengths [Å] in the framework of hydrated MIL-160 (1·4H₂O).

Atom 1	Atom 2	Bond Lengths	Atom 1	Atom 2	Bond Lengths	
Al1	O1	1.835(18)	C5	O7	1.385(23)	
	O1	1.861(18)		C6	1.393(25)	
	O2	1.924(15)		C6	1.406(24)	
	O9	1.933(17)		C10	O8	1.252(25)
	O3	1.935(18)			O9	1.262(25)
	O8	1.946(15)			C11	1.544(29)
C4	O2	1.263(28)	C11	O13	1.395(24)	
	O3	1.262(25)		C12	1.378(28)	
	C5	1.532(33)	C12	C12	1.435(24)	

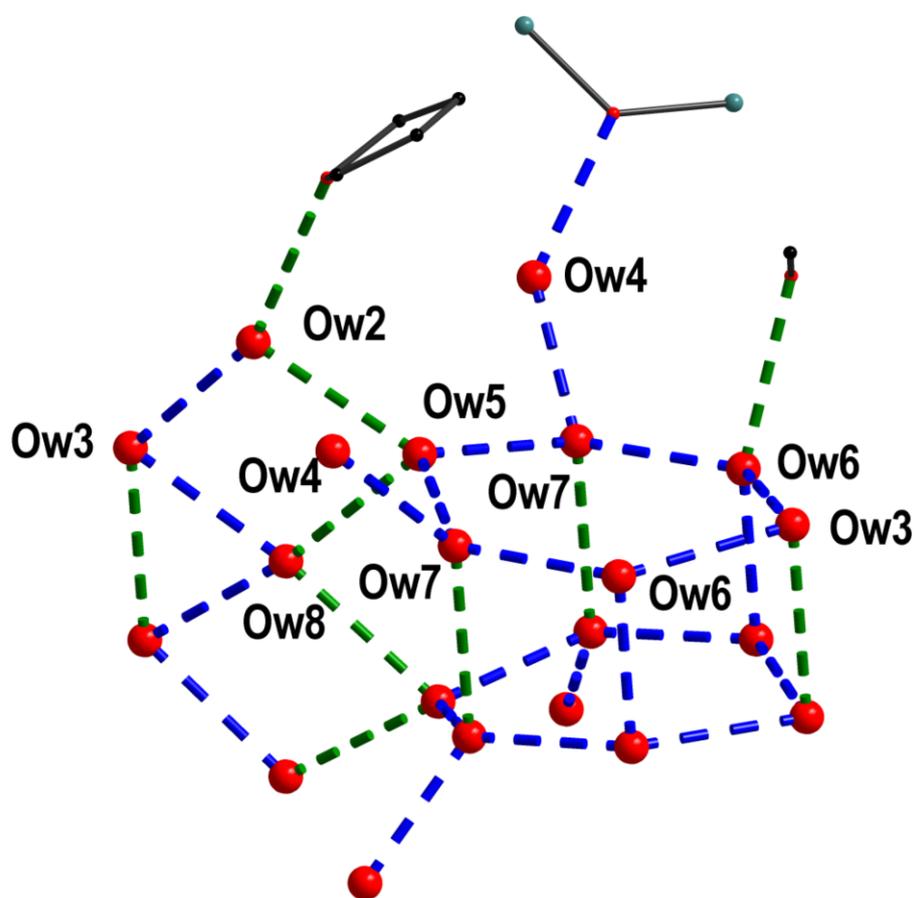


Figure S6. Interatomic distances indicating the hydrogen bond motif of the guest water molecules in $1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Short distances (2.6-2.9 Å) are shown as blue dotted lines, longer distances (2.9 – 3.1 Å) are shown as green dotted lines. Only some of the distances and atomic labels are shown, particularly the distances between Ow4 and the μ -OH group (O1), between Ow6 and a carboxylate group and between Ow2 and the furan-oxygen atom (O4).

Table S4. Relevant interatomic distances 2.5 to 3.1 [Å] indicating the formation of hydrogen bonds between guest molecules and guest and host in the framework of hydrated MIL-160 (1·4H₂O) including bond count.

Atom 1	Atom 2	Count	A1···A2	Atom 1	Atom 2	Count	A1···A2
Ow2	Ow3	1	2.88(3)	Ow6	Ow7	1	2.66(2)
	Ow5	1	2.98(3)		Ow6	1	2.72(2)
	O13	1	3.11(3)		Ow3	1	2.80(2)
Ow3	Ow6	2	2.80(2)		O2	1	2.93(2)
	Ow8	1	2.84(8)	Ow7	Ow5	1	2.613(17)
	Ow2	1	2.88(3)		Ow4	1	2.640(18)
Ow4	Ow7	1	2.640(18)		Ow6	1	2.66(2)
	O1	1	2.73(2)		Ow7	1	3.034(18)
Ow5	Ow7	2	2.613(17)	Ow8	Ow3	2	2.84(8)
	Ow2	1	2.98(3)		Ow5	2	3.04(8)
	Ow8	1	3.04(8)				

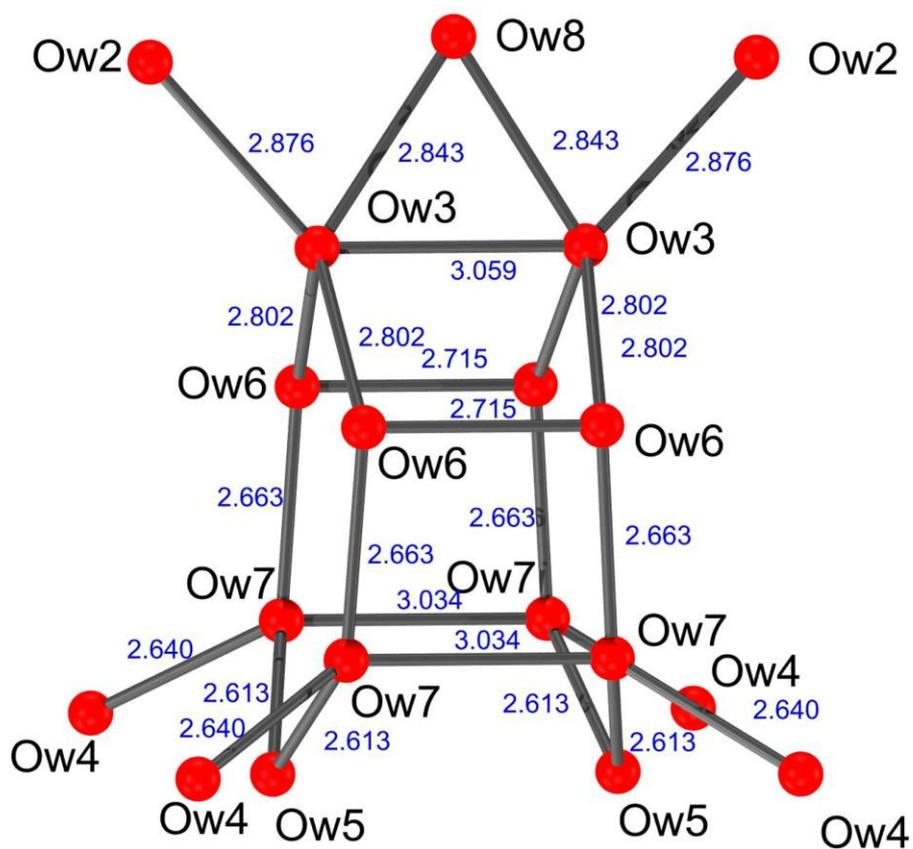


Figure S7. Detailed illustration of the observed hydrogen bonding between guest molecules only in hydrated $1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Table S5. List of interatomic distances [Å] and angles observed [°] around the guest water molecules in 1·4H₂O for oxygen-oxygen distances between 2.5 and 3.1 Å.

Atom 1	Atom 2	A1···A2	Atom 3	A2···A3	< (A1–A2–A3)
Ow2	Ow3	2.88(3)	Ow5	2.98(3)	107.8(9)
	Ow3	2.88(3)	O13	3.11(3)	159.0(9)
	Ow5	2.98(3)	O13	3.11(3)	93.1(7)
Ow3	Ow6	2.80(2)	Ow6	2.80(2)	98.9(4)
	Ow6	2.80(2)	Ow8	2.84(8)	120.8(4)
	Ow6	2.80(2)	Ow2	2.88(3)	121.4(3)
	Ow6	2.80(2)	Ow8	2.84(8)	120.8(4)
	Ow6	2.80(2)	Ow2	2.88(3)	121.4(3)
	Ow8	2.84 (8)	Ow2	2.88(3)	74.7(6)
Ow4	Ow7	2.640(18)	O1	2.73(2)	140.8(6)
Ow5	Ow7	2.613(17)	Ow7	2.613(17)	105.2(3)
	Ow7	2.613(17)	Ow2	2.98(3)	126.2(3)
	Ow7	2.613(17)	Ow8	3.04(8)	109.3(3)
	Ow7	2.613(17)	Ow2	2.98(3)	126.2(3)
	Ow7	2.613(17)	Ow8	3.04(8)	109.3(3)
	Ow2	2.98(3)	Ow8	3.04(8)	70.5(5)
Ow6	Ow7	2.66(2)	Ow6	2.71(2)	93.4(7)
	Ow7	2.66(2)	Ow3	2.80(2)	128.8(7)
	Ow7	2.66(2)	O2	2.93(2)	95.9(6)
	Ow6	2.71(2)	Ow3	2.80(2)	93.5(5)
	Ow6	2.71(2)	O2	2.93(2)	155.5(7)
	Ow3	2.80(2)	O2	2.93(2)	98.0(5)

Table S5 (continued). List of interatomic distances [Å] and angles observed [°] around the guest water molecules in 1·4H₂O for oxygen-oxygen distances between 2.5 and 3.1 Å.

Atom 1	Atom 2	A1···A2	Atom 3	A2···A3	< (A1–A2–A3)
Ow7	Ow5	2.613(17)	Ow4	2.640(18)	91.3(4)
	Ow5	2.613(17)	Ow6	2.66(2)	127.4(6)
	Ow5	2.613(17)	Ow7	3.034(18)	100.0(4)
	Ow4	2.640(18)	Ow6	2.66(2)	118.8(7)
	Ow4	2.640(18)	Ow7	3.034(18)	136.7(6)
	Ow6	2.66(2)	Ow7	3.034(18)	86.6(5)
Ow8	Ow3	2.84(8)	Ow3	2.84(8)	65.1(6)
	Ow3	2.84(8)	Ow5	3.04(8)	107.2(6)
	Ow3	2.84(8)	Ow5	3.04(8)	107.2(6)
	Ow5	3.04(8)	Ow5	3.04(8)	80.9(5)

S4 Crystallographic Details for 1·2.3N₂

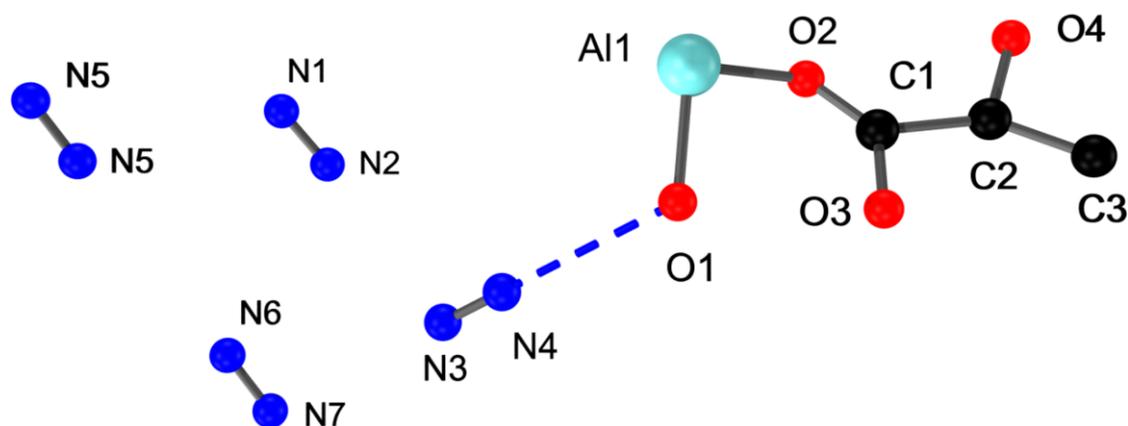


Figure S8. Asymmetric Unit for nitrogen loaded MIL-160 (1·2.3N₂) and numbering scheme as used in Table S5. Dashed line indicates closest contact between host and guest.

Table S6. Relevant bond lengths [Å] observed in the framework of N₂ loaded MIL-160 (1·2.3N₂).

Atom 1	Atom 2	Bond Lengths	Atom 1	Atom 2	Bond Lengths
Al1	O2	1.827(8)	N1	N2	1.10(2)
	O1	1.843(6)	N3	N4	1.097(12)
	O3	1.932(6)	N5	N5	1.10(2)
C1	O2	1.248(13)	N6	N7	1.10(3)
	O3	1.283(13)	N1	N4	2.983(11)
	C2	1.533(14)			
C2	O4	1.362(11)			
	C3	1.406(15)			
C3	C3	1.416(12)			

S5 Pore Size Distributions for 1, 1·4H₂O and 1·2.3N₂

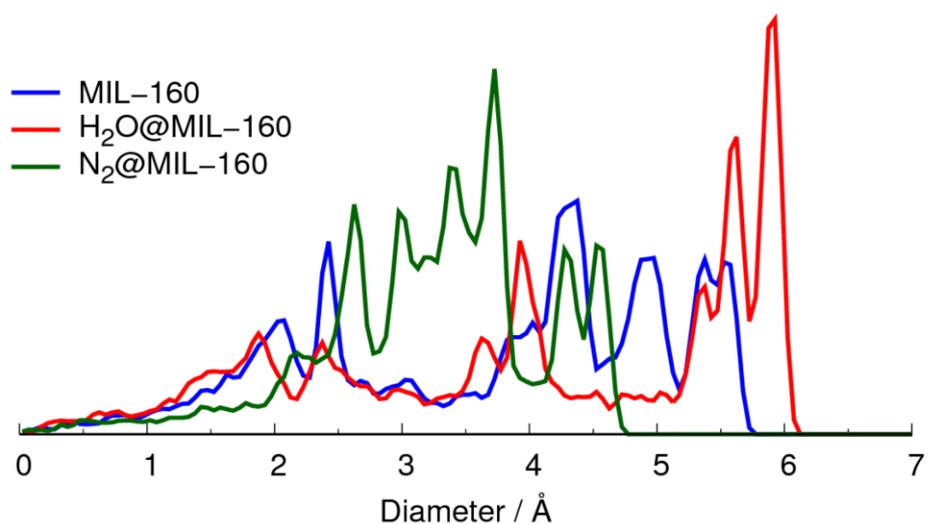


Figure S9. Pore size distributions (PSD) of MIL-160 DFT optimized structures. For the 1·4H₂O (H₂O@MIL-160) and 1·2.3N₂ (N₂@MIL-160), PSDs were calculated for the framework only, thus neglecting the guest molecules.

S6 Comparisons of Rietveld Refined & DFT Optimised MIL-160 Structures

All three structures show very small differences (as measured by their Root Mean Squared Displacements – RMSDs) between the Rietveld refined and DFT optimised structures, confirming the accuracy of the refined crystal structures.

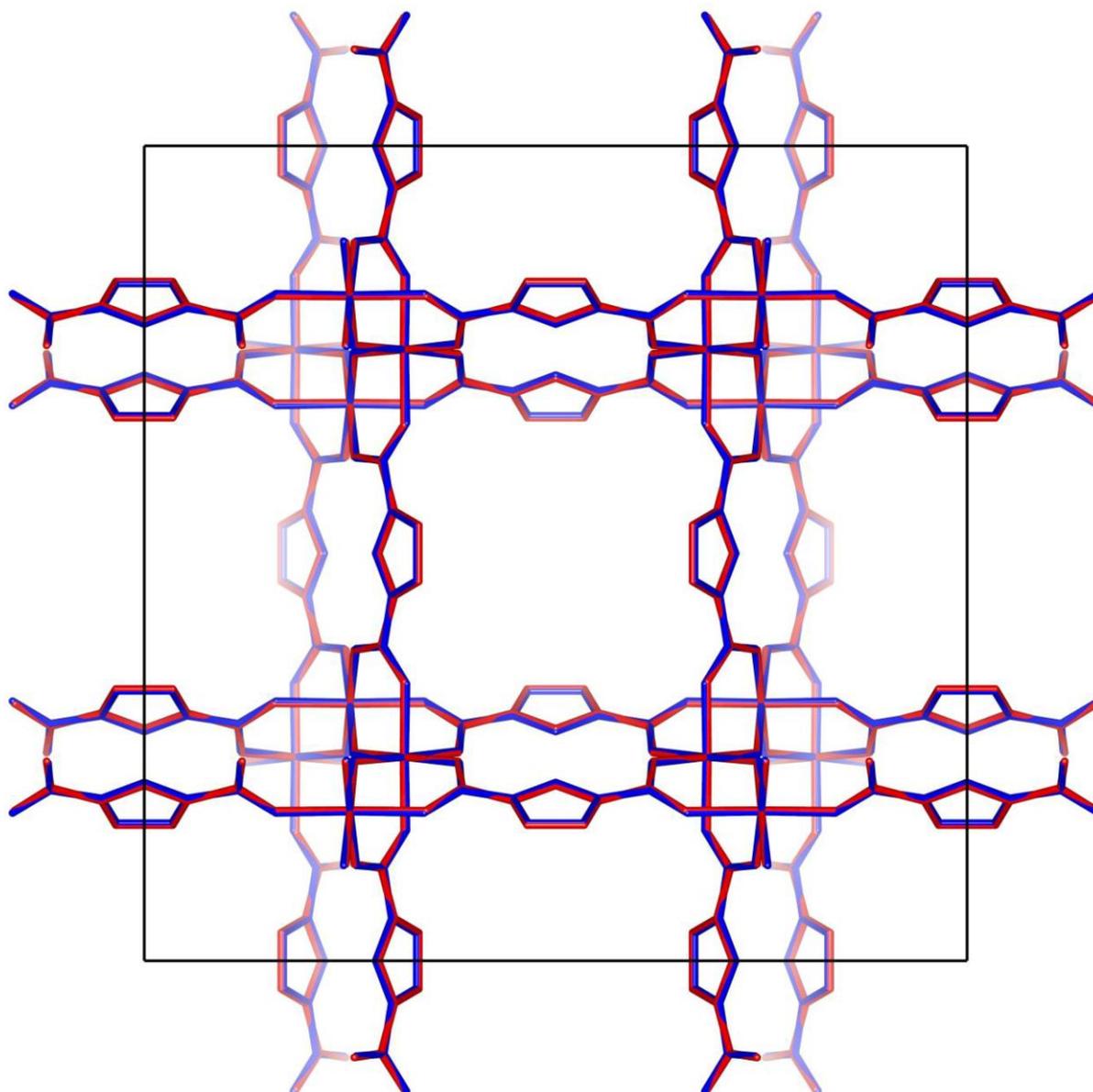


Figure S10. Comparison of experimental (in red) and DFT (in blue) derived geometries of **1**. RMSD = 0.006.

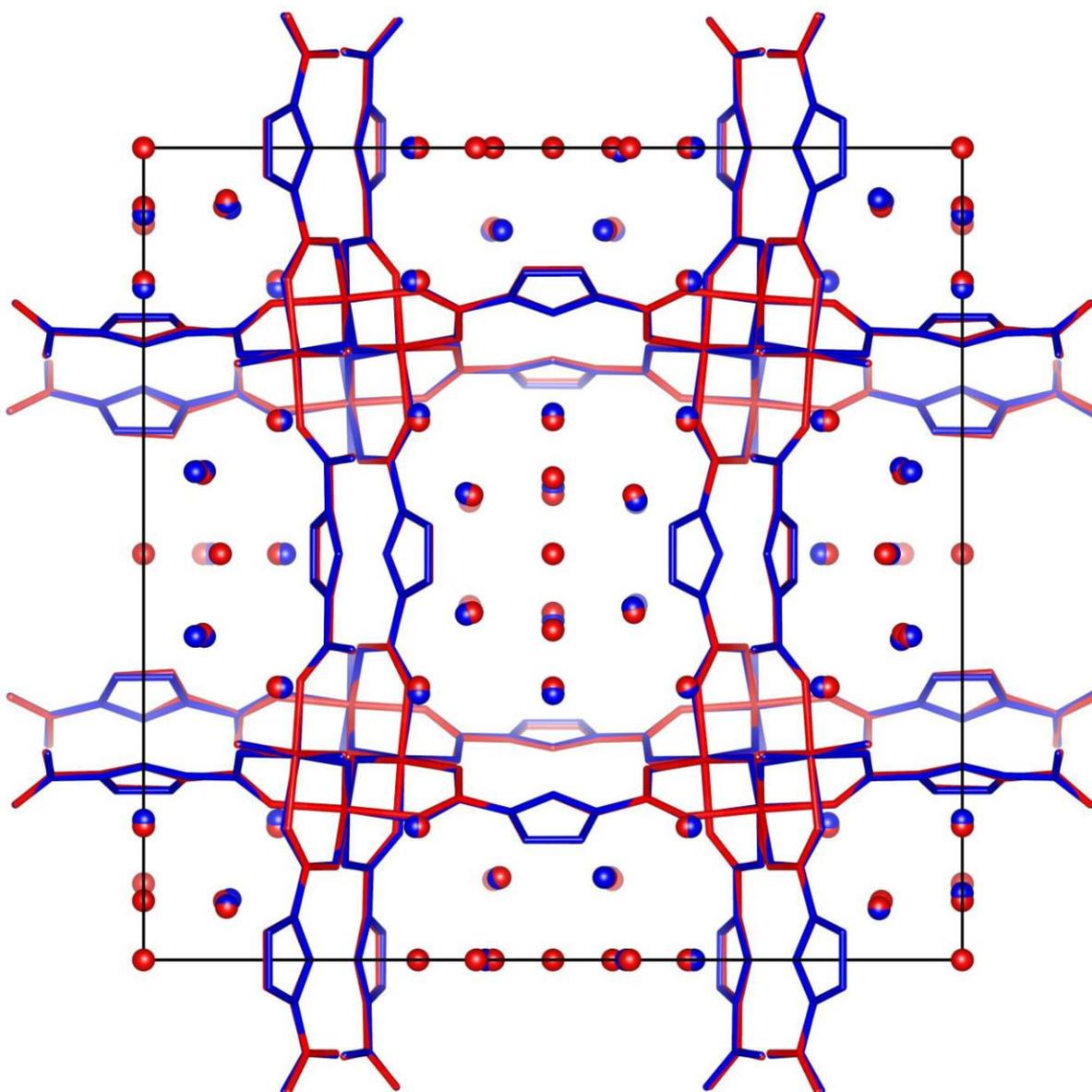


Figure S11. Comparison of experimental (in red) and DFT (in blue) derived geometries of $1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. RMSD = 0.006.

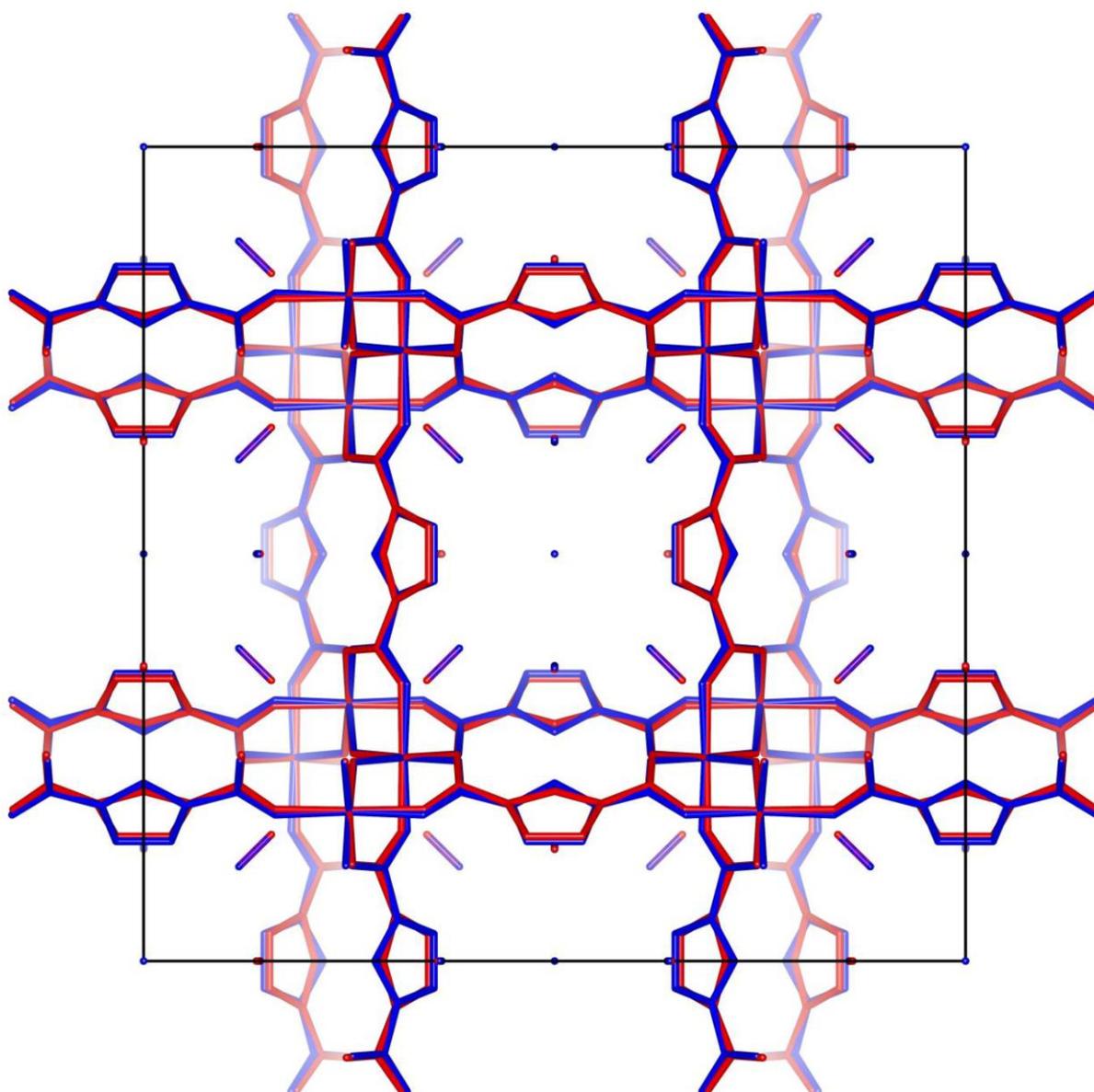


Figure S12. Comparison of experimental (in red) and DFT (in blue) derived geometries of $1 \cdot 2.3N_2$. RMSD = 0.010.

Table S7. Comparison of the experimentally determined parameters and the respective parameters optimized by DFT methods.

Compound	MIL-160 (1)	1·4H ₂ O	1·2.3N ₂
Space group	I4 ₁ /amd	I4 ₁ md	I4 ₁ /amd
$a = b / \text{Å}$	21.0738(1)	20.9799(2)	21.1355(3)
$a = b / \text{Å}$ (DFT optimized)	21.218	21.176	21.314
$c / \text{Å}$	10.6469(1)	10.7009(1)	10.6763(2)
$c / \text{Å}$ (DFT optimized)	10.748	10.598	10.773
Cell volume / Å ³	4728.3(1)	4710.1(1)	4769.2(1)
Cell volume / Å ³ (DFT optimized)	4838.79 +2.3%	4752.39 +0.9%	4894.03 2.6%

S7 Water Sorption Isotherm

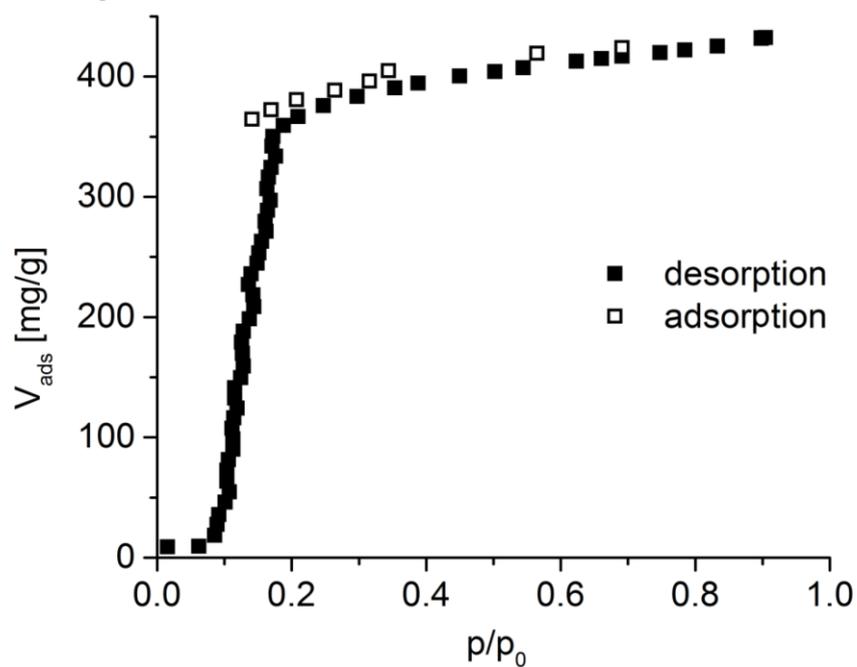


Figure S13. Water sorption isotherm for MIL-160 at 30°C. The material demonstrates a water uptake of approximately 0.37 wt. % (370 mg g⁻¹), which is comparable with previous reports.^[1,2]

S8 Bibliography

- [1] A. Cadiou, J. S. Lee, D. Damasceno Borges, P. Fabry, T. Devic, M. T. Wharmby, C. Martineau, D. Foucher, F. Taulelle, C.-H. Jun, et al., *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4775–4780.
- [2] A. Permyakova, O. Skrylnyk, E. Courbon, M. Affram, S. Wang, U.-H. Lee, A. H. Valekar, F. Nouar, G. Mouchaham, T. Devic, et al., *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1419–1426.

9. Literaturverzeichnis

- [1] D. Ürge-Vorsatz, L. F. Cabeza, S. Serrano, C. Barreneche, K. Petrichenko, Heating and cooling energy trends and drivers in buildings, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, *41*, 85.
- [2] M. Isaac, D. P. van Vuuren, Modeling global residential sector energy demand for heating and air conditioning in the context of climate change, *Energ. Policy* **2009**, *37*, 507.
- [3] H.-M. Henning, *Kühlen und Klimatisieren mit Wärme*, 2. Aufl., Fraunhofer-IRB-Verlag, Stuttgart, **2015**.
- [4] M. F. de Lange, K. J. F. M. Verouden, T. J. H. Vlugt, J. Gascon, F. Kapteijn, Adsorption-Driven Heat Pumps: The Potential of Metal-Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *115*, 12205.
- [5] G. Liu, P. Tian, Y. Zhang, J. Li, L. Xu, S. Meng, Z. Liu, Synthesis of SAPO-34 templated by diethylamine: Crystallization process and Si distribution in the crystals, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2008**, *114*, 416.
- [6] S. Kaskel, *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks*, Wiley-VCH, Weinheim, **2016**.
- [7] J. Kim, Y.-R. Lee, W.-S. Ahn, Dry-gel conversion synthesis of Cr-MIL-101 aided by grinding: High surface area and high yield synthesis with minimum purification, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7647.
- [8] I. Ahmed, J. Jeon, N. A. Khan, S. H. Jung, Synthesis of a Metal–Organic Framework, Iron-Benzenetricarboxylate, from Dry Gels in the Absence of Acid and Salt, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 5878.
- [9] D. Crawford, J. Casaban, R. Haydon, N. Giri, T. McNally, S. L. James, Synthesis by extrusion: Continuous, large-scale preparation of MOFs using little or no solvent, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1645.
- [10] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *112*, 933.
- [11] T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal-Organic Materials, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *113*, 734.
- [12] A. Rabenau, Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1017.
- [13] R. I. Walton, Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 230.
- [14] J. D. Evans, B. Garai, H. Reinsch, W. Li, S. Dissegna, V. Bon, I. Senkovska, R. A. Fischer, S. Kaskel, C. Janiak et al., Metal–organic frameworks in Germany: From synthesis to function, *Coordin. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 378.
- [15] H. Reinsch, N. Stock, Synthesis of MOFs: A personal view on rationalisation, application and exploration, *Dalton T.* **2017**, *46*, 8339.
- [16] H. Reinsch, “Green” Synthesis of Metal-Organic Frameworks, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 4290.
- [17] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, U. Müller, The progression of Al-based metal-organic frameworks – From academic research to industrial production and applications, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2012**, *157*, 131.

- [18] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [19] N. A. Khan, S. H. Jung, Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction, *Coordin. Chem. Rev.* **2015**, *285*, 11.
- [20] N. Stock, High-throughput investigations employing solvothermal syntheses, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2010**, *129*, 287.
- [21] N. Stock, Hochdurchsatzmethoden zur Entdeckung und Optimierung kristalliner poröser Materialien, *Chem.-Ing.-Tech.*, *82*, 1039.
- [22] S. Bauer, N. Stock, Hochdurchsatz-Methoden in der Festkörperchemie. Schneller zum Ziel, *Chem. Unserer Zeit* **2007**, *41*, 390.
- [23] H. Reinsch, N. Stock, High-throughput studies of highly porous Al-based MOFs, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2013**, *171*, 156.
- [24] S. S. Dhankhar, C. M. Nagaraja, Green synthesis, optical and magnetic properties of a MnII metal-organic framework (MOF) that exhibits high heat of H₂ adsorption, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 86468.
- [25] S. Hou, Y.-n. Wu, L. Feng, W. Chen, Y. Wang, C. Morlay, F. Li, Green synthesis and evaluation of an iron-based metal-organic framework MIL-88B for efficient decontamination of arsenate from water, *Dalton T.* **2018**, *47*, 2222.
- [26] D. Lenzen, P. Bendix, H. Reinsch, D. Fröhlich, H. Kummer, M. Möllers, P. P. C. Hügenell, R. Gläser, S. Henninger, N. Stock, Scalable Green Synthesis and Full-Scale Test of the Metal-Organic Framework CAU-10-H for Use in Adsorption-Driven Chillers, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705869.
- [27] A. Permyakova, O. Skrylnyk, E. Courbon, M. Affram, S. Wang, U.-H. Lee, A. H. Valekar, F. Nouar, G. Mouchaham, T. Devic et al., Synthesis Optimization, Shaping, and Heat Reallocation Evaluation of the Hydrophilic Metal-Organic Framework MIL-160(Al), *ChemSusChem.* **2017**, *10*, 1419.
- [28] W. Nils, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2008**.
- [29] S. Waitschat, D. Fröhlich, H. Reinsch, H. Terraschke, K. A. Lomachenko, C. Lamberti, H. Kummer, T. Helling, M. Baumgartner, S. Henninger et al., Synthesis of M-UiO-66 (M = Zr, Ce or Hf) employing 2,5-pyridinedicarboxylic acid as a linker: Defect chemistry, framework hydrophilisation and sorption properties, *Dalton T.* **2018**, *47*, 1062.
- [30] H. Reinsch, S. Waitschat, S. M. Chavan, K. P. Lillerud, N. Stock, A Facile "Green" Route for Scalable Batch Production and Continuous Synthesis of Zirconium MOFs, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4490.
- [31] H. Reinsch, D. Fröhlich, S. Waitschat, S. Chavan, K.-P. Lillerud, S. Henninger, N. Stock, Optimisation of synthesis conditions for UiO-66-CO₂H towards scale-up and its vapour sorption properties, *React. Chem. Eng.* **2018**, *3*, 365.
- [32] A. C. Dreischarf, M. Lammert, N. Stock, H. Reinsch, Green Synthesis of Zr-CAU-28: Structure and Properties of the First Zr-MOF Based on 2,5-Furandicarboxylic Acid, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2270.
- [33] F. Kerton, R. Marriott, *Alternative Solvents for Green Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2013**.

- [34] M. Sánchez-Sánchez, N. Getachew, K. Díaz, M. Díaz-García, Y. Chebude, I. Díaz, Synthesis of metal–organic frameworks in water at room temperature: Salts as linker sources, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1500.
- [35] H. Reinsch, T. Homburg, N. Heidenreich, D. Fröhlich, S. Henninger, M. Wark, N. Stock, Green Synthesis of a New Al-MOF Based on the Aliphatic Linker Mesaconic Acid: Structure, Properties and In Situ Crystallisation Studies of Al-MIL-68-Mes, *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 2173.
- [36] N. Heidenreich, A. Lieb, N. Stock, H. Reinsch, Green synthesis of a new layered aluminium citraconate: Crystal structures, intercalation behaviour towards H₂O and in situ PXRD studies of its crystallisation, *Dalton T.* **2018**, *47*, 215.
- [37] A. Cadiau, J. S. Lee, D. Damasceno Borges, P. Fabry, T. Devic, M. T. Wharmby, C. Martineau, D. Foucher, F. Taulelle, C.-H. Jun et al., Design of hydrophilic metal organic framework water adsorbents for heat reallocation, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4775.
- [38] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz et al., Porous metal–organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging, *Nat. Mat.* **2009**, *9*, 172.
- [39] C. Serre, F. Millange, S. Surblé, G. Férey, A Route to the Synthesis of Trivalent Transition-Metal Porous Carboxylates with Trimeric Secondary Building Units, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, *43*, 6285.
- [40] J. A. Connor, P. A. Wright, *Microporous Framework Solids*, The Royal Society of Chemistry, **2008**.
- [41] Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Netherlands, **2004**.
- [42] P Klobes, R G. Munro, *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*, U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE, Washington, **2006**.
- [43] P.L. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, N. Seaton (Hrsg.) *Studies in Surface Science and Catalysis : Characterization of Porous Solids VII*, Elsevier, **2007**.
- [44] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 113.
- [45] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol in *Studies in Surface Science and Catalysis : Characterization of Porous Solids VII* (Hrsg.: P.L. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, N. Seaton), Elsevier, **2007**, S. 49–56.
- [46] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines, *CrystEngComm.* **2012**, *14*, 3001.
- [47] B. S. R, C. N. R, C. Xiao-Ming, G.-M. Javier, K. Susumu, Ö. Lars, O.’K. Michael, P. S. Myunghyun, R. Jan, Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013), *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85(8)*, 1715.
- [48] B. F. Hoskins, R. Robson, Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks [N(CH₃)₄][CuI₂ZnII(CN)₄] and CuI[4,4',4'',4'''-tetracyanotetraphenylmethane]BF₄·xC₆H₅NO₂, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
- [49] O. M. Yaghi, H. Li, Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401.

- [50] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate), *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571.
- [51] B. S. Maruthiprasad, M. N. Sastri, S. Rajagopal, K. Seshan, K. R. Krishnamurthy, T. S. R. Prasada Rao, Basic aluminium succinate: An alumina precursor formed by precipitation from homogeneous solution, *Proc. Indian Acad. Sci. - Chem. Sci.* **1989**, *101*, 111.
- [52] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature* **1999**, *402*, 276 EP -.
- [53] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration, *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 1373.
- [54] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6456.
- [55] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area, *Science* **2005**, *309*, 2040.
- [56] P. Z. Moghadam, A. Li, S. B. Wiggin, A. Tao, A. G. P. Maloney, P. A. Wood, S. C. Ward, D. Fairen-Jimenez, Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal-Organic Frameworks for Past, Present, and Future, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2618.
- [57] A. Kirchon, L. Feng, H. F. Drake, E. A. Joseph, H.-C. Zhou, From fundamentals to applications: A toolbox for robust and multifunctional MOF materials, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8611.
- [58] S. Bauer, N. Stock, MOFs – Metallorganische Gerüststrukturen. Funktionale poröse Materialien, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 12.
- [59] J. L.C. Rowsell, O. M. Yaghi, Metal–organic frameworks: A new class of porous materials, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2004**, *73*, 3.
- [60] S. Yuan, L. Feng, K. Wang, J. Pang, M. Bosch, C. Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang, P. Zhang et al., Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704303.
- [61] H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, Introduction to Metal–Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *112*, 673.
- [62] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, Structural diversity and chemical trends in hybrid inorganic–organic framework materials, *Chem. Commun.* **2006**, *46*, 4780.
- [63] J.-S. Qin, S. Yuan, Q. Wang, A. Alsalme, H.-C. Zhou, Mixed-linker strategy for the construction of multifunctional metal–organic frameworks, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 4280.
- [64] A. Weiss, N. Reimer, N. Stock, M. Tiemann, T. Wagner, Surface-modified CAU-10 MOF materials as humidity sensors: Impedance spectroscopic study on water uptake, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 21634.
- [65] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, Metal–organic framework materials as catalysts, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450.
- [66] S. M. J. Rogge, A. Bavykina, J. Hajek, H. Garcia, A. I. Olivos-Suarez, A. Sepúlveda-Escribano, A. Vimont, G. Clet, P. Bazin, F. Kapteijn et al., Metal–organic and covalent organic frameworks as single-site catalysts, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3134.

- [67] R. C. Huxford, J. Della Rocca, W. Lin, Metal-organic frameworks as potential drug carriers, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 262.
- [68] K. Adil, Y. Belmabkhout, R. S. Pillai, A. Cadiau, P. M. Bhatt, A. H. Assen, G. Maurin, M. Eddaoudi, Gas/vapour separation using ultra-microporous metal–organic frameworks: Insights into the structure/separation relationship, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3402.
- [69] Y. Cui, B. Chen, G. Qian, Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications, *Coordin. Chem. Rev.* **2014**, *273-274*, 76.
- [70] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. van Duyne, J. T. Hupp, Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *112*, 1105.
- [71] W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li, S. K. Ghosh, Metal–organic frameworks: Functional luminescent and photonic materials for sensing applications, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3242.
- [72] N. A. Khan, Z. Hasan, S. H. Jhung, Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review, *J. Hazard. Mater.* **2013**, *244-245*, 444.
- [73] N. S. Bobbitt, M. L. Mendonca, A. J. Howarth, T. Islamoglu, J. T. Hupp, O. K. Farha, R. Q. Snurr, Metal–organic frameworks for the removal of toxic industrial chemicals and chemical warfare agents, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3357.
- [74] P. Ramaswamy, N. E. Wong, G. K. H. Shimizu, MOFs as proton conductors – challenges and opportunities, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5913.
- [75] M. J. Kalmutzki, N. Hanikel, O. M. Yaghi, Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs, *Sci. Sdv.* **2018**, *4*, eaat9180.
- [76] T. Rhauderwiek, K. Wolkersdörfer, S. Øien-Ødegaard, K.-P. Lillerud, M. Wark, N. Stock, Crystalline and permanently porous porphyrin-based metal tetraphosphonates, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 389.
- [77] P. Horcajada, S. Surblé, C. Serre, D.-Y. Hong, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki, G. Férey, Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(iii) carboxylate with large pores, *Chem. Commun.* **2007**, *27*, 2820.
- [78] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- [79] S. Wang, J. S. Lee, M. Wahiduzzaman, J. Park, M. Muschi, C. Martineau-Corcus, A. Tissot, K. H. Cho, J. Marrot, W. Shepard et al., A robust large-pore zirconium carboxylate metal–organic framework for energy-efficient water-sorption-driven refrigeration, *Nat. Energ.* **2018**, *3*, 985.
- [80] P. Siman, C. A. Trickett, H. Furukawa, O. M. Yaghi, I-Aspartate links for stable sodium metal–organic frameworks, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 17463.
- [81] J. M. Seco, E. San Sebastián, J. Cepeda, B. Biel, A. Salinas-Castillo, B. Fernández, D. P. Morales, M. Bobinger, S. Gómez-Ruiz, F. C. Loghini et al., A Potassium Metal-Organic Framework based on Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylate as Sensing Layer for Humidity Actuators, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 14414.
- [82] F. Ke, C. Peng, T. Zhang, M. Zhang, C. Zhou, H. Cai, J. Zhu, X. Wan, Fumarate-based metal-organic frameworks as a new platform for highly selective removal of fluoride from brick tea, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 939.

- [83] S. Li, Y. Dong, J. Zhou, Y. Liu, J. Wang, X. Gao, Y. Han, P. Qi, B. Wang, Carbon dioxide in the cage: Manganese metal-organic frameworks for high performance CO₂ electrodes in Li-CO₂ batteries, *Energ. Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1318.
- [84] S. Smolders, A. Struyf, H. Reinsch, B. Bueken, T. Rhauderwiek, L. Mintrop, P. Kurz, N. Stock, D. E. de Vos, A precursor method for the synthesis of new Ce(IV) MOFs with reactive tetracarboxylate linkers, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 876.
- [85] Y. Su, J. Yu, Y. Li, S. F. Z. Phua, G. Liu, W. Q. Lim, X. Yang, R. Ganguly, C. Dang, C. Yang et al., Versatile bimetallic lanthanide metal-organic frameworks for tunable emission and efficient fluorescence sensing, *Commun. Chem.* **2018**, *1*, 12.
- [86] F. Hu, Z. Di, P. Lin, P. Huang, M. Wu, F. Jiang, M. Hong, An Anionic Uranium-Based Metal–Organic Framework with Ultralarge Nanocages for Selective Dye Adsorption, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 576.
- [87] J. Andreato, E. Priola, G. Alberto, P. Benzi, D. Marabello, D. M. Proserpio, C. Lamberti, E. Diana, Autoluminescent Metal–Organic Frameworks (MOFs): Self-Photoemission of a Highly Stable Thorium MOF, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14144.
- [88] H. Reinsch, M. A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos, N. Stock, Structures, Sorption Characteristics, and Nonlinear Optical Properties of a New Series of Highly Stable Aluminum MOFs, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 17.
- [89] T. Rhauderwiek, S. Waitschat, S. Wuttke, H. Reinsch, T. Bein, N. Stock, Nanoscale Synthesis of Two Porphyrin-Based MOFs with Gallium and Indium, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5312.
- [90] H. Reinsch, D. de Vos, Structures and properties of gallium-MOFs with MIL-53-topology based on aliphatic linker molecules, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2014**, *200*, 311.
- [91] C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, M. Latroche, The Kagomé Topology of the Gallium and Indium Metal-Organic Framework Types with a MIL-68 Structure: Synthesis, XRD, Solid-State NMR Characterizations, and Hydrogen Adsorption, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11892.
- [92] J. Li, G. Yang, L. Hou, L. Cui, Y. Li, Y.-Y. Wang, Q.-Z. Shi, Three new solvent-directed 3D lead(II)-MOFs displaying the unique properties of luminescence and selective CO₂ sorption, *Dalton T.* **2013**, *42*, 13590.
- [93] L. Hu, X.-M. Lin, J.-T. Mo, J. Lin, H.-L. Gan, X.-L. Yang, Y.-P. Cai, Lead-Based Metal–Organic Framework with Stable Lithium Anodic Performance, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4289.
- [94] A. K. Inge, M. Köppen, J. Su, M. Feyand, H. Xu, X. Zou, M. O’Keeffe, N. Stock, Unprecedented Topological Complexity in a Metal–Organic Framework Constructed from Simple Building Units, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1970.
- [95] M. Köppen, O. Beyer, S. Wuttke, U. Lüning, N. Stock, Synthesis, functionalisation and post-synthetic modification of bismuth metal–organic frameworks, *Dalton T.* **2017**, *46*, 8658.
- [96] G. Akiyama, R. Matsuda, S. Kitagawa, Highly Porous and Stable Coordination Polymers as Water Sorption Materials, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 360.
- [97] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n, *Science* **1999**, *283*, 1148.
- [98] K. Barthelet, D. Riou, G. Férey, [VIII(H₂O)]₃O(O₂CC₆H₄CO₂)₃·(Cl, 9H₂O) (MIL-59): A rare example of vanadocarboxylate with a magnetically frustrated three-dimensional hybrid framework, *Chem. Commun.* **2002**, 1492.

- [99] S. Waitschat, H. Reinsch, N. Stock, Water-based synthesis and characterisation of a new Zr-MOF with a unique inorganic building unit, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 12698.
- [100] M. L. Foo, S. Horike, Y. Inubushi, S. Kitagawa, An Alkaline Earth I^3O^0 Porous Coordination Polymer: $[\text{Ba}_2\text{TMA}(\text{NO}_3)(\text{DMF})]$, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 6211.
- [101] M. L. Foo, S. Horike, J. Duan, W. Chen, S. Kitagawa, Tuning the Dimensionality of Inorganic Connectivity in Barium Coordination Polymers via Biphenyl Carboxylic Acid Ligands, *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13, 2965.
- [102] T. Loiseau, C. Volkringer, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, Crystal chemistry of aluminium carboxylates: From molecular species towards porous infinite three-dimensional networks, *CR. Chim.* **2015**, 18, 1350.
- [103] H. Reinsch, M. Krüger, J. Wack, J. Senker, F. Salles, G. Maurin, N. Stock, A new aluminium-based microporous metal-organic framework: Al(BTB) (BTB=1,3,5-benzenetrisbenzoate), *Micropor. Mesopor. Mat.* **2012**, 157, 50.
- [104] S. Halis, A. K. Inge, N. Dehning, T. Weyrich, H. Reinsch, N. Stock, Dihydroxybenzoquinone as Linker for the Synthesis of Permanently Porous Aluminum Metal-Organic Frameworks, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 7425.
- [105] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, M. Latroche, MIL-96, a Porous Aluminum Trimesate 3D Structure Constructed from a Hexagonal Network of 18-Membered Rings and μ_3 -Oxo-Centered Trinuclear Units, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10223.
- [106] C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekkel, M. Haouas, F. Taulelle, Synthesis, Single-Crystal X-ray Microdiffraction, and NMR Characterizations of the Giant Pore Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 5695.
- [107] P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn, Synthesis and Characterization of an Amino Functionalized MIL-101(Al): Separation and Catalytic Properties, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 2565.
- [108] C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, C. Mellot-Draznieks, M. Burghammer, C. Riekkel, A microdiffraction set-up for nanoporous metal-organic-framework-type solids, *Nat. Mat.* **2007**, 6, 760.
- [109] T. Ahnfeldt, N. Guillou, D. Gunzelmann, I. Margiolaki, T. Loiseau, G. Férey, J. Senker, N. Stock, $[\text{Al}_4(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_4(\text{H}_2\text{N-bdc})_3] \cdot x \text{H}_2\text{O}$: A 12-Connected Porous Metal-Organic Framework with an Unprecedented Aluminum-Containing Brick, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5265.
- [110] F. Gándara, H. Furukawa, S. Lee, O. M. Yaghi, High Methane Storage Capacity in Aluminum Metal-Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5271.
- [111] M. Krüger, A. K. Inge, H. Reinsch, Y.-H. Li, M. Wahiduzzaman, C.-H. Lin, S.-L. Wang, G. Maurin, N. Stock, Polymorphous Al-MOFs Based on V-Shaped Linker Molecules: Synthesis, Properties, and in Situ Investigation of Their Crystallization, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 5851.
- [112] H. Reinsch, M. Feyand, T. Ahnfeldt, N. Stock, CAU-3: A new family of porous MOFs with a novel Al-based brick: $[\text{Al}_2(\text{OCH}_3)_4(\text{O}_2\text{C-X-CO}_2)]$ (X = aryl), *Dalton T.* **2012**, 41, 4164.
- [113] 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 et al., Water adsorption behaviour of CAU-10-H: A thorough investigation of its structure-property relationships, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 11859.

- [114] L. M. Aguirre-Díaz, F. Gándara, M. Iglesias, N. Snejko, E. Gutiérrez-Puebla, M. Á. Monge, Tunable Catalytic Activity of Solid Solution Metal–Organic Frameworks in One-Pot Multicomponent Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6132.
- [115] C. Volkringer, T. Loiseau, M. Haouas, F. Taulelle, D. Popov, M. Burghammer, C. Riekel, C. Zlotea, F. Cuevas, M. Latroche et al., Occurrence of Uncommon Infinite Chains Consisting of Edge-Sharing Octahedra in a Porous Metal Organic Framework-Type Aluminum Pyromellitate $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{C}_{10}\text{O}_8\text{H}_2]$ (MIL-120): Synthesis, Structure, and Gas Sorption Properties, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5783.
- [116] H. Reinsch, B. Marszałek, J. Wack, J. Senker, B. Gil, N. Stock, A new Al-MOF based on a unique column-shaped inorganic building unit exhibiting strongly hydrophilic sorption behaviour, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9486.
- [117] W. Seichter, H.-J. Mögel, P. Brand, D. Salah, Crystal Structure and Formation of the Aluminium Hydroxide Chloride $[\text{Al}_3(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_{15} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 795.
- [118] S. Waitschat, H. Reinsch, M. Arpacioğlu, N. Stock, Direct water-based synthesis and characterization of new Zr/Hf-MOFs with dodecanuclear clusters as IBUs, *CrystEngComm.* **2018**, *20*, 5108.
- [119] C. Volkringer, T. Loiseau, T. Devic, G. Férey, D. Popov, M. Burghammer, C. Riekel, A layered coordination polymer based on an azodibenzoate linker connected to aluminium (MIL-129), *CrystEngComm.* **2010**, *12*, 3225.
- [120] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, I. Margiolaki, D. Popov, M. Burghammer et al., Structural Transitions and Flexibility during Dehydration–Rehydration Process in the MOF-type Aluminum Pyromellitate $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{C}_{10}\text{O}_8\text{H}_2]$ (MIL-118), *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2927.
- [121] M. Krüger, R. Siegel, A. Dreischarf, H. Reinsch, J. Senker, N. Stock, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{TCPB})]$ – An Al-MOF based on a tetratopic linker molecule, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2015**, *216*, 27.
- [122] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, D. Popov, M. Burghammer, C. Riekel, Synthesis and structural characterization of metal–organic frameworks with the mellitate linker $\text{M}_2(\text{OH})_2[\text{C}_{12}\text{O}_{12}\text{H}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Al, Ga, In) MIL-116, *Solid State Sci.* **2013**, *26*, 38.
- [123] M. Krüger, H. Reinsch, A. K. Inge, N. Stock, Effect of partial linker fluorination and linker extension on structure and properties of the Al-MOF CAU-10, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2017**, *249*, 128.
- [124] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, E. Elkaim, N. Stock, High-Throughput Aided Synthesis of the Porous Metal–Organic Framework-Type Aluminum Pyromellitate, MIL-121, with Extra Carboxylic Acid Functionalization, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9852.
- [125] M. Krüger, M. Albat, A. K. Inge, N. Stock, Investigation of the effect of polar functional groups on the crystal structures of indium MOFs, *CrystEngComm.* **2017**, *19*, 4622.
- [126] S. M. Cohen, Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *112*, 970.
- [127] I. Senkovska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, New highly porous aluminium based metal-organic frameworks: $\text{Al}(\text{OH})(\text{ndc})$ (ndc =2,6-naphthalene dicarboxylate) and $\text{Al}(\text{OH})(\text{bpdc})$ (bpdc =4,4'-biphenyl dicarboxylate), *Micropor. Mesopor. Mat.* **2009**, *122*, 93.
- [128] T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new three-dimensional aluminum-organic

- framework MIL-69 with 2,6-naphthalenedicarboxylate (ndc), $\text{Al}(\text{OH})(\text{ndc})\cdot\text{H}_2\text{O}$, *CR. Chim.* **2005**, *8*, 765.
- [129] E. D. Bloch, D. Britt, C. Lee, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, H. Furukawa, J. R. Long, O. M. Yaghi, Metal Insertion in a Microporous Metal–Organic Framework Lined with 2,2'-Bipyridine, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14382.
- [130] S. Halis, N. Reimer, A. Klinkebiel, U. Lüning, N. Stock, Four new Al-based microporous metal-organic framework compounds with MIL-53-type structure containing functionalized extended linker molecules, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2015**, *216*, 13.
- [131] E. Alvarez, N. Guillou, C. Martineau, B. Bueken, B. Van de Voorde, C. Le Guillouzer, P. Fabry, F. Nouar, F. Taulelle, D. de Vos et al., The Structure of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework A520, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3735.
- [132] A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani, S. Horike, R. Matsuda, J. Chen, M. Takata, Y. Kubota, S. Kitagawa, Nanochannels of Two Distinct Cross-Sections in a Porous Al-Based Coordination Polymer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13664.
- [133] F. Niekel, M. Ackermann, P. Guerrier, A. Rothkirch, N. Stock, Aluminum-1,4-cyclohexanedicarboxylates: High-Throughput and Temperature-Dependent in Situ EDXRD Studies, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8699.
- [134] H. Reinsch, R. S. Pillai, R. Siegel, J. Senker, A. Lieb, G. Maurin, N. Stock, Structure and properties of Al-MIL-53-ADP, a breathing MOF based on the aliphatic linker molecule adipic acid, *Dalton T.* **2016**, *45*, 4179.
- [135] M. T. Wharmby, M. Snoyek, T. Rhauderwiek, K. Ritter, N. Stock, Group 13 Metal Carboxylates: Using Molecular Clusters As Hybrid Building Units in a MIL-53 Type Framework, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5310.
- [136] P. G. Yot, Z. Boudene, J. Macia, D. Granier, L. Vanduyfhuys, T. Verstraelen, V. van Speybroeck, T. Devic, C. Serre, G. Férey et al., Metal–organic frameworks as potential shock absorbers: The case of the highly flexible MIL-53(Al), *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9462.
- [137] H. Reinsch, J. Benecke, M. Etter, N. Heidenreich, N. Stock, Combined in- and ex situ studies of pyrazine adsorption into the aliphatic MOF Al-CAU-13: Structures, dynamics and correlations, *Dalton T.* **2017**, *46*, 1397.
- [138] K. Barthelet, J. Marrot, G. Férey, D. Riou, $\text{VIII}(\text{OH})\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\cdot(\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H})_x(\text{DMF})_y(\text{H}_2\text{O})_z$ (or MIL-68), a new vanadocarboxylate with a large pore hybrid topology: Reticular synthesis with infinite inorganic building blocks?, *Chem. Commun.* **2004**, *5*, 520.
- [139] M. Schubert, U. Muller, S. Marx, WO Pat. 2008/129051, **2008**.
- [140] S.-H. Lo, C.-H. Chien, Y.-L. Lai, C.-C. Yang, J. J. Lee, D. S. Raja, C.-H. Lin, A mesoporous aluminium metal–organic framework with 3 nm open pores, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 324.
- [141] A. Magnéli, A. I. Virtanen, J. Olsen, N. A. Sörensen, Studies on the Hexagonal Tungsten Bronzes of Potassium, Rubidium, and Cesium, *Acta Chem. Scand.* **1953**, *7*, 315.
- [142] A. S. Wills, A. Harrison, Structure and magnetism of hydronium jarosite, a model Kagomé antiferromagnet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 2161.
- [143] J. L. Schlenker, F. G. Dwyer, E. E. Jenkins, W. J. Rohrbaugh, G. T. Kokotailo, W. M. Meier, Crystal structure of a synthetic high silica zeolite—ZSM-39, *Nature* **1981**, *294*, 340.
- [144] A. C. Sudik, A. P. Côté, O. M. Yaghi, Metal-Organic Frameworks Based on Trigonal Prismatic Building Blocks and the New “acs” Topology, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2998.

- [145] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. Férey, Role of Solvent-Host Interactions That Lead to Very Large Swelling of Hybrid Frameworks, *Science* **2007**, *315*, 1828.
- [146] M. G. Goesten, E. Stavitski, J. Juan-Alcañiz, A. Martínez-Joaristi, A. V. Petukhov, F. Kapteijn, J. Gascon, Small-angle X-ray scattering documents the growth of metal-organic frameworks, *Catal. Today* **2013**, *205*, 120.
- [147] M. G. Goesten, F. Kapteijn, J. Gascon, Fascinating chemistry or frustrating unpredictability: Observations in crystal engineering of metal-organic frameworks, *CrystEngComm*. **2013**, *15*, 9249.
- [148] H. Reinsch, D. de Vos, N. Stock, Structure and Properties of $[Al_4(OH)_8(o-C_6H_4(CO_2)_2)_2] \cdot H_2O$, a Layered Aluminum Phthalate, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2785.
- [149] H. Reinsch, S. Waitschat, N. Stock, Mixed-linker MOFs with CAU-10 structure: Synthesis and gas sorption characteristics, *Dalton T.* **2013**, *42*, 4840.
- [150] S. Nandi, H. Reinsch, S. Banesh, N. Stock, V. Trivedi, S. Biswas, Rapid and highly sensitive detection of extracellular and intracellular H₂S by an azide-functionalized Al(III)-based metal-organic framework, *Dalton T.* **2017**, *46*, 12856.
- [151] B. Ferrer, M. Alvaro, H. G. Baldovi, H. Reinsch, N. Stock, Photophysical evidence of charge-transfer-complex pairs in mixed-linker 5-amino/5-nitroisophthalate CAU-10, *Chemphyschem.* **2014**, *15*, 924.
- [152] U. Betke, M. Klaus, J. G. Eggebrecht, M. Scheffler, A. Lieb, MOFs meet macropores: Dynamic direct crystallization of the microporous aluminum isophthalate CAU-10 on reticulated open-cellular alumina foams, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2018**, *265*, 43.
- [153] M. F. de Lange, C. P. Ottevanger, M. Wiegman, T. J. H. Vlught, J. Gascon, F. Kapteijn, Crystals for sustainability – structuring Al-based MOFs for the allocation of heat and cold, *CrystEngComm*. **2015**, *17*, 281.
- [154] M. F. de Lange, T. Zeng, T. J. H. Vlught, J. Gascon, F. Kapteijn, Manufacture of dense CAU-10-H coatings for application in adsorption driven heat pumps: Optimization and characterization, *CrystEngComm*. **2015**, *17*, 5911.
- [155] M. Wahiduzzaman, D. Lenzen, G. Maurin, N. Stock, M. T. Wharmby, Rietveld Refinement of MIL-160 and Its Structural Flexibility Upon H₂O and N₂ Adsorption, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 3626.
- [156] D. Fröhlich, S. K. Henninger, C. Janiak, Multicycle water vapour stability of microporous breathing MOF aluminium isophthalate CAU-10-H, *Dalton T.* **2014**, *43*, 15300.
- [157] D. Damasceno Borges, G. Maurin, D. S. Galvão, Design of Porous Metal-Organic Frameworks for Adsorption Driven Thermal Batteries, *MRS Adv.* **2017**, *2*, 519.
- [158] 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 et al., New Group 13 MIL-53 Derivates based on 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1600.
- [159] H. Reinsch, M. Krüger, J. Marrot, N. Stock, First Keto-Functionalized Microporous Al-Based Metal–Organic Framework: $[Al(OH)(O_2C-C_6H_4-CO-C_6H_4-CO_2)]$, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1854.
- [160] N. Reimer, H. Reinsch, A. K. Inge, N. Stock, New Al-MOFs Based on Sulfonyldibenzoate Ions: A Rare Example of Intralayer Porosity, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 492.

- [161] D. Feng, T.-F. Liu, J. Su, M. Bosch, Z. Wei, W. Wan, D. Yuan, Y.-P. Chen, X. Wang, K. Wang et al., Stable metal-organic frameworks containing single-molecule traps for enzyme encapsulation, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5979.
- [162] C.-S. Liu, C.-X. Sun, J.-Y. Tian, Z.-W. Wang, H.-F. Ji, Y.-P. Song, S. Zhang, Z.-H. Zhang, L.-H. He, M. Du, Highly stable aluminum-based metal-organic frameworks as biosensing platforms for assessment of food safety, *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *91*, 804.
- [163] A. Fateeva, P. A. Chater, C. P. Ireland, A. A. Tahir, Y. Z. Khimyak, P. V. Wiper, J. R. Darwent, M. J. Rosseinsky, A Water-Stable Porphyrin-Based Metal–Organic Framework Active for Visible-Light Photocatalysis, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, *51*, 7440.
- [164] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaïm, Syntheses and structures of the MOF-type series of metal 1,4,5,8,-naphthalenetetracarboxylates $M_2(OH)_2[C_{14}O_8H_4]$ (Al, Ga, In) with infinite trans-connected M–OH–M chains (MIL-122), *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 1507.
- [165] S. Yang, J. Sun, A. J. Ramirez-Cuesta, S. K. Callear, W. I. F. David, D. P. Anderson, R. Newby, A. J. Blake, J. E. Parker, C. C. Tang et al., Selectivity and direct visualization of carbon dioxide and sulfur dioxide in a decorated porous host, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 887 EP -
- [166] M. Sivak, Potential energy demand for cooling in the 50 largest metropolitan areas of the world: Implications for developing countries, *Energ. Policy* **2009**, *37*, 1382.
- [167] B. Dean, J. Dulac, T. Morgan, U. Remme, B. Motherway, *The Future of Cooling: Opportunities for energy- efficient air conditioning*, **2018**.
- [168] K.-H. Kim, Z.-H. Shon, H. T. Nguyen, E.-C. Jeon, A review of major chlorofluorocarbons and their halocarbon alternatives in the air, *Atmos. Environ.* **2011**, *45*, 1369.
- [169] U. N. E. P. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, **1987**.
- [170] M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries*, Springer-Verlag, New York, **2009**.
- [171] F. Díaz-González, A. Sumper, O. Gomis-Bellmunt, R. Villafáfila-Robles, A review of energy storage technologies for wind power applications, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2012**, *16*, 2154.
- [172] J. P. Deane, B. P. Ó. Gallachóir, E. J. McKeogh, Techno-economic review of existing and new pumped hydro energy storage plant, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2010**, *14*, 1293.
- [173] U. Herrmann, B. Kelly, H. Price, Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants, *Energy* **2004**, *29*, 883.
- [174] H. Ibrahim, A. Ilinca, J. Perron, Energy storage systems—Characteristics and comparisons, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2008**, *12*, 1221.
- [175] J. Xu, R. Z. Wang, Y. Li, A review of available technologies for seasonal thermal energy storage, *Sol. Energy* **2014**, *103*, 610.
- [176] G. Alva, Y. Lin, G. Fang, An overview of thermal energy storage systems, *Energy* **2018**, *144*, 341.
- [177] K. E. N'Tsoukpoe, H. Liu, N. Le Pierrès, L. Luo, A review on long-term sorption solar energy storage, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2009**, *13*, 2385.
- [178] P. D. Lund, M. B. Östman, A numerical model for seasonal storage of solar heat in the ground by vertical pipes, *Sol. Energy* **1985**, *34*, 351.
- [179] A. V. Novo, J. R. Bayon, D. Castro-Fresno, J. Rodriguez-Hernandez, Review of seasonal heat storage in large basins: Water tanks and gravel-water pits, *Appl. Energ.* **2010**, *87*, 390.

- [180] F. Agyenim, N. Hewitt, P. Eames, M. Smyth, A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS), *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2010**, *14*, 615.
- [181] M. K. Rathod, J. Banerjee, Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, *18*, 246.
- [182] N. Soares, J. J. Costa, A. R. Gaspar, P. Santos, Review of passive PCM latent heat thermal energy storage systems towards buildings' energy efficiency, *Energ. Buildings* **2013**, *59*, 82.
- [183] P. Pardo, A. Deydier, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rougé, M. Cabassud, P. Cognet, A review on high temperature thermochemical heat energy storage, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2014**, *32*, 591.
- [184] T. Yan, R. Z. Wang, T. X. Li, L. W. Wang, I. T. Fred, A review of promising candidate reactions for chemical heat storage, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, *43*, 13.
- [185] S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, C. Janiak, MOFs for Use in Adsorption Heat Pump Processes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *16*, 2625.
- [186] F. Meunier, Adsorption heat powered heat pumps, *Appl. Therm. Eng.* **2013**, *61*, 830.
- [187] E. Sebastian-Johannes, B. Max, F. Dominik, B. Hans-Jörg, H. S. Kai, Adsorbents for Dehumidification, Cooling, and Water Harvesting, *Chem.-Ing.-Tech.* **2017**, *89*, 1650.
- [188] S. M. T. Abtab, D. Alezi, P. M. Bhatt, A. Shkurenko, Y. Belmabkhout, H. Aggarwal, Ł. J. Weseliński, N. Alsadun, U. Samin, M. N. Hedhili et al., Reticular Chemistry in Action: A Hydrolytically Stable MOF Capturing Twice Its Weight in Adsorbed Water, *Chem* **2018**, *4*, 94.
- [189] R. G. AbdulHalim, P. M. Bhatt, Y. Belmabkhout, A. Shkurenko, K. Adil, L. J. Barbour, M. Eddaoudi, A Fine-Tuned Metal–Organic Framework for Autonomous Indoor Moisture Control, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10715.
- [190] H. Kim, S. Yang, S. R. Rao, S. Narayanan, E. A. Kapustin, H. Furukawa, A. S. Umans, O. M. Yaghi, E. N. Wang, Water harvesting from air with metal-organic frameworks powered by natural sunlight, *Science* **2017**.
- [191] F. Meunier, Comment on "Water harvesting from air with metal-organic frameworks powered by natural sunlight", *Science* **2017**, *358*.
- [192] R. E. Critoph, Y. Zhong, Review of trends in solid sorption refrigeration and heat pumping technology, *P. I. Mech. Eng. E-J. Pro.* **2005**, *219*, 285.
- [193] Y. I. Aristov, Challenging offers of material science for adsorption heat transformation: A review, *Appl. Therm. Eng.* **2013**, *50*, 1610.
- [194] S. K. Henninger, F. P. Schmidt, H.-M. Henning, Water adsorption characteristics of novel materials for heat transformation applications, *Appl. Therm. Eng.* **2010**, *30*, 1692.
- [195] J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, D. Farrusseng, Water adsorption in MOFs: Fundamentals and applications, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5594.
- [196] H. Kummer, F. Jeremias, A. Warlo, G. Földner, D. Fröhlich, C. Janiak, R. Gläser, S. K. Henninger, A Functional Full-Scale Heat Exchanger Coated with Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework for Adsorption Heat Transformation, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 8393.
- [197] P. Bendix, G. Földner, M. Möllers, H. Kummer, L. Schnabel, S. Henninger, H.-M. Henning, Optimization of power density and metal-to-adsorbent weight ratio in coated adsorbents for adsorptive heat transformation applications, *Appl. Therm. Eng.* **2017**, *124*, 83.

- [198] A. Freni, L. Bonaccorsi, L. Calabrese, A. Capri, A. Frazzica, A. Sapienza, SAPO-34 coated adsorbent heat exchanger for adsorption chillers, *Appl. Therm. Eng.* **2015**, 82, 1.
- [199] T. H. C. Yeo, I. A. W. Tan, M. O. Abdullah, Development of adsorption air-conditioning technology using modified activated carbon – A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2012**, 16, 3355.
- [200] N. C. Srivastava, I. W. Eames, A review of adsorbents and adsorbates in solid–vapour adsorption heat pump systems, *Appl. Therm. Eng.* **1998**, 18, 707.
- [201] S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, P. Schossig, H.-M. Henning, Novel Sorption Materials for Solar Heating and Cooling, *Energy. Proced.* **2012**, 30, 279.
- [202] L. W. Wang, R. Z. Wang, R. G. Oliveira, A review on adsorption working pairs for refrigeration, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2009**, 13, 518.
- [203] F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S. K. Henninger, Water and methanol adsorption on MOFs for cycling heat transformation processes, *New J. Chem.* **2014**, 38, 1846.
- [204] S.-J. Ernst, F. Jeremias, H.-J. Bart, S. K. Henninger, Methanol Adsorption on HKUST-1 Coatings Obtained by Thermal Gradient Deposition, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55, 13094.
- [205] P. B. Bendix, S. K. Henninger, H.-M. Henning, Temperature and Mechanical Stabilities and Changes in Porosity of Silicone Binder Based Zeolite Coatings, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55, 4942.
- [206] H. Kummer, G. Fuldner, S. Henninger, Versatile siloxane based adsorbent coatings for fast water adsorption processes in thermally driven chillers and heat pumps, *Appl. Therm. Eng.* **2015**, 85, 1.
- [207] S. K. Henninger, G. Munz, K.-F. Ratzsch, P. Schossig, Cycle stability of sorption materials and composites for the use in heat pumps and cooling machines, *Renew. Energ.* **2011**, 36, 3043.
- [208] K. Tan, N. Nijem, Y. Gao, S. Zuluaga, J. Li, T. Thonhauser, Y. J. Chabal, Water interactions in metal organic frameworks, *CrystEngComm.* **2015**, 17, 247.
- [209] J. B. DeCoste, G. W. Peterson, B. J. Schindler, K. L. Killops, M. A. Browe, J. J. Mahle, The effect of water adsorption on the structure of the carboxylate containing metal–organic frameworks Cu-BTC, Mg-MOF-74, and UiO-66, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 11922.
- [210] J. B. DeCoste, G. W. Peterson, H. Jasuja, T. G. Glover, Y.-g. Huang, K. S. Walton, Stability and degradation mechanisms of metal–organic frameworks containing the $Zr_6O_4(OH)_4$ secondary building unit, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 5642.
- [211] J. Bauer, T. Selvam, J. Ofili, E. Che, R. Herrmann, W. Schwieger in *Studies in Surface Science and Catalysis : From Zeolites to Porous MOF Materials - The 40th Anniversary of International Zeolite Conference* (Hrsg.: R. Xu, Z. Gao, J. Chen, W. Yan), Elsevier, **2007**, S. 837–844.
- [212] W. Wagner, A. Pruß, The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, 31, 387.
- [213] J. S. Chickos, W. E. Acree, Enthalpies of Vaporization of Organic and Organometallic Compounds, 1880–2002, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2003**, 32, 519.
- [214] D. M. Ruthven, *Principles of adsorption & adsorption processes*, Wiley, New York, **1984**.
- [215] L. Joss, M. Hefti, Z. Bjelobrk, M. Mazzotti, On the Potential of Phase-change Adsorbents for CO₂ Capture by Temperature Swing Adsorption, *Energy. Proced.* **2017**, 114, 2271.

- [216] B. Mu, K. S. Walton, Thermal Analysis and Heat Capacity Study of Metal–Organic Frameworks, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22748.
- [217] F. A. Kloutse, R. Zacharia, D. Cossement, R. Chahine, Specific heat capacities of MOF-5, Cu-BTC, Fe-BTC, MOF-177 and MIL-53 (Al) over wide temperature ranges: Measurements and application of empirical group contribution method, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2015**, *217*, 1.
- [218] U. Wittstadt, G. Földner, O. Andersen, R. Herrmann, F. Schmidt, A New Adsorbent Composite Material Based on Metal Fiber Technology and Its Application in Adsorption Heat Exchangers, *Energies* **2015**, *8*, 8431.
- [219] F. Fathieh, M. J. Kalmutzki, E. A. Kapustin, P. J. Waller, J. Yang, O. M. Yaghi, Practical water production from desert air, *Sci. Adv.* **2018**, *4*.
- [220] M. V. Solovyeva, L. G. Gordeeva, T. A. Krieger, Y. I. Aristov, MOF-801 as a promising material for adsorption cooling: Equilibrium and dynamics of water adsorption, *Energ. Convers. Manage.* **2018**, *174*, 356.
- [221] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369.
- [222] S. Cui, M. Qin, A. Marandi, V. Steggles, S. Wang, X. Feng, F. Nouar, C. Serre, Metal-Organic Frameworks as advanced moisture sorbents for energy-efficient high temperature cooling, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 15284.
- [223] S. Chaemchuen, X. Xiao, N. Klomkliang, M. S. Yubov, F. Verpoort, Tunable Metal–Organic Frameworks for Heat Transformation Applications, *Nanomaterials* **2018**, *8*, 661.
- [224] M. J. Kalmutzki, C. S. Diercks, O. M. Yaghi, Metal–Organic Frameworks for Water Harvesting from Air, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704304.
- [225] I. Johnson, W. T. Choate, Waste Heat Recovery: Technology and Opportunities in U.S. Industry, *BCS, Incorporated* **2008**.
- [226] Thekdi, A. (E3M Inc.), Nimbalkar, S. (ORNL), Industrial Waste Heat Recovery: Potential Applications, Available Technologies and Crosscutting R&D Opportunities, *Oak Ridge National Laboratory (ORNL)* **2014**, *ORNL/TM-2014/622*.
- [227] J. J. Bonilla, J. M. Blanco, L. López, J. M. Sala, Technological recovery potential of waste heat in the industry of the Basque Country, *Appl. Therm. Eng.* **1997**, *17*, 283.
- [228] K. C. A. Alam, B. B. Saha, A. Akisawa, Adsorption cooling driven by solar collector: A case study for Tokyo solar data, *Appl. Therm. Eng.* **2013**, *50*, 1603.
- [229] M. F. de Lange, J.-J. Gutierrez-Sevillano, S. Hamad, T. J. H. Vlugt, S. Calero, J. Gascon, F. Kapteijn, Understanding Adsorption of Highly Polar Vapors on Mesoporous MIL-100(Cr) and MIL-101(Cr): Experiments and Molecular Simulations, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7613.
- [230] J. Ehrenmann, S. K. Henninger, C. Janiak, Water Adsorption Characteristics of MIL-101 for Heat-Transformation Applications of MOFs, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 471.
- [231] Y.-K. Seo, J. W. Yoon, J. S. Lee, Y. K. Hwang, C.-H. Jun, J.-S. Chang, S. Wuttke, P. Bazin, A. Vimont, M. Daturi et al., Energy-efficient dehumidification over hierarchically porous metal-organic frameworks as advanced water adsorbents, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 806.
- [232] F. Jeremias, A. Khutia, S. K. Henninger, C. Janiak, MIL-100(Al, Fe) as water adsorbents for heat transformation purposes—a promising application, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10148.

- [233] F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S. K. Henninger, Advancement of sorption-based heat transformation by a metal coating of highly-stable, hydrophilic aluminium fumarate MOF, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 24073.
- [234] H. W. B. Teo, A. Chakraborty, S. Kayal, Formic acid modulated (fam) aluminium fumarate MOF for improved isotherms and kinetics with water adsorption: Cooling/heat pump applications, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2018**, *272*, 109.
- [235] N. Tannert, S.-J. Ernst, C. Jansen, H.-J. Bart, S. K. Henninger, C. Janiak, Evaluation of the highly stable metal–organic framework MIL-53(Al)-TDC (TDC = 2,5-thiophenedicarboxylate) as a new and promising adsorbent for heat transformation applications, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 17706.
- [236] M. H. Bagheri, S. N. Schiffres, Ideal Adsorption Isotherm Behavior for Cooling Applications, *Langmuir* **2018**, *34*, 1908.
- [237] F. Jeremias, V. Lozan, S. K. Henninger, C. Janiak, Programming MOFs for water sorption: Amino-functionalized MIL-125 and UiO-66 for heat transformation and heat storage applications, *Dalton T.* **2013**, *42*, 15967.
- [238] H. Jasuja, J. Zang, D. S. Sholl, K. S. Walton, Rational Tuning of Water Vapor and CO₂ Adsorption in Highly Stable Zr-Based MOFs, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23526.
- [239] G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen, K. S. Walton, Tuning the Adsorption Properties of UiO-66 via Ligand Functionalization, *Langmuir* **2012**, *28*, 15606.
- [240] P. M. Schoenecker, C. G. Carson, H. Jasuja, C. J. J. Flemming, K. S. Walton, Effect of Water Adsorption on Retention of Structure and Surface Area of Metal–Organic Frameworks, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 6513.
- [241] M. Kandiah, M. H. Nilson, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino, K. P. Lillerud, Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6632.
- [242] V. Bon, I. Senkovska, I. A. Baburin, S. Kaskel, Zr- and Hf-Based Metal–Organic Frameworks: Tracking Down the Polymorphism, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1231.
- [243] S. K. Henninger, F. P. Schmidt, H.-M. Henning, Characterisation and improvement of sorption materials with molecular modeling for the use in heat transformation applications, *Adsorption* **2011**, *17*, 833.
- [244] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10857.
- [245] S.-N. Kim, J. Kim, H.-Y. Kim, H.-Y. Cho, W.-S. Ahn, Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125, *Catal. Today* **2013**, *204*, 85.
- [246] A. J. Rieth, S. Yang, E. N. Wang, M. Dincă, Record Atmospheric Fresh Water Capture and Heat Transfer with a Material Operating at the Water Uptake Reversibility Limit, *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 668.
- [247] A. J. Rieth, Y. Tulchinsky, M. Dincă, High and Reversible Ammonia Uptake in Mesoporous Azolate Metal–Organic Frameworks with Open Mn, Co, and Ni Sites, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9401.
- [248] S. K. Henninger, H. A. Habib, C. Janiak, MOFs as Adsorbents for Low Temperature Heating and Cooling Applications, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2776.
- [249] S. Aguado, J. Canivet, D. Farrusseng, Facile shaping of an imidazolate-based MOF on ceramic beads for adsorption and catalytic applications, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7999.

- [250] J. Canivet, J. Bonnefoy, C. Daniel, A. Legrand, B. Coasne, D. Farrusseng, Structure–property relationships of water adsorption in metal–organic frameworks, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 3102.
- [251] K. Zhang, R. P. Lively, M. E. Dose, A. J. Brown, C. Zhang, J. Chung, S. Nair, W. J. Koros, R. R. Chance, Alcohol and water adsorption in zeolitic imidazolate frameworks, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3245.
- [252] W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O. M. Yaghi, Crystals as Molecules: Postsynthesis Covalent Functionalization of Zeolitic Imidazolate Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12626.
- [253] R. L. Yeh, T. K. Ghosh, A. L. Hines, Effects of regeneration conditions on the characteristics of water vapor adsorption on silica gel, *J. Chem. Eng. Data* **1992**, *37*, 259.
- [254] F. Stallmach, T. Splith, C. Chmelik, G. Földner, S. K. Henninger, P. T. Kolokathis, E. Pantatosaki, G. K. Papadopoulos, Wasseradsorption und -diffusion in SAPO-34 für die adsorptive Wärmetransformation, *Chem.-Ing.-Tech.* **2016**, *88*, 372.
- [255] A. Frazzica, G. Földner, A. Sapienza, A. Freni, L. Schnabel, Experimental and theoretical analysis of the kinetic performance of an adsorbent coating composition for use in adsorption chillers and heat pumps, *Appl. Therm. Eng.* **2014**, *73*, 1022.
- [256] J. Jänchen, H. Stach, Adsorption properties of porous materials for solar thermal energy storage and heat pump applications, *Enrgy. Proced.* **2012**, *30*, 289.
- [257] B. Dawoud, Water vapor adsorption kinetics on small and full scale zeolite coated adsorbers; A comparison, *Appl. Therm. Eng.* **2013**, *50*, 1645.
- [258] A. Simmen, L. B. McCusker, C. Baerlocher, W. M. Meier, The structure determination and rietveld refinement of the aluminophosphate AIPO₄-18, *Zeolites* **1991**, *11*, 654.
- [259] P. Bordat, J. Kirstein, P. Labéguerie, M. Merawa, R. Brown, Structure and Dynamics of AIPO₄-5 and Other Aluminophosphates: Classical Molecular Dynamics and ab initio Calculations, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10972.
- [260] Y. G. Bushuev, G. Sastre, J. V. de Julián-Ortiz, J. Gálvez, Water–Hydrophobic Zeolite Systems, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24916.
- [261] B. L. Newalkar, R. V. Jasra, V. Kamath, S.G.T. Bhat, Sorption of water in aluminophosphate molecular sieve AIPO₄-5, *Micropor. Mesopor. Mat.* **1998**, *20*, 129.
- [262] Pang Wenqin, Qiu Shilun, Kan Qiubin, Wu Zhiyun, Peng Shaoyi, Fan Guochuan, Tian Di in *Studies in Surface Science and Catalysis* (Hrsg.: P.A. Jacobs, R.A. van Santen), Elsevier, **1989**, S. 281–289.
- [263] Y.-D. Kim, K. Thu, K. C. Ng, Adsorption characteristics of water vapor on ferroaluminophosphate for desalination cycle, *Desalination* **2014**, *344*, 350.
- [264] H. Kakiuchi, S. Shimooka, M. Iwade, K. Oshima, M. Yamazaki, S. Terada, H. Watanabe, T. Takewaki, Novel Water Vapor Adsorbent FAM–Z01 and its Applicability to an Adsorption Heat Pump, *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU* **2005**, *31*, 361.
- [265] P. L. Llewellyn, F. Schueth, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. K. Unger, Water Sorption on Mesoporous Aluminosilicate MCM-41, *Langmuir* **1995**, *11*, 574.
- [266] F. B. Cortés, F. Chejne, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, A. F. Pérez-Cadenas, Water adsorption on zeolite 13X: Comparison of the two methods based on mass spectrometry and thermogravimetry, *Adsorption* **2010**, *16*, 141.
- [267] A. Ristić, F. Fischer, A. Hauer, N. Zabukovec Logar, Improved performance of binder-free zeolite Y for low-temperature sorption heat storage, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 11521.

- [268] U. Wittstadt, G. Földner, E. Laurenz, A. Warlo, A. Große, R. Herrmann, L. Schnabel, W. Mittelbach, A novel adsorption module with fiber heat exchangers: Performance analysis based on driving temperature differences, *Renew. Energ.* **2017**, *110*, 154.
- [269] Y. I. Aristov, A. Sapienza, D. S. Ovoshchnikov, A. Freni, G. Restuccia, Reallocation of adsorption and desorption times for optimisation of cooling cycles, *Int. J. Refrig.* **2012**, *35*, 525.