

Kovalente postsynthetische Funktionalisierung einer ZIF-90-MOF-Membran zur Erhöhung ihrer Wasserstoffselektivität**

Aisheng Huang* und Jürgen Caro*

Metall-organische Gerüststrukturen (MOFs) werden gegenwärtig für Anwendungen in der Gasspeicherung, der Katalyse, als gröbenselektive Adsorbentien und als Wirkstofftransportsysteme intensiv untersucht.^[1–5] Neben der Verwendung von MOFs in Pulverform besteht auch ein großes Interesse an dünnen, trägerfixierten MOF-Schichten, die für Anwendungen als Trennmembranen, Sensoren, Funktions- und Schutzschichten aussichtsreich sind.^[6–12] Unter den bekannten MOF-Strukturen zeichnen sich die ZIFs (zeolithische Imidazolatgerüste), die aus Übergangsmetallionen (Zn^{2+} , Co^{2+}) und Imidazolat-Anionen als Linker bestehen,^[13–15] durch eine permanente Porosität, interessante Porenweiten im molekularen Bereich und außergewöhnliche thermische und hydrothermale Stabilität aus. Damit sind ZIF-Strukturen geeignete Kandidaten für die Entwicklung von Molekularsiebmembranen. Einige der in jüngster Zeit vorgestellten ZIF-Membranen zeigen tatsächlich ein über den Knudsen-Mechanismus^[***] hinausgehendes molekulares Trennverhalten.^[16–21] Bis allerdings erste industrietaugliche ZIF-Molekularsiebmembranen verfügbar sein werden, ist mit langen Entwicklungszeiträumen zu rechnen, und es bedarf insbesondere weiterer Anstrengungen der Synthesechemie.^[22] Die üblicherweise eingesetzten Linker der MOF-Struktur können keine kovalenten Bindungen mit den stets vorhandenen Oberflächen-OH-Gruppen der keramischen Träger bilden, was die heterogene Keimbildung an der Keramikoberfläche und die spätere Haftung der aufkristallisierten MOF-Schicht auf dem Träger erleichtern würde.^[23] Die MOF-Schicht ist wie im Fall der Zeolithmembranen polykristallin, und interkristalline Korngrenzen sowie andere Mikrodefekte bewirken einen nichtselektiven Stofftransport, wodurch die Membranselektivität sinkt.^[24] Daher wird oft versucht, durch

Methoden der chemischen Dampfabscheidung (CVD) den nichtselektiven Transport durch diese Mikrodefekte zu minimieren.^[25–27] Verschiedene Techniken für eine postsynthetische Modifizierung von MOFs sind entwickelt worden, um deren anwendungstechnische Eigenschaften zu justieren.^[28–33] Hier beschreiben wir eine postsynthetische Funktionalisierung zur Erhöhung der Selektivität einer ZIF-90-Membran.

Die Herstellung einer ZIF-90-Membran wurde kürzlich beschrieben.^[34] Hierbei bildete zunächst 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) mit den OH-Gruppen der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkeramik Siloxanbindungen unter Freisetzung von Ethanol, und die Aldehydgruppe des ZIF-Linkers reagierte mit der Aminogruppe von APTES in einer Iminkondensation.^[34] Die ZIF-90-Membran war thermisch und hydrothermal bis etwa 200°C stabil und zeigte bei Permeation eines H_2/CH_4 -Gemischs einen Trennfaktor von etwa 15. Für das Gemisch H_2/CO_2 wurde nur eine Selektivität von 7.2 gefunden, da nicht nur H_2 (kritischer Moleküldurchmesser^[*] 0.29 nm), sondern auch das relativ schlanke CO_2 (0.33 nm) die ZIF-90-Poren (0.35 nm Porendurchmesser) gut passieren kann. Eine Trennung von H_2 und CO_2 wäre aber interessant, z. B. für die Wasserstoffherzeugung durch Dampfreformierung von Methan (Wassergasreaktion).^[35]

Yaghi und Mitarbeiter beschrieben eine Modifizierung der ZIF-90-Struktur durch Iminkondensation der Aldehydgruppe des Linkermoleküls mit der Aminogruppe eines Modifikators.^[36] Aufbauend auf diesem Konzept (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S1)^[37–39] haben wir nun eine ZIF-90-Membran durch Reaktion mit Ethanolamin postsynthetisch funktionalisiert und dadurch die H_2/CO_2 -Selektivität erhöht (Abbildung 1). Zwei Effekte waren zu erwarten: 1) Durch die Iminfunktionalisierung sollte eine allgemeine Porenverengung entstehen und dadurch eine Selektivitätserhöhung eintreten.^[36] 2) Durch den Einbau von Ethanolamin in die oben genannten mikroskopischen Defekte der Membran (Haarrisse, Korngrenzen, Pinholes usw.) sollte der nichtselektive Stofftransport durch diese Defekte verringert und dadurch ebenfalls die Selektivität erhöht werden.

Die ZIF-90-Membran wurde durch solvothermale Umsetzung von Zn^{2+} -Ionen mit Imidazolat-2-carboxyaldehyd (ICA) in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) synthetisiert.^[34] Die so präparierte Membran ist ca. 20 μm dick und besteht aus 5–10 μm großen, gut miteinander verwachsenen ZIF-90-Kristallen. Anschließend wurde die Membran mit einer Lösung

[*] Dr. A. Huang, Prof. Dr. J. Caro
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Leibniz-Universität Hannover
Callinstraße 3A, 30167 Hannover (Deutschland)
Fax: (+49) 511-7621-9121
E-Mail: aisheng.huang@pci.uni-hannover.de
caro@pci.uni-hannover.de

[**] Wir danken der DFG für die finanzielle Förderung im Rahmen des Forschungsprojekts „International Research Group: Diffusion in Zeolites“ (Ca147/11-3) und des Schwerpunktprogramms 1362 „Porous Metal–Organic Frameworks“ (Ca147/15-1) sowie A. Feldhoff für Hilfe bei der Elektronenmikroskopie.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201007861> zu finden.

[***] An Defektstellen wie Korngrenzen, Pinholes und Haarrissen erfolgt der Stofftransport nicht nach dem Molekularsiebprinzip, sondern nichtselektiv nach dem Knudsen-Mechanismus. Der Trennfaktor ist die Wurzel aus dem Verhältnis der Molekülmassen.

[*] Der kritische Moleküldurchmesser wird unter Berücksichtigung der Molekülgeometrie aus den Van-der-Waals-Radien berechnet und ist der kleinste Durchmesser eines Rings, der über das Molekül gezogen werden kann.

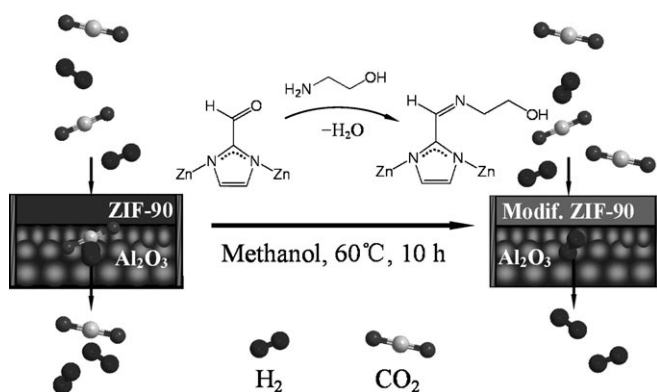


Abbildung 1. Kovalente postsynthetische Funktionalisierung einer ZIF-90-Membran durch Iminkondensation mit Ethanolamin zur Erhöhung der Trennselektivität für H_2/CO_2 .

von 1.76 mol L^{-1} Ethanolamin in Methanol 10 h bei 60°C behandelt (Abbildung S2).^[36] Röntgenbeugungsmessungen (XRD) bestätigten, dass die Kristallinität der ZIF-90-Schicht durch die nachträgliche Behandlung mit Ethanolamin uneinträchtigt blieb (Abbildung S3).^[34] Die hohe chemische und thermische Stabilität der ZIF-90-Struktur erlaubt somit eine kovalente Gittermodifizierung unter relativ harschen Reaktionsbedingungen. Dies folgt auch aus Untersuchungen zur Reduktion der Aldehydgruppe zum Alkohol mit NaBH_4 in Methanol.^[36]

Vor der Gaspermeation wurde die Imin-funktionalisierte ZIF-90-Membran in situ bei 225°C in einer Wicke-Kallenbach-Permeationsapparatur aktiviert (Abbildung S4). Auf die Feed-Seite der Membran wurde das äquimolare H_2/CO_2 -Gemisch bei 1 bar aufgegeben, die Permeatseite wurde mit N_2 von 1 bar gespült. Abbildung 2 zeigt, wie die H_2 - und CO_2 -Permeanzen mit der Temperatur in dem Maße ansteigen, wie das Lösungsmittel Methanol aus den Poren der ZIF-90-Membran desorbiert wird. Es zeigt sich, dass mit Temperaturerhöhung auf 225°C durch das Zusammenwirken von Gemischadsorption und Gemischdiffusion die Permeanz von H_2 viel stärker ansteigt als die von CO_2 . Als hilfreich erwies

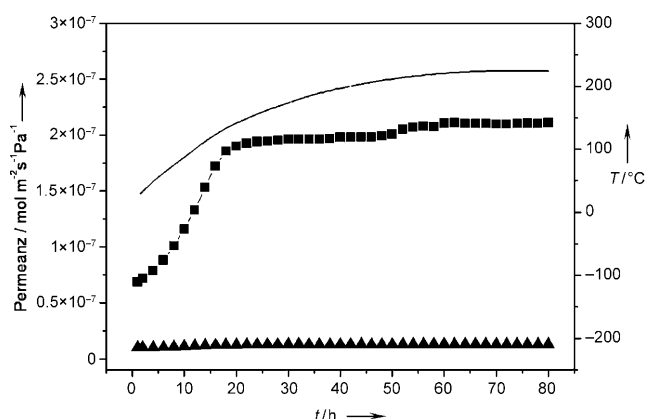


Abbildung 2. H_2 - und CO_2 -Permeanzen einer äquimolaren H_2/CO_2 -Gas Mischung während der In-situ-Aktivierung der trägerfixierten ZIF-90-Membran durch Temperaturerhöhung in der Wicke-Kallenbach-Zelle. ■: H_2 -Permeanz, ▲: CO_2 -Permeanz, —: Temperatur.

sich, dass in der postsynthetischen Iminfunktionalisierung das ursprüngliche Lösungsmittel DMF durch Methanol ersetzt wurde, da das flüchtigere Methanol leichter aus den ZIF-90-Poren desorbiert (DMF hat einen größeren kritischen Moleküldurchmesser).^[34] Die Membranaktivierung ist bei 225°C nach 20 h abgeschlossen: Die H_2 -Permeanz bleibt konstant und beträgt $2.2 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ mit einem H_2/CO_2 -Trennfaktor von 16.4.

Die Permeanzen der Einzelstoffe H_2 , CO_2 , N_2 und CH_4 wurden mit einem einfachen Seifenblasendetektor gemessen, während die Permeanzen der äquimolaren Gasgemische von H_2 mit CO_2 , N_2 und CH_4 nach der Wicke-Kallenbach-Technik gaschromatographisch ermittelt wurden. Die Einzelstoff- und Gemischpermeanzen sowie die Gemischtrennfaktoren sind in Tabelle S1 dargestellt. Abbildung 3 zeigt die Permeanzen der

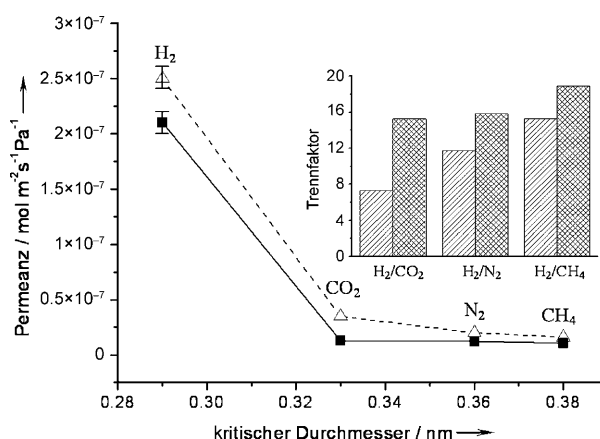


Abbildung 3. Einzelgaspermeanzen der ZIF-90-Membran bei 200°C vor (Δ) und nach (\blacksquare) der Iminfunktionalisierung (gemessen mit dem Seifenblasenzähler) als Funktion des kritischen Durchmessers der Gasmoleküle. Der Einschub zeigt die Trennfaktoren von H_2 im äquimolaren Gemisch mit CO_2 , N_2 und CH_4 (gemessen nach Wicke und Kallenbach mit gaschromatographischer Analyse) ebenfalls vor (gestrichelte Balken) und nach (gekreuzte Balken) der Iminfunktionalisierung.

Einzelstoffe durch die ZIF-90-Membran bei 200°C vor und nach der Iminfunktionalisierung als Funktion des kritischen Durchmessers des Gasmoleküls. Wie Abbildung 3 und Tabelle S1 zeigen, ist die Permeanz von H_2 viel größer als die der anderen Gase, sodass ein klarer Cutoff zwischen Wasserstoff (kritischer Durchmesser 0.29 nm) und den anderen Gasen zu beobachten ist. Die idealen H_2 -Trennfaktoren^[*] als Verhältnisse der Wasserstoffpermeanz zur Permeanz eines zweiten Gases betragen für CO_2 15.7, für N_2 16.6 und für CH_4 19.3. Diese Werte sind deutlich höher als die entsprechenden Knudsen-Trennkoeffizienten (4.7, 3.7 bzw. 2.8) und belegen die Molekularsiebeigenschaften der ZIF-90-Membran.

Das Molekularsiebverhalten der Imin-funktionalisierten ZIF-90-Membran wurde durch Trennexperimente an äquimolaren Gemischen von H_2 mit den Gasen CO_2 , N_2 , CH_4 bei 200°C (Einschub in Abbildung 3) bestätigt. Überraschen-

[*] Ideale Trennfaktoren sind das Verhältnis der Einzelgasflüsse oder -permeanzen. Sie können vom tatsächlichen Trennverhalten eines Gemischs abweichen.

derweise wird gefunden, dass die Permeanz von Wasserstoff als Einzelgas mit der H_2 -Permeanz aus den Gemischen vergleichbar ist und $1.9\text{--}2.1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ beträgt. Dies besagt, dass die Wasserstoffpermeation durch andere Komponenten im Gemisch (CO_2 , N_2 oder CH_4) offenbar kaum beeinflusst wird. Dieser Befund entspricht dem physikalischen Bild, dass sich die Komponenten unkorreliert im großen Käfig der ZIF-Struktur bewegen und das kleine H_2 -Molekül am leichtesten das Fenster zwischen zwei benachbarten Käfigen durch einen „aktivierten Sprung“ überwinden kann (Eyring-Theorie). Ähnliche experimentelle Befunde wurden für die nichtmodifizierte ZIF-90-Membran^[34] und eine ZIF-8-Membran^[16] beschrieben. Die für die 1:1-Gemische H_2/CO_2 , H_2/N_2 und H_2/CH_4 gemessenen realen Gemischtrennfaktoren an der Imin-modifizierten ZIF-90-Membran (nach 10 h Behandlung bei 60°C ; siehe M2 in Tabelle S2) betragen 15.3, 15.8 bzw. 18.9; sie sind damit in jedem Fall höher als die Trennfaktoren der nichtmodifizierten Membran (7.3, 11.7 bzw. 15.3), und sie sind mit den aus den Einzelpermeanzen errechneten idealen Trennfaktoren vergleichbar. Für längere Modifizierungszeiten (24 h bei 60°C , siehe M3 in Tabelle S2) steigt der Trennfaktor H_2/CO_2 auf 62.5, aber die H_2 -Permeanz sinkt auf $1.4 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (Tabelle S2). Diese Beobachtung ist in Einklang mit Lit. [36], wonach bei kompletter Funktionalisierung pulverförmiger ZIF-90-Kristalle über 24 h durch Porenblockade die Adsorption von N_2 (0.36 nm) unterbunden werden kann.

Die thermische Stabilität der Imin-funktionalisierten ZIF-90-Membran wurde zwischen 25 und 225°C untersucht, indem die Temperatur während der Permeation eines H_2/CO_2 -Gemischs kontinuierlich angehoben wurde. Die H_2 -Permeanz steigt dabei von 1.0×10^{-7} auf $2.1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, die CO_2 -Permeanz aber nur von 1.2×10^{-8} auf $1.3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Dadurch steigt der Trennfaktor für das H_2/CO_2 -Gemisch von 8.3 bei Raumtemperatur auf 16.2 bei 225°C (Abbildung S5). Dieses Verhalten kann durch ein Adsorptions-Diffusions-Modell beschrieben werden. Bei tiefen Temperaturen adsorbiert ZIF-90 CO_2 stärker als H_2 , wodurch die Diffusionswege des wenig adsorbierten, aber hoch mobilen H_2 blockiert sind. Mit steigender Temperatur wird weniger CO_2 adsorbiert, sodass sich Diffusionswege für das mobilere H_2 öffnen.^[40] Die Imin-funktionalisierte ZIF-90-Membran wurde sogar bei 325°C in der H_2/CO_2 -Permeation getestet: Nach 24 h betrug die H_2 -Permeanz $3.8 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ und die H_2/CO_2 -Selektivität 20.4. Die Imin-funktionalisierte ZIF-90-Membran zeigte ein vollständig reversibles Trennverhalten zwischen 25 und 225°C . Die beim Abkühlen gemessenen Permeanzen sind in Einklang mit den beim Aufheizen erhaltenen. Die ZIF-90-Membran behält die hohe H_2/CO_2 -Selektivität auch für den Fall, dass der H_2 -Partialdruck von 0.5 auf 1.5 bar erhöht wird (entsprechend Feed-Drücken von 1 bis 3 bar des äquimolaren Gasgemischs; Abbildung S6).

Von hohem Interesse ist die Entwicklung wasserdampf-resistenter Molekularsiebmembranen, da Dampf in Spuren in jedem Gas enthalten ist.^[41] Abgesehen von der möglichen direkten Zerstörung der Molekularsiebstruktur (Zeolith, MOF) durch Hydrolyse kann eine hydrophile Porenstruktur

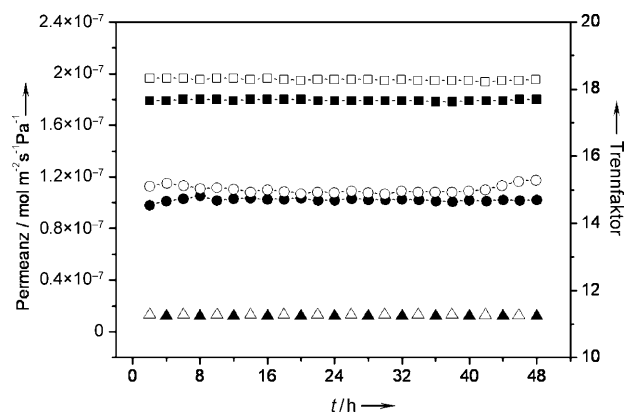


Abbildung 4. Stabilität der Imin-funktionalisierten ZIF-90-Membran gegen Wasserdampf bei der Trennung eines äquimolaren H_2/CO_2 -Gemischs bei 200°C , dem wahlweise 3 Vol.-% Dampf zugesetzt wurde. Offene Symbole: ohne Dampfzusatz, gefüllte Symbole: mit Dampfzusatz; \square , \blacksquare : H_2 -Permeanz, \triangle , \blacktriangle : CO_2 -Permeanz, \circ , \bullet : Trennfaktor.

ihre Adsorptionsfähigkeit auch verlieren, wenn das Mikroporensystem durch adsorbiertes Wasser blockiert wird. Sowohl die Imin-modifizierte als auch die nichtmodifizierte ZIF-90-Membran^[34] sind wasserdampf-stabil. Wie Abbildung 4 für die Permeation eines H_2/CO_2 -Gemischs zeigt, bleiben H_2 -Permeanz und H_2/CO_2 -Selektivität auch in Gegenwart von 3 Vol.-% Wasserdampf bei 200°C über mindestens 48 h konstant. Die H_2 -Permeanz ist in Gegenwart von Wasserdampf lediglich leicht verringert (Abbildung 4). Dies kann dadurch erklärt werden, dass das kleine H_2O (kritischer Durchmesser 0.26 nm) ebenfalls die ZIF-90-Membran (Porenweite 0.34 nm)^[42] passieren kann und dabei die Mobilität von H_2 vermindert.

In Form einer Imin-kondensation wurde eine für MOF-Membranen neue kovalente postsynthetische Modifizierung entwickelt. Am Beispiel der Trennung H_2 -haltiger Gasgemische an einer ZIF-90-Membran wurde gezeigt, dass durch diese Iminmodifizierung die H_2 -Selektivität der Membran erhöht wird. MOF-Schichten sind üblicherweise polykristallin und enthalten interkristalline Defekte, welche die Membranselektivität erniedrigen. Die Iminfunktionalisierung verringert zum einen den nichtselektiven Stofftransport an der Oberfläche dieser Defekte und bewirkt zum anderen eine generelle Porenverengung. Auf diese Weise konnte der H_2/CO_2 -Trennfaktor bei 200°C von 7.3 auf 62.5 erhöht werden. Die modifizierte ZIF-90-Membran war in 3 Vol.-% Wasserdampf bei 200°C mindestens 48 h und thermisch in der H_2/CO_2 -Trennung bis 325°C über mindestens 24 h stabil.

Experimentelles

Alle Chemikalien wurden eingesetzt wie gekauft: Zinknitrat-tetrahydrat (> 99 %, Merck), Imidazol-2-carboxyaldehyd (ICA, > 99 %, Alfa Aesar), 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES, 98 %, Abcr), Ethanolamin (Aldrich), Toluol (Acros), *N,N*-Dimethylformamid (DMF, Acros). Die porösen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger wurden als Scheiben vom Fraunhofer IKTS (ehemals HITK/Inocermic, Hermsdorf, Deutschland) in den Maßen 18 mm Durchmesser und 1 mm Dicke mit 100 nm großen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln in der oberen Deckschicht bezogen.

Synthese der ZIF-90-Membran: Die ZIF-90-Membran wurde wie in Lit. [34] beschrieben synthetisiert. Hierzu wurden die zuvor mit APTES behandelten α -Al₂O₃-Keramikträger^[43] horizontal mit der oberen Deckschicht nach unten (um Sedimentation auszuschließen) in Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz eingebaut, die Syntheselösung wurde eingefüllt und der Autoklav 18 h in einen Umluftwärmeschrank bei 100 °C gegeben.

Kovalente Funktionalisierung der synthetisierten ZIF-90-Membran: Die ZIF-90-Membran wurde in eine Lösung von 1.76 mol L⁻¹ Ethanolamin in Methanol gegeben und bei 60 °C bis zu 24 h behandelt.^[36]

Charakterisierung der ZIF-90-Membran: SEM-Bilder wurden an einem JEOL JSM-6700F mit kalter Feldemission bei 2 kV und 10 μ A aufgenommen. XRD-Spektren wurden an einem Bruker D8 VANDANCE mit Cu_{K α} -Strahlung bei 40 kV und 40 mA aufgenommen.

Permeationsexperimente mit Einzelgasen und binären Gemischen: Die poröse Trägerkeramik mit der darauf befindlichen etwa 20 μ m dicken ZIF-90-Schicht wurde mit Silicon-O-Ringen gasdicht in Permeationsmodule eingebaut. Zur Messung der Einzelgaspermeationen wurde ein einfacher Seifenblasenzähler verwendet. Zur Messung der Gemischpermeationen nach Wicke und Kallenbach wurde N₂ als Spülgas eingesetzt (Ausnahme: bei H₂/N₂-Gemischen kam CH₄ als Spülgas zum Einsatz). Das Spülgas hält den Partialdruck der permeierenden Komponenten auf der Permeatseite der Membran so klein wie möglich, um einen möglichst hohen Konzentrationsgradienten aufrechtzuerhalten und das Permeat zum Gaschromatographen (HP6890) zu transportieren. Entsprechend dem Wicke-Kallenbach-Prinzip herrschte auf beiden Seiten der Membran ein Druck von 1 bar. Der Gemischtrennfaktor α_{ij} eines binären Gemischs ist der Quotient der molaren Gaszusammensetzung der Komponenten (i, j) in Permeat und Retentat.

Eingegangen am 13. Dezember 2010

Online veröffentlicht am 29. März 2011

Stichwörter: Imidazolate · Membranen · Metall-organische Gerüststrukturen · Molekularsiebe · Postsynthetische Modifizierung

- [1] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [2] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, *404*, 982–986.
- [3] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714.
- [4] M. Dincă, A. F. Yu, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8904–8913.
- [5] L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294–1314.
- [6] E. Biemmi, C. Scherb, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8054–8055.
- [7] S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmoski, C. Wöll, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13744–13745.
- [8] R. Ranjan, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4920–4924.
- [9] H. Guo, G. Zhu, I. J. Hewitt, S. Qiu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1646–1647.
- [10] Y. Liu, Z. Ng, E. A. Khan, H. Jeong, C. Ching, Z. Lai, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *118*, 296–301.
- [11] Y. Yoo, Z. Lai, H.-K. Jeong, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *123*, 100–106.
- [12] G. Lu, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832–7833.
- [13] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10186–10191.
- [14] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939–943.
- [15] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58–67.
- [16] H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16000–16001.
- [17] Y. Li, F. Liang, H. Bux, A. Feldhoff, W. Yang, J. Caro, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 558–561; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 548–551.
- [18] Y. Liu, E. Hu, E. Khan, Z. Lai, *J. Membr. Sci.* **2010**, *353*, 36–40.
- [19] S. R. Venna, M. A. Carreon, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 76–78.
- [20] A. Huang, H. Bux, F. Steinbach, J. Caro, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5078–5081; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4958–4961.
- [21] M. C. McCarthy, V. Varela-Guerrero, G. V. Barnett, H. K. Jeong, *Langmuir* **2010**, *26*, 14636–14641.
- [22] J. Gascon, F. Kapteijn, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1572–1574; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1530–1532.
- [23] Y. Yoo, H. K. Jeong, *Chem. Commun.* **2008**, 2441–2443.
- [24] E. R. Geus, H. van Bekkum, *Zeolites* **1995**, *15*, 333–341.
- [25] M. Nomura, T. Yamaguchi, S. Nakao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 4217–4223.
- [26] Y. Yan, M. E. Davis, G. R. Gavalas, *J. Membr. Sci.* **1997**, *126*, 53–65.
- [27] M. Hong, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 4035–4041.
- [28] Z. Wang, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315–1329.
- [29] S. M. Cohen, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 32–36.
- [30] M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J. B. Guibaud, Y. Z. Khimyak, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **2008**, 2680–2682.
- [31] M. Savonnet, D. Bazer-Bachi, N. Bats, J. Perez-Pellitero, E. Jeanneau, V. Lecocq, C. Pinel, D. Farrusseng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4518–4519.
- [32] T. Gadzikwa, O. K. Farha, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13613–13615.
- [33] S. Hermes, O. K. Farha, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 950–952.
- [34] A. Huang, W. Dou, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15562–15564.
- [35] J. R. Rostrup-Nielsen, T. Rostrup-Nielsen, *CATTECH* **2002**, *6*, 150–159.
- [36] W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12626–12627.
- [37] Z. Wang, S. M. Cohen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4777–4780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4699–4702.
- [38] T. Haneda, M. Kawano, T. Kawamichi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1578–1579.
- [39] A. D. Burrows, C. G. Frost, M. F. Mahon, C. Richardson, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8610–8614; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8482–8486.
- [40] U. Illgen, R. Schäfer, M. Noack, P. Kölsch, A. Kühnle, J. Caro, *Catal. Commun.* **2001**, *2*, 339–345.
- [41] A. Huang, J. Caro, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7748–7750.
- [42] Y. Li, F. Liang, H. Bux, W. Yang, J. Caro, *J. Membr. Sci.* **2010**, *354*, 48–54.
- [43] A. Huang, F. Liang, F. Steinbach, J. Caro, *J. Membr. Sci.* **2010**, *350*, 5–9.