

Der vorliegende Beitrag wurde beim Deutschen Studienpreis 2023 mit dem 1. Preis in der Sektion Natur- und Technikwissenschaften ausgezeichnet. Er beruht auf der 2022 an der University of California, Berkeley eingereichten Dissertation „Atmospheric Water Harvesting with Metal–Organic Frameworks“ von Dr. Nikita Hanikel.

Wasserernte aus der Luft mit molekularen Schwämmen

Die globale Wasserkrise und ein möglicher Lösungsansatz

Etwa zwei Drittel der Weltbevölkerung machen jährliche Erfahrungen mit Wasserknappheit, welche vor allem Menschen in ariden und semiariden Regionen betrifft. Es wird geschätzt, dass der Anteil der Betroffenen in den nächsten Jahren ansteigen wird, was der wachsenden Weltbevölkerung, Erderwärmung und Verschmutzung des Grundwassers geschuldet ist. Dies wird die entsprechenden Bevölkerungsgruppen nicht nur enormem Stress aussetzen, sondern auch zur Einschränkung des Entwicklungsprozesses sowie zum Abfall der Lebens- und Gesundheitsstandards in den betroffenen Regionen führen. Zusätzlich kann Wasserknappheit zu politischen und militärischen Konflikten führen, was Wasser nicht nur zur Lebensnotwendigkeit, sondern auch zur strategischen Ressource für nationale Sicherheit macht.

Verbessertes Wassermanagement kann dabei Abhilfe schaffen, jedoch ist es auch notwendig, innovative Methoden zur Wasseraufbereitung und -gewinnung zu entwickeln, um die Wasserkrise effektiv zu bewältigen. In dieser Hinsicht ist die Extraktion der ubiquitären Luftfeuchtigkeit eine beachtliche Strategie, die zum dezentralisierten Wasserzugang verhelfen kann. Der Energieverbrauch sowie die zeitlichen und räumlichen Restriktionen dieser Methode können erheblich reduziert werden, wenn ein geeignetes Sorptionsmittel in diesen Vorgang eingebunden wird.^[1] Das designierte Sorbens sollte dabei in der Lage sein, Wasser aus trockener Luft aufzunehmen, welches dann nach mildem Aufwärmen (zum Beispiel durch Sonneneinstrahlung) die Feuchtigkeit als konzentrierten Wasserdampf abgibt, welcher danach wiederum relativ leicht kondensiert und für den menschlichen Gebrauch verwendet werden kann.

Während meiner Promotion habe ich daran geforscht, die Wasserkrise durch Entwicklung, Charakterisierung, und praktischen Einsatz von metallorganischen und kovalent organischen Gerüstverbindungen („metal–organic and covalent organic frameworks“, MOFs^[1–7] und COFs^[8–9]) zu adressieren. Das sind hochporöse, kristalline molekulare „Schwämme“, die in der Lage sind, beachtliche Mengen an

verschiedenen Gasen und Dämpfen (zum Beispiel Wasser) in ihre Nanometer großen Poren aufzunehmen und zu speichern. MOFs werden durch das Verlinken von Metallclustern und organische „Linker“-Molekülen hergestellt, während für die COF-Synthese ausschließlich organische Moleküle verwendet werden. Hierbei ist besonders hervorzuheben, dass eine schier unbegrenzte Auswahl an organischen und anorganischen Molekülen als Bildungsbausteine für diese Materialien eingesetzt werden kann, woraus eine enorme strukturelle und funktionale Design-Vielfalt resultiert. Dies wiederum erlaubt es, diese Gerüstverbindungen für Wassergewinnung aus der Luft zu optimieren, sodass sie eine höhere Effektivität und eine bessere Energiebilanz aufweisen, damit die gesammelte Wassermenge unter minimalem Energieverbrauch maximiert wird.

Folglich habe ich mich in meiner Doktorarbeit darauf fokussiert, die thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften von Wasser aufnehmenden MOFs auf molekularer Ebene zu analysieren. Mit den daraus gewonnenen detaillierten Einsichten konnte ich diese Materialien dann signifikant verbessern, was unter anderem zur Reduktion der Regenerationsenthalpie und -temperatur (benötigte Energie und Temperatur, um Wasserfreigabe aus dem Sorptionsmittel auszulösen) sowie Steigerung der Wasseraufnahme-Kapazität führte. Letztlich habe ich einen Prototyp zur Wassergewinnung aus der Luft konstruiert, der die vorteilhaften Wasseraufnahme-Eigenschaften von MOFs ausnutzt.

Evolution von Wasserstrukturen in MOFs

Bereits am Anfang meiner Doktorarbeit habe ich erkannt, dass ein möglichst komplettes Verständnis der Wasser-MOF-Interaktionen zur Einsicht führen wird, wie genau diese Gerüstverbindungen auf molekularer Ebene modifiziert werden müssen, um deren Fähigkeit zur Wassergewinnung zu steigern. Für diese Studie habe ich MOF-303 {[Al(OH)(PZDC)]}, wo $H_2PZDC = 1H\text{-}3,5\text{-Pyrazoldicarbonsäure}$, eine der besten Gerüstverbindungen für den Zweck der Wasseraufnahme aus der Luft, analysiert und das Verständnis des Wasseraufnahme-Prozesses durch dieses Material als Ziel gesetzt. Dazu habe ich mithilfe von Kristallstrukturanalyse mittels Synchrotronstrahlung eine Serie von strukturellen Schnappschüssen bei verschiedenen Wasserladungen ausgewertet, um somit den Wasseraufnahme-Mechanismus Molekül für Molekül zu entziffern.^[2] Die ersten Wassermoleküle bilden dabei Wasserstoffbrückenbindungen zu den Pyrazol-Gruppen der hydrophilen organischen Linker-Moleküle aus (Abbildung 1A). Danach bilden sich isolierte Wassercluster aus, welche mit steigender Wasseraufnahme wachsen. Darauf folgend werden diese Cluster durch Wasserstoffbrückenbindungen zu Ketten von Clustern verbrückt. Letztlich bildet

sich ein dreidimensionales Wasser-Netzwerk aus, was die Poren des MOFs vollständig ausfüllt.

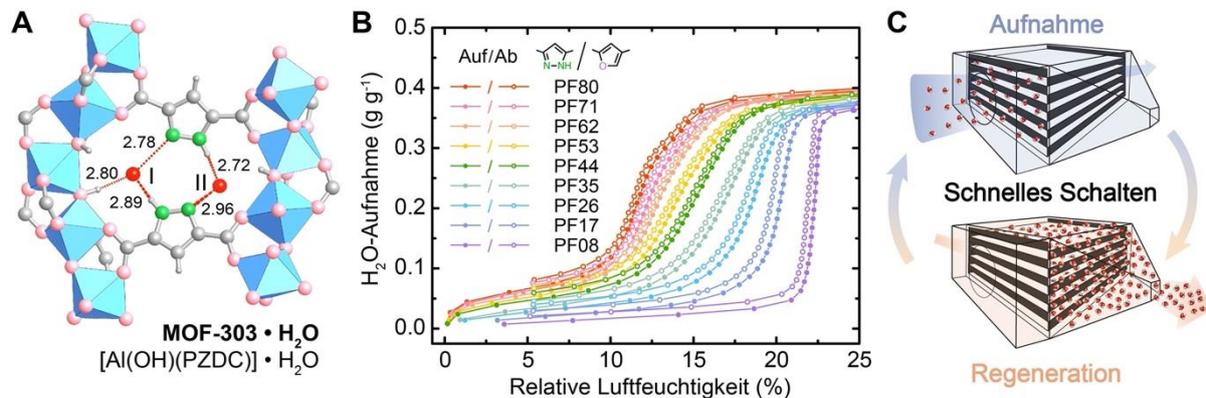


Abbildung 1: Visualisierung der wichtigsten Resultate der Doktorarbeit: (A) Ausschnitt der MOF-303-Struktur bei einer Wasserladung von zwei Wassermolekülen pro asymmetrische Einheit [Al(OH)(PZDC)]₂. Al, blauer Oktaeder; O in der Gerüstverbindung, pink; O in H₂O, rot; C und H, grau; N, grün. (B) Wasser-Sorptionsisothermen bei 25 °C der Serie von Verbindungen synthetisiert durch das Verwenden einer Mischung des Pyrazol- und Furan-Linkers. Die Nomenklatur PFnm gibt hierbei das verwendete molare Verhältnis (n/m) zwischen den Linkern an (n, Pyrazol; m, Furan). (C) Schematische Darstellung des schnell schaltenden Systems zur Wassergewinnung aus der Luft.

MOF-Modifikation für variable Wasseraufnahme-Eigenschaften

Gewappnet mit dem Wissen um den Wasseraufnahme-Prozess in MOF-303 und vor allem um die primäre Rolle der Pyrazol-Gruppen bei der Interaktion mit den Wassermolekülen, habe ich eine variable Methode zur Modifikation der MOF-Poren entwickelt, um somit Materialien mit optimalen Eigenschaften entwickeln zu können. Dazu habe ich eine Mischung aus dem hydrophilen Pyrazol-Linker und einem wesentlich hydrophoberen Furan-Linker (2,4-Furandicarbonsäure) bei der MOF-Synthese eingesetzt, wobei beide Moleküle in dasselbe kristalline Netz eingebaut wurden. Durch das Verwenden verschiedener Linker-Verhältnisse konnte ich mit dieser Methode die Wasseraufnahme-Eigenschaften exakt modifizieren, um somit die Materialien an die klimatischen Gegebenheiten anpassen zu können (Abbildung 1B). Dies führte zu einer erhöhten Wassergewinnungseffektivität sowie Absenkung der Regenerationsenthalpie und -temperatur ohne Einbuße der Wasseraufnahme-Kapazität und hydrolytischen Stabilität.^[2]

Um einen industriellen Einsatz dieser Technologie zu ermöglichen, wurde ein weiteres MOF-System unter Einsatz einer Mischung von Linker-Molekülen synthetisiert. In diesem Fall wurde statt des Furan-Linkers eine günstige, kommerziell erhältliche, hydrophobe Thiophen-Alternative (2,5-Thiophendicarbonsäure) verwendet. Dies ermöglichte ein noch breiteres Anpassungsspektrum der

Wasseraufnahme-Fähigkeiten dieser MOFs. Somit konnte die Regenerationstemperatur um bis zu 15 °C und die Regenerationsenthalpie-Barriere um bis zu 50% abgesenkt werden, was letztlich in erhebliche Energieeinsparungen beim Wasserproduktionsprozess resultieren wird.^[3] Zusätzlich haben wir eine neue Synthesemethode entwickelt, mit welcher diese MOFs mit wesentlich höherer Raum-Zeit-Ausbeute hergestellt werden können. Damit konnten mehrere Kilogramm dieser Materialien durch einen Reaktionsansatz synthetisiert werden, ohne dabei die Wasseraufnahme-Fähigkeiten dieser MOFs zu beeinträchtigen.^[3,4]

Erhöhte Wasseraufnahme-Kapazität durch Linker-Verlängerung

Während die zuvor beschriebene Strategie es erlaubt, Wasseraufnahme-Eigenschaften wie Regenerationsenthalpie und -temperatur optimieren zu können, bleibt die Wasseraufnahme-Kapazität der resultierenden Materialien unbeeinflusst. Dabei ist das Aufnahmevermögen des Sorptionsmittels sehr wichtig und in der Tat ausschlaggebend für die Wasserausbeute eines wassergenerierenden Systems. Um dies zu adressieren, bedienten wir uns wiederum des Verständnisses um die Interaktion der Pyrazol-Funktionalität mit den Wassermolekülen und dessen Relevanz für die vorteilhafte Eigenschaft von MOF-303, Wasser schon bei geringen Luftfeuchtigkeitswerten aus der Luft aufnehmen zu können. Dazu wurde der Pyrazol-Linker um eine Vinyl-Gruppe verlängert, was das Porenvolumen und somit auch die Wasseraufnahme-Kapazität um ungefähr 50% erhöhte, ohne dabei die primären Wasserinteraktionen der Gerüstverbindung, deren vorteilhafte Wasseraufnahme-Fähigkeiten und hydrolytische Stabilität zu kompromittieren.^[5]

Wassergewinnung durch schnelles Schalten zwischen Wasseraufnahme und Regeneration

Die bisherige Forschung an Sorptionsmitteln für Wassergewinnung aus der Luft war darauf fokussiert, die Produktivität des Sorbens für einen Wasseraufnahme-Regenerations-Zyklus pro Tag zu optimieren. Jedoch ist die mit dieser Strategie gesammelte Wassermenge inhärent begrenzt durch die Wasseraufnahme-Kapazität des Sorptionsmittels. Meine vorläufigen Experimente zeigten, dass MOF-303 für die Wasseraufnahme und -abgabe bei niedrigen Luftfeuchtigkeitswerten und milden Regenerationstemperaturen nur wenige Minuten benötigt. Zusätzlich hatte ich festgestellt, dass die dynamischen Wasseraufnahme-Fähigkeiten von MOF-303 im Vergleich zu anderen mikroporösen, kommerziell erhältlichen Sorptionsmitteln bei vergleichbaren Messbedingungen wesentlich vorteilhafter sind.

Motiviert durch diese Resultate, haben wir einen Prototyp für Wassergewinnung aus der Luft, welcher durch kontinuierliches schnelles Schalten zwischen Wasseraufnahme und Regeneration operiert wird, konstruiert (Abbildung 1C). Dieses System wies eine um eine Größenordnung höhere tägliche Wasserausbeute als zuvor publizierte Apparate auf. Zusätzlich haben wir unseren Prototyp in der Mojave-Wüste in Südkalifornien bei extremen Bedingungen (bis zu 27 °C und 10% relative Luftfeuchtigkeit) erfolgreich zum Einsatz gebracht, wo er bis zu einem Liter Wasser pro Tag generierte.^[6] Insgesamt hat diese Studie gezeigt, dass Synthese, Charakterisierung und Optimierung mit dem Fokus auf die dynamischen Wasseraufnahme-Eigenschaften von Sorptionsmitteln eine wichtige Strategie zur Sicherstellung der Wasserversorgung in ariden Regionen sein kann.

Fazit und Ausblick

In den letzten Jahren hat sich das Feld der MOF-basierten Wassergewinnung aus der Luft stark weiterentwickelt, und ich bin froh, dass meine Forschung dazu beigetragen hat. Vor allem die erfolgreiche Demonstration des schnell schaltenden Prototyps in der Mojave-Wüste und die Publikation der entsprechenden Resultate in *ACS Central Science* hat in den Medien Welle gemacht,^[6] da unsere Studie das enorme Potenzial dieser Technologie zur Adressierung der Wasserkrise aufzeigte.

Bereits einige Monate nach der Veröffentlichung unserer Resultate hat die *Defense Advanced Research Projects Agency* des *Department of Defense* ein Forschungsprogramm zur Entwicklung effizienter und produktiver Wasser generierender Systeme ausgeschrieben. In Zusammenarbeit mit General Electric und anderen akademischen Gruppen habe ich stellvertretend für meine Forschungsgruppe erfolgreich an der Bewerbung für die entsprechenden Forschungsgelder mitgewirkt. Diese Zusammenarbeit ist derzeit in vollem Gange mit dem Ziel, ein System zur Gewinnung von Hunderten Litern Wasser pro Tag zu konstruieren. Dabei ist unsere neue Methode zur Synthese von mehreren Kilogramm dieser Verbindungen in einem Reaktionsansatz, welche im *Journal of the American Chemical Society*^[3] und in *Nature Protocols*^[4] publiziert wurde, entscheidend. Des Weiteren hat mein Doktorvater bereits zwei Unternehmen (Water Harvesting Inc. und ATOCO Inc.) mit dem Ziel der Wassergewinnung aus der Luft gegründet, sodass ich zuversichtlich bin, dass diese Technologie bald schon kommerziell erhältlich sein wird.

Neben der praktischen Realisierung Wasser generierender Systeme ist das Verstehen der thermodynamischen und kinetischen Wasseraufnahme-Eigenschaften dieser Materialien sehr wichtig. Während die Studie des molekularen Wasseraufnahme-Prozesses ein großer wissenschaftlicher Erfolg war und in der

renommierten Fachzeitschrift *Science* erschienen ist^[2], gibt es eine Reihe weiterer interessanter Gerüstverbindungen, mit deren Mechanismus ich mich momentan auseinandersetze. Ich bin optimistisch, dass die daraus gewonnenen Erkenntnisse, wie schon im Falle von MOF-303^[2,3,5], zur Entwicklung neuer energetisch effizienter Wasser generierender MOFs genutzt werden können.

Außerdem versuche ich derzeit, ein breites Verständnis für die Wasserdiffusionsprozesse in diesen Materialien auszuarbeiten. Dazu kooperiere ich eng mit den Gruppen der theoretischen Chemiker Prof. Laura Gagliardi (University of Chicago), Prof. Joachim Sauer (Humboldt-Universität zu Berlin) und Prof. J. Ilja Siepmann (University of Minnesota), um eine theoretische Grundlage für die experimentell beobachtete Wassermobilität zu entwickeln. Zusätzlich arbeite ich mit der Gruppe des technischen Chemikers Prof. T. Grant Glover (University of South Alabama) zusammen, um die Relevanz der beobachteten Wasserdiffusionsprozesse für das gesamte Wasser generierende System zu entschlüsseln. Insgesamt hoffe ich, dass diese Studien mit dem Fokus auf die dynamischen Wasseraufnahme-Eigenschaften zu verbesserten MOFs und Wasser generierenden Systemen führen werden.

Wachsendes Interesse der wissenschaftlichen Gemeinschaft sowie des politischen und industriellen Sektors stimmt mich zuversichtlich, dass die Forschung an Wasser generierenden Sorptionsmitteln und Systemen in den nächsten Jahren weiter zunehmen wird. Während es realistischweise die Entwicklung einer Reihe von Strategien benötigen wird, um die Wasserkrise in Zeiten des Klimawandels und wachsender Weltbevölkerung lösen zu können, bin ich überzeugt, dass die Wassergewinnung aus der Luft einen entscheidenden Teil beitragen kann.

Literatur

- [1] **N. Hanikel**, M. S. Prévot, O. M. Yaghi, MOF Water Harvesters, *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15*, 348–355.
- [2] **N. Hanikel**, X. Pei, S. Chheda, H. Lyu, W. Jeong, J. Sauer, L. Gagliardi, O. M. Yaghi, Evolution of Water Structures in Metal-Organic Frameworks for Improved Atmospheric Water Harvesting, *Science* **2021**, *374*, 454–459.
- [3] Z. Zheng,[‡] **N. Hanikel**,[‡] H. Lyu, O. M. Yaghi, Broadly Tunable Atmospheric Water Harvesting in Multivariate Metal-Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22669–22675.
- [4] Z. Zheng, H. L. Nguyen, **N. Hanikel**, K. K.-Y. Li, Z. Zhou, T. Ma, O. M. Yaghi, High-Yield, Green, and Scalable Production Methods of MOF-303 for Water Harvesting from Desert Air, *Nat. Protoc.* **2023**, *18*, 136–156.
- [5] **N. Hanikel**,[‡] D. Kurandina,[‡] S. Chheda,[‡] Z. Zheng, Z. Rong, S. E. Neumann, J. Sauer, J. I. Siepmann, L. Gagliardi, O. M. Yaghi, MOF Linker Extension Strategy for Enhanced Atmospheric Water Harvesting, *ACS Cent. Sci.* **2023**, *9*, 551–557.
- [6] **N. Hanikel**,[‡] M. S. Prévot,[‡] F. Fathieh, E. A. Kapustin, H. Lyu, H. Wang, N. J. Diercks, T. G. Glover, O. M. Yaghi, Rapid Cycling and Exceptional Yield in a Metal-Organic Framework Water Harvester, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 1699–1706.
- [7] S. Chheda, W. Jeong, **N. Hanikel**, L. Gagliardi, J. I. Siepmann, Monte Carlo Simulations of Water Adsorption in Aluminum Oxide Rod-Based Metal–Organic Frameworks, *J. Phys. Chem C* **2023**, *127*, 7837–7851.
- [8] H. L. Nguyen,[‡] **N. Hanikel**,[‡] S. J. Lyle, C. Zhu, D. M. Proserpio, O. M. Yaghi, A Porous Covalent Organic Framework with Voided Square Grid Topology for Atmospheric Water Harvesting, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2218–2221.
- [9] H. L. Nguyen,[‡] C. Gropp,[‡] **N. Hanikel**, A. Möckel, A. Lund, O. M. Yaghi, Hydrazine-Hydrazide-Linked Covalent Organic Frameworks for Water Harvesting, *ACS Cent. Sci.* **2022**, *8*, 926–932.

[‡] gleicher Beitrag