

## Graphene ähnliche und leitfähige 2D Metallorganische Gerüstverbindungen als Nanosensoren

B.Hoppe<sup>1\*</sup>, K. Hindricks<sup>1\*</sup>, C. Belke<sup>2\*</sup>, A. Gehl<sup>3\*</sup>, R. Haug<sup>2\*</sup>, S. Zimmermann<sup>3\*</sup>, P.Behrens<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Insitut für Anorganische Chemie, Callinstraße 9, 30167 Hannover, Germany

<sup>2</sup> Institut für Festkörperphysik, Appelstraße 2, 30167 Hannover, Germany

<sup>3</sup> Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Messtechnik, Appelstraße 9A, 30167 Hannover. Germany

\* Laboratorium für Nano- und Quantenengineering, Schneiderberg 39, 30167 Hannover, Germany

In den letzten Jahren haben sich die metallorganischen Gerüstverbindungen (engl.: metal-organic frameworks, MOFs) zu einem sehr großen Forschungsbereich entwickelt. Besonders die zum Teil extrem hohen spezifischen Oberflächen<sup>[1]</sup> in Kombination mit der Möglichkeit zur chemischen Modifizierbarkeit des gesamten Materials machen diese Materialklasse attraktiv für verschiedene Anwendungsgebiete, da die MOFs auf die gewünschte Fragestellung angepasst werden können. Trotz dieser Vielseitigkeit existieren nur extrem wenige MOFs, die eine wesentliche elektrische Leitfähigkeit und gleichzeitig ein zugängliches Porensystem aufweisen können. Eine neue Gruppe sog. Graphen ähnlicher MOFs mit einer hexagonalen Schichtstruktur vereint eben diese beiden Eigenschaften.<sup>[2, 3]</sup> Zusätzlich wird durch die Einlagerung von Gastmolekülen in das Porensystem die elektrische Leitfähigkeit verändert<sup>[4, 5]</sup>, weshalb diese Materialien für die Verwendung in schnellen und effektiven Sensoren getestet werden sollen.

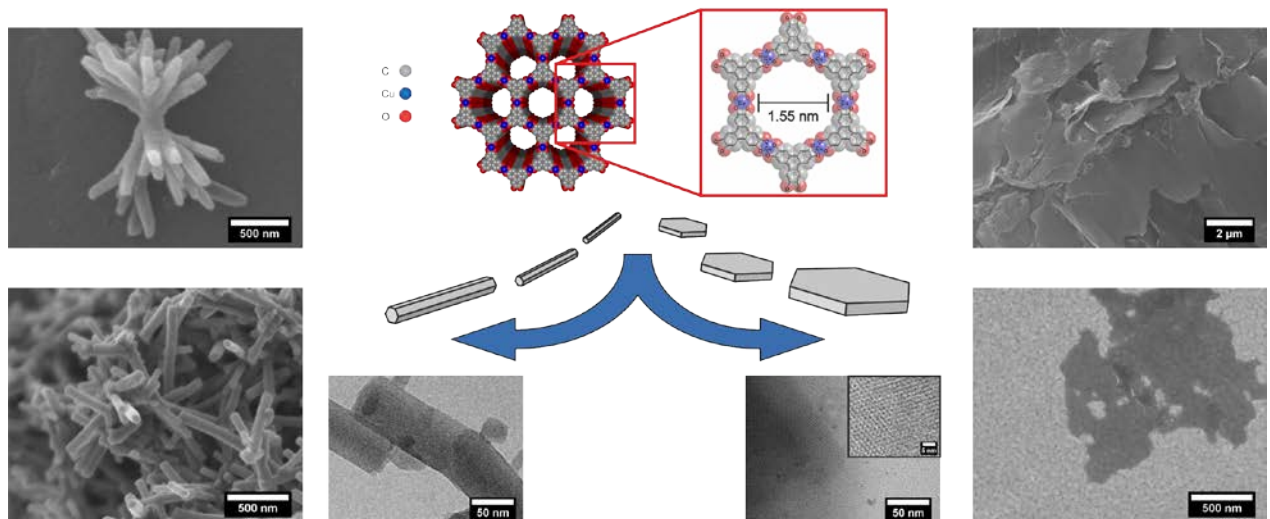


Fig.1: Modell der simulierten Struktur (oben Mitte) des Graphen analogen  $\text{Cu}_3\text{hhtp}_2$ -MOFs zusammen mit REM sowie TEM Bildern von Partikeln mit unterschiedlicher Morphologie.

Aus chemischer Sicht ist die Beeinflussung des Kristallwachstums und damit des Kristallhabitus von zentraler Bedeutung. Bei Betrachtung der Kristallstruktur dieser 2D Schicht-Materialien (Fig. 1) wird deutlich, dass durch diese Einflussnahme das Verhältnis von Porenvolumen zu Porenlänge beeinflusst werden kann. Stäbchenförmige Partikel, bei denen das Kristallwachstum entlang der Stapelung erfolgt, haben vergleichsweise lange eindimensionale Poren. Da die Diffusion von Gästen innerhalb dieser Poren langsamer sein sollte als außerhalb des Partikels, ist eine solche Partikelform für schnelle Sensorvorgänge weniger günstig. Durch das Wachstum entlang der MOF-Schichten ist es möglich, die Länge der Poren zu reduzieren. Bei gleichem Gesamtporenvolumen sollte ein solches Material eine wesentlich bessere Diffusionskinetik aufweisen, da kürzere und mehr Poren vorhanden sind. Durch den Ansatz der modulierten Synthese und Variation der Syntheseparameter sowie der Prozessführung ist es möglich zwischen diesen beiden prinzipiellen Wachstumsrichtungen zu unterscheiden.

Neben der Beeinflussung des Porensystems wird bei der Veränderung des Partikelwachstums auch die Ausdehnung des konjugierten  $\pi$ -Systems des Materials verändert. Analog zu Graphit<sup>[6]</sup> ist zu vermuten, dass die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Schichten besser ist als senkrecht dazu. Dementsprechend sind dünne Partikel mit einer großen Ausdehnung entlang der Schichten zusätzlich von Interesse, da diese eine bessere Leitung der Ladungsträger verspricht. Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie konnten eine Partikeldicke zwischen 7.5 und 10.4 nm bestimmt werden (Fig. 2). Um die zuvor genannte Hypothese zu verifizieren, ist die Kontaktierung einzelner Partikel mit entsprechenden Geometrien vorgesehen. Neben den Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der kristallographischen Orientierung sind aber auch die Art der Ladungsträger sowie der Mechanismus der Ladungsträgerleitung bisher nicht geklärt und zentraler Punkt aktueller Forschung.

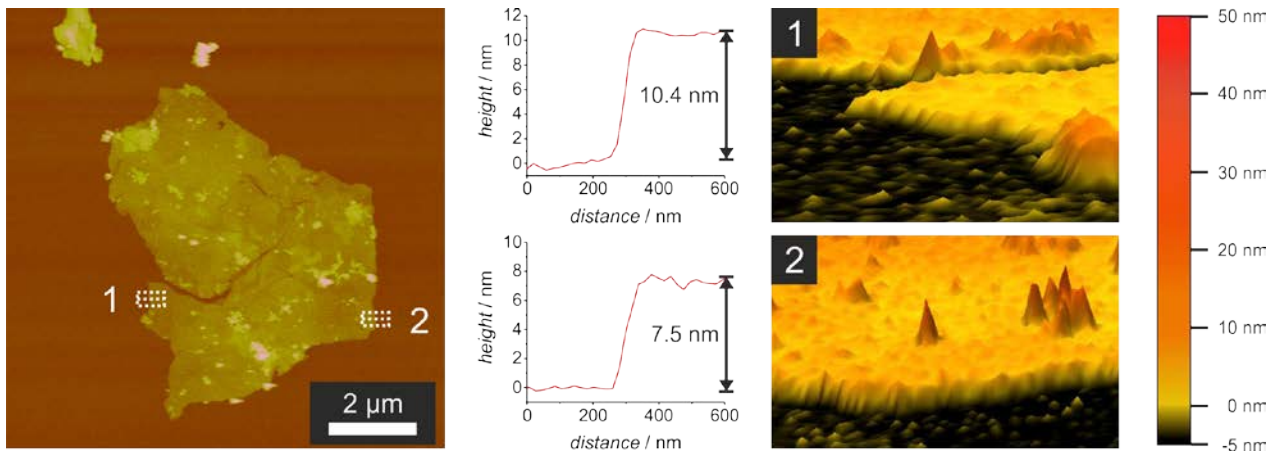


Fig.2: AFM Aufnahme eines einzelnen Partikels mit Höhenbestimmung.

Neben der Charakterisierung von Einzelpartikeln ist zusätzlich auch die Verwendung dieses Materials im Verbund als Beschichtung verschiedener Oberflächen von Interesse. Durch die Verwendung wasserbasierter Dispersionen hat sich die Sprühbeschichtung als sehr zuverlässige Methode etabliert. Die Verwendung automatisierter Sprühroboter ermöglicht zusätzlich eine großflächige Beschichtung bei gleichbleibender Qualität. Durch die Verwendung von Tensiden ist es außerdem möglich mit bis zu  $20 \text{ S cm}^{-1}$  sehr hohe spezifische Leitfähigkeiten für diese Materialklasse zu erhalten. Ebenso ermöglicht die Beschichtung von Polymerfolien einen Einsatz von MOFs im Bereich der flexiblen Elektronik (Fig. 3).

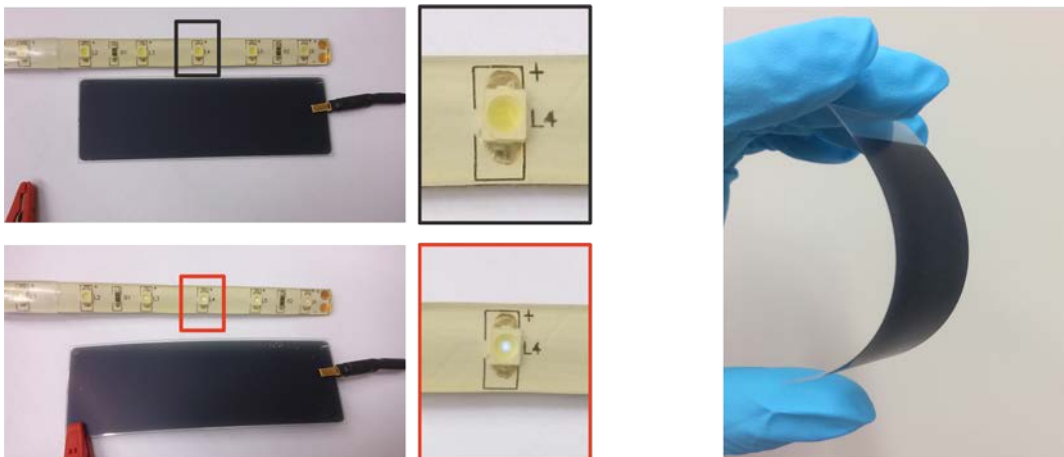


Fig.3: Mit  $\text{Cu}_3\text{hhtp}_2$  beschichtete flexible Polymerfolie verbunden mit einem LED-Streifen. Die Beschichtung sowie die Leitfähigkeit bleiben auch nach mehrmaligem Biegen der Folie stabil.

Vorversuche (Fig.4A) haben gezeigt, dass es möglich ist auf diese Weise sehr sensitive Oberflächen zu erhalten, die schnell auf Testgase wie Kohlenstoffdioxid sowie Methanol in einem Trägergasstrom reagieren. In diesem Teilprojekt ist vor allem von Interesse diese Materialien auf Interdigitalelektroden aufzubringen und quantitative Messungen mit verschiedenen Analytkonzentrationen durchzuführen (Fig. 4B), sodass diese Materialien in Sensoren eingesetzt werden können. Des Weiteren sollen in Zukunft die zuvor kontaktierten Einzelpartikel ebenso als Sensor getestet und eingesetzt werden, wodurch ein Einzelpartikel Nanosensor ermöglicht werden könnte.

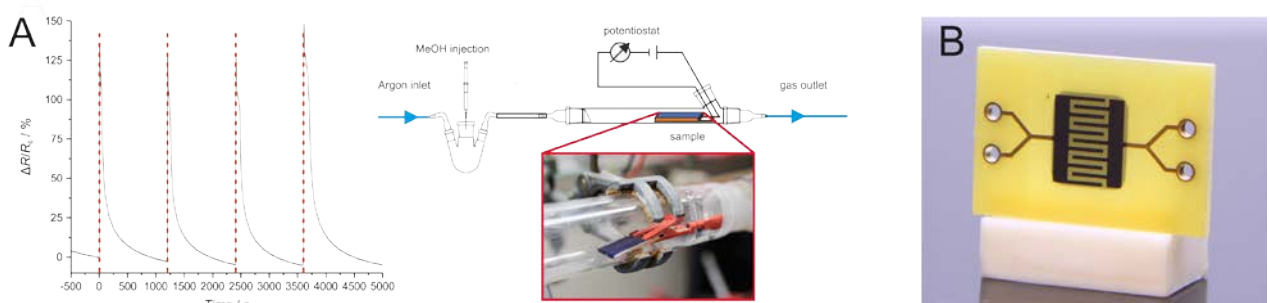


Fig.4: (A) Vorversuch zur Testung von beschichteten Glasträgern. Die rot markierten Zeiten repräsentieren die Injektionszeit von jeweils  $20 \mu\text{L}$  Methanol in den Gasstrom. (B) Beschichtete Interdigitalelektrode für quantitative Sensormessungen.

- [1] M. Farha, I. Eryazici, N. Jeong, B. Hauser, C. Wilmer, A. Sarjeant, R. Snurr, S. Nguyen, A. Yazaydin, J. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15016
- [2] M. Hmadeh, Z. Lu, Z. Liu, F. Gandara, H. Furukawa, S. Wan, V. Augustyn, R. Chang, L. Liao, F. Zhou, E. Perre, V. Ozolins, K. Suenaga, X. Duan, B. Dunn, Y. Yamamoto, O. Terasaki, O. Yaghi, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 3511
- [3] D. Sheberla, L. Sun, M. Blood-Forsythe, S. Er, C. Wade, C. Brozek, A. Aspuru-Guzik, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 8859
- [4] M. Campbell, D. Sheberla, S. Liu, T. Swager, M. Dinca, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4349
- [5] M. Campbell, S. Liu, T. Swager, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 13780
- [6] H. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing, and applications* **1993**