

# Abschlussbericht zum Max-Buchner-Forschungsstipendium (2018/19)

## Mechanisch-schaltbare Koordinationsnetzwerke als Additive für Hochleistungsschmierstoffe

Jun.-Prof. Dr. Sebastian Henke, Fakultät für Chemie und Chemische Biologie,  
Technische Universität Dortmund

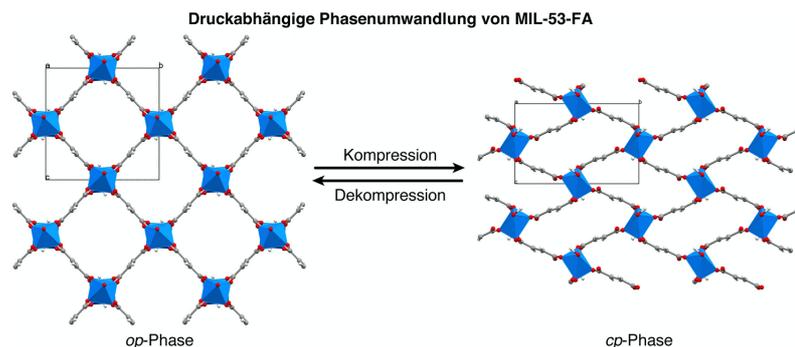
### 1. Motivation und Ziele

In den zentralen Bereichen Transport-, Verfahrens- und Energietechnik fließt etwa 25% des Energieverbrauchs nicht direkt in die gewünschte Wertschöpfung, sondern geht durch Reibung und Verschleiß verloren.<sup>[1]</sup> Es wird geschätzt, dass das Einsparpotential im Bereich der industriellen Anwendungen bei ca. 11% liegt.<sup>[2-3]</sup> Allerdings sind zum Erreichen dieses Ziels neuartige Materialien und verbesserte Schmierstoffe zwingend erforderlich.

In diesem Projekt sollten explorative Untersuchungen zur Vorbereitung eines Antrags bei der DFG durchgeführt werden. Es sollten Nanopartikel (NPs) aus mechanisch-schaltbaren metallorganischen Gerüstverbindungen<sup>[4-5]</sup> (Metal-Organic Frameworks, MOFs) als Schmierstoff-Additive eingesetzt und ihr Einfluss auf die Schmierstoffeigenschaften untersucht werden. Wir postulieren, dass die flexiblen MOF-NPs durch ihre einzigartigen mechanischen Eigenschaften die Leistung der Schmiermittel verbessern und damit den Werkstoffverschleiß reduzieren. Zur Überprüfung dieser Arbeitshypothese sollten zunächst MOF-NPs synthetisiert und charakterisiert werden, um anschließend in Referenzschmierölen suspendiert zu werden. Die so erhaltenen MOF-NP@Schmieröl-Suspensionen sollen dann mit rheologischen und tribologischen Methoden untersucht werden.

### 2. Konzept

Dieses Projekt basiert auf mechanisch-schaltbaren MOFs, welche eine flexible Gerüststruktur aufweisen.<sup>[6]</sup> Diese Gerüstverbindungen wandeln sich unter mechanischem Druck von einer offenen Phase (genannt *open pore, op*) in eine geschlossene Phase (genannt *closed pore, cp*) um.<sup>[7-9]</sup> Bei dieser Umwandlung nimmt das Volumen der MOF-Kristalle um bis zu 40% ab. Die Umwandlung ist reversibel und die MOF-Kristalle relaxieren bei mechanischer Entlastung von der *cp* Phase in die ursprüngliche *op* Phase.



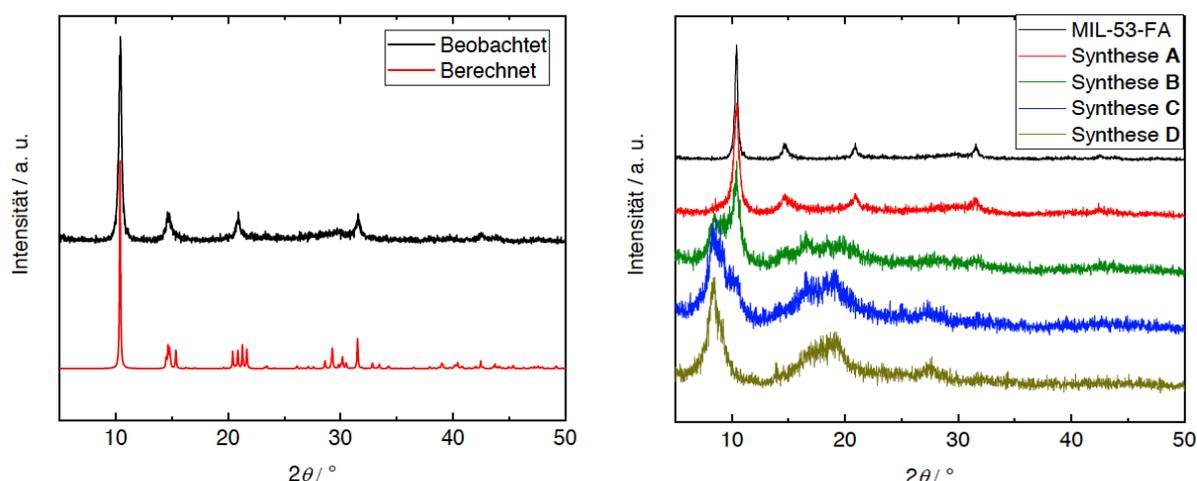
**Abb. 1.** Darstellung der druckinduzierten Phasenumwandlung von MIL-53-FA. Kristallstruktur der offenen (*op*) Phase aus Ref. 10 und berechnete Struktur der geschlossenen (*cp*) Phase (Simuliert mittels UFF). O-, C- und H-Atome sind in rot, grau und weiß dargestellt. Die Koordinationspolyeder der Al<sup>3+</sup>-Ionen sind in blau dargestellt.

Das Material MIL-53-FA<sup>[10]</sup> (chemisch Al(OH)(Fumarat); MIL = *Matériaux de l'Institut Lavoisier*, FA = *Fumaric Acid*) ist ein prototypischer MOF, der ein solches ungewöhnliches Strukturverhalten bei Druckbelastung zeigt (Abb. 1).<sup>[7]</sup> In eigenen Arbeiten konnten wir bereits zeigen, dass auch Imidazolat-basierte Systeme wie ZIF-4 (chemisch M(im)<sub>2</sub>; M<sup>2+</sup> = Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>; im<sup>-</sup> = Imidazolat; ZIF = *Zeolitic Imidazolate Framework*) ähnliche druckinduzierte *op-cp* Phasenumwandlungen mit großer Volumenkontraktion aufweisen.<sup>[9]</sup>

Die Arbeitshypothese dieses Projektes ist, dass NPs aus solchen mechanisch-schaltbaren MOFs als funktionale Schmierstoff-Additive wirken, in dem sie im tribologischen Kontakt durch ihre Phasenumwandlungen mechanische Energie aufnehmen, von der Werkstoffoberfläche weg transportieren und bei Entlastung wieder an das Schmiermedium abgeben. Die MOF-NPs sollen also einen Teil der in die Werkstoffoberfläche eingebrachten mechanischen Energie absorbieren und dissipieren. Dieser Effekt soll zur Verschleißreduktion beitragen und somit die Lebensdauer von Maschinen verlängern. Die in diesem Projekt durchgeführten Voruntersuchungen sollten ersten Hinweise darauf geben, ob Partikel aus solchen flexiblen MOF-Materialien auf Grundlage des oben beschriebenen Mechanismus eine aktive Rolle in Tribosystemen übernehmen und als funktionale „Nanodämpfer“ in Schmierstoffen Anwendung finden könnten.

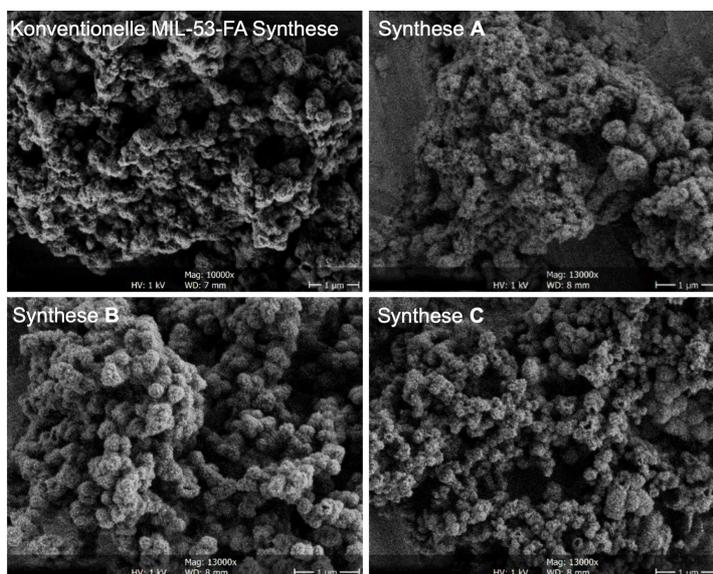
### 3. Ergebnisse und Diskussion

Der prototypische flexible MOF MIL-53-FA wurde für diese ersten Untersuchungen ausgewählt. Anhand einer literaturbekannten Fällungssynthese<sup>[10]</sup> wurde MIL-53-FA über die Reaktion einer wässrigen  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung mit einer basischen Fumarat-Lösung (6 eq. NaOH und 2 eq. Fumarsäure pro mol  $\text{Al}^{3+}$ ) bei 60 °C erhalten. Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigte den Erhalt der gewünschten MIL-53-FA Struktur (Abb. 2 links). Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigen, dass die MIL-53-FA-Partikel zu Aggregaten mit einer Größe von mehreren Mikrometern agglomerieren (Abb. 3). Vereinzelt ließen sich aber auch kleinere Aggregate beobachten. Die Aggregate scheinen aus sehr vielen Primärpartikeln mit einer Größe von nur etwa 20 bis 100 nm zu bestehen. Diese Primärpartikel sind stark ineinander verwachsen. Es wurde versucht die Agglomerate durch mehrstündige Ultraschall-Behandlung einer Suspension der MIL-53-FA-Partikel in Toluol aufzubrechen und zu verkleinern. Dies blieb jedoch ohne Erfolg.



**Abb. 2.** Links: Experimentelles Pulverdiffraktogramm des Produkts der konventionellen Synthese von MIL-53-FA im Vergleich zum Diffraktogramm, welches auf Basis der publizierten Röntgenstruktur berechnet wurde.<sup>[10]</sup> Rechts: Pulverdiffraktogramme der Reaktionsprodukte bei Einsatz steigender Konzentrationen eines Modulators (Benzoesäure) im Vergleich zum Diffraktogramm des Produkts aus der konventionellen Synthese ohne Modulator.

Im Folgenden wurde versucht die Partikelagglomeration von MIL-53-FA auf chemischem Wege durch den Einsatz eines sogenannten Modulators zu minimieren. Dazu wurden zusätzlich zur Fumarsäure variable Anteile Benzoesäure in die Reaktionsmischung gegeben (Tabelle 1). Die Benzoesäure soll auf der Oberfläche der MIL-53-FA-Kristallite an die  $\text{Al}^{3+}$  Zentren koordinieren, eine hydrophobe Oberfläche auf den Kristalliten ausbilden und somit das Wachstum der Primärpartikel beschränken und ihre Agglomeration verringern. Es wurden drei unterschiedliche Ansätze mit verschiedenen Konzentrationen des Modulators Benzoesäure durchgeführt (Synthesen A – C). Um eine nahezu vollständige Deprotonierung der Benzoesäure unter Reaktionsbedingungen sicherzustellen, wurde die Stoffmenge von NaOH jeweils im gleichen Maß erhöht. Zusätzlich wurde in einem Kontrolleexperiment  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  nur mit NaOH und Benzoesäure (ohne Fumarsäure) umgesetzt (Synthese D).



**Abb. 3.** REM-Aufnahmen der MOF-Partikel aus der konventionellen MIL-53-FA Synthese ohne Modulator im Vergleich zu Synthesen mit steigenden Anteilen des Modulators Benzoesäure (Synthesen A – C).

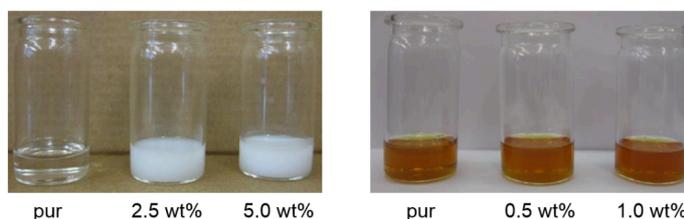
**Tabelle 1.** Stöchiometrische Zusammensetzungen der Syntheseansätze für MIL-53-FA (ohne Modulator, sowie Ansätze **A-C** mit Modulator Benzoesäure) sowie Syntheseansatz **D**, welcher nur Benzoesäure und keine Fumarsäure enthielt. Das Benzoat/Fumarat-Stoffmengenverhältnis im isolierten Feststoff wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

Syntheseansatz	konventionelle MIL-53-FA-Synthese	A	B	C	D
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	1 eq.	1 eq.	1 eq.	1 eq.	1 eq.
NaOH	6 eq.	7 eq.	8 eq.	10 eq.	6 eq.
Fumarsäure	2 eq.	2 eq.	2 eq.	2 eq.	–
Benzoessäure	–	1 eq.	2 eq.	4. eq	4 eq.
Stoffmengenverhältnis Benzoat/Fumarat im Feststoff	–	0.8 / 1.0	2.81 / 1.0	6.66 / 1.0	–

Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigten, dass der Zusatz von geringen Mengen Benzoesäure (1 eq. Benzoesäure auf 2 eq. Fumarsäure; Synthese **A**) weiterhin zur Kristallisation des MOFs MIL-53-FA führten, allerdings sind die Röntgenreflexe des erhaltenen Materials **A** deutlich breiter als die Reflexe des Materials aus der Synthese ohne Modulator – ein Hinweis auf eine Verringerung der Partikelgröße (Abb. 2 rechts). Außerdem wird eine erhöhte diffuse Hintergrundstreuung beobachtet, was auf die Bildung einer amorphen Verunreinigung in **A** schließen lässt. Eine weitere Erhöhung des Stoffmengenanteils des Modulators (Synthesen **B** und **C**) bestätigte diesen Trend und führte schließlich nur noch zur Ausbildung eines weitgehend amorphen Feststoffs.  $^1\text{H NMR}$  Spektroskopie zeigte, dass der Stoffmengenanteil des Benzoats im Feststoff bis zu dreifach höher war als in der Reaktionslösung (Tabelle 1). Folglich scheint das amorphe Produkt ein basisches Aluminiumbenzoat zu sein. REM-Aufnahmen der Produkte aus den Syntheseansätzen mit Modulator zeigten, dass der Anteil von undefinierten amorphen Feststoffpartikeln von **A** bis **C** zunimmt, während der Anteil der Partikel mit einer kristallinen Morphologie abnimmt (Abb. 3). Entgegen den Erwartungen konnte die starke Agglomeration der MOF-Primärpartikel durch Zugabe des Modulators nicht verringert werden. In zukünftigen Experimenten mit MIL-53-FA soll nun durch Wahl anderer Modulatoren mit einer tensidartigen Struktur (z.B. Ölsäure) das Problem der Partikelagglomeration gelöst werden.

Trotz ihrer starken Agglomeration wurden die auf konventionellem Wege (ohne Modulator) hergestellten MIL-53-FA-Partikel in einem Silikonöl und einem Mineralöl suspendiert, um dann ihren Einfluss auf die rheologischen und tribologischen Eigenschaften der Öle zu untersuchen. Dazu wurden Suspensionen mit Gewichtsanteilen zwischen 0.5 und 5.0 wt% MIL-53-FA hergestellt und für mehrere Stunden im Ultraschallbad homogenisiert. Es zeigte sich, dass die Suspensionen in Silikonöl (MIL-53-FA-Massenanteile 2.5 – 5.0 wt%) instabil waren und über einen Zeitraum von mehreren Stunden die Sedimentation der MIL-53-FA Partikel eintrat. Geringere Massenanteile (0.5 – 1.0 wt%) in Mineralölen führten allerdings zur Ausbildung homogener Suspensionen, welche auch nach mehreren Tagen keine Sedimentation zeigten. Untersuchungen mit einem Scherrheometer demonstrieren, dass alle MIL-53-FA@Schmieröl-Suspensionen bis zu einem Massenanteil von 2.5 wt% rein viskoses Verhalten zeigen (Speichermodul = 0), aber eine Erhöhung der Viskosität um bis zu 50%. Bei MIL-53-FA-Massenanteilen von 5 wt% wird ein viskoelastisches Verhalten (Speichermodul > 0) und eine starke Erhöhung der Viskosität um bis zu 250% beobachtet.

In Kooperation mit Partnern von der Universität Duisburg-Essen (Institut für Technologien der Metalle, Dr.-Ing. Stefanie Hanke) und der Ruhr-Universität Bochum (Lehrstuhl für Industrie- und Fahrzeugantriebstechnik, Prof. Dr.-Ing. Peter Tenberge) wurden erste Voruntersuchungen zum tribologischen Verhalten der MIL-53-FA@Schmieröl-Suspensionen durchgeführt. In Übereinstimmung mit den rheologischen Untersuchungen zeigten Gleitverschleiß-Experimente mit den Silikonöl-Suspensionen auf einem „Ball-on-Flat“-Tribometer einen signifikanten Anstieg des Reibungskoeffizienten und der Schmiermittel-Viskosität mit der Massenkonzentration an MIL-53-FA-



**Abb. 4.** Fotografien der MIL-53-FA@Schmieröl-Suspensionen in einem Silikonöl (links) und einem Mineralöl (rechts).

Partikeln. Der Verschleiß nahm mit Zugabe der MOF-Partikel zunächst etwas zu, sank jedoch bei einem Gehalt von 5,0 wt% wieder deutlich ab. Versuche auf einer Zahnrad-Verspannungs-Prüfmaschine mit den Mineralöl-Suspensionen zeigten, dass die MOF-Partikel einen positiven Einfluss auf die sogenannte Graufleckenbildung auf den Zahnradflanken haben. Die Graufleckigkeit wurde durch den Einsatz von MIL-53-FA-Partikeladditiven von 30% auf 2% reduziert. Des Weiteren wurde die Zahnradoberfläche durch das MOF-Additiv an den stark belasteten Zahnfüßen eingeglättet, was zu einer Entlastung der im Betrieb hochbelasteten Flankenteile des Zahnrad führte. Im Gegensatz dazu zeigten sich in Referenztests mit dem reinen Mineralöl neben der stark erhöhten Graufleckigkeit auch Schädigungen in Form von vielen mikroskopisch kleinen Ausbrüchen auf den Zahnflanken.

Diese ersten Untersuchungen mit MOF-Partikel-additivierten Schmierölen sind vielversprechend, verlangen aber nach weiteren Untersuchungen, um eine Aussage über die möglichen positiven, aber auch negativen Auswirkungen der MOF-Partikel auf die tribologische Wirkung von Schmierölen zu erlauben.

#### 4. Fazit

Die im Rahmen dieses Projekts erarbeiteten Ergebnisse zeigen, dass Partikel von flexiblen MOFs interessant für Anwendungen als Schmiermittel-Additive sein können. Erste Tests mit einem einfachen Tribometer und einer Zahnrad-Verspannungsprüfmaschine zeigten ein komplexes Verhalten der MOF-Partikel im tribologischen Kontakt. So konnte in Tribometer-Untersuchungen der Werkstoffverschleiß durch MOF-Partikel-Zugabe zunächst nicht merklich reduziert werden. In Zahnrad-Versuchen zeigte sich aber ein positiver Einfluss der Partikel auf die tribologisch stark belasteten Zahnradflanken. Bevor nun weitere systematische Studien zu MOF-Partikel-Additiven mit Tribometern durchgeführt werden können, muss zunächst das Problem der Partikelagglomeration und Partikelverwachsung gelöst werden. Voruntersuchungen mit Imidazolat-basierten MOFs (ZIFs, siehe oben) zeigen, dass die Herstellung von monodispersen Nanopartikeln im Größenbereich von 20 bis 50 nm bei diesen Systemen deutlich einfacher ist, als bei den Carboxylat-basierten Systemen (wie MIL-53-FA). In Folgeprojekten wollen wir nun auf die Ergebnisse dieser ersten Tests aufbauen und durch weitere Untersuchungen, im Besonderen mit Imidazolat-basierten MOFs, die Wirkmechanismen der MOF-Partikel im tribologischen Kontakt aufklären.

#### 5. Literatur

- [1] O. Pinkus, D. F. Wilcock, *Strategy for energy conservation through tribology*, The American Society of Mechanical Engineers, New York, NY, **1977**.
- [2] K. Holmberg, A. Erdemir, *FME Trans.* **2015**, *43*, 181-185.
- [3] K. Holmberg, P. Andersson, A. Erdemir, *Tribology International* **2012**, *47*, 221-234.
- [4] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 1230444.
- [5] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375.
- [6] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6062-6096.
- [7] P. G. Yot, L. Vanduyfhuys, E. Alvarez, J. Rodriguez, J.-P. Itié, P. Fabry, N. Guillou, T. Devic, I. Beurroies, P. L. Llewellyn et al., *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 446-450.
- [8] P. Ramaswamy, J. Wieme, E. Alvarez, L. Vanduyfhuys, J.-P. Itié, P. Fabry, V. van Speybroeck, C. Serre, P. G. Yot, G. Maurin, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 11047-11054.
- [9] S. Henke, M. T. Wharmby, G. Kieslich, I. Hante, A. Schneemann, Y. Wu, D. Daisenberger, A. K. Cheetham, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1654-1660.
- [10] 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., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3664-3668.