

# 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 grösenselektive Adsorbentien und als Wirkstofftransportssysteme intensiv untersucht.<sup>[1-5]</sup> 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.<sup>[6-12]</sup> Unter den bekannten MOF-Strukturen zeichnen sich die ZIFs (zeolithische Imidazolatgerüste), die aus Übergangsmetallionen ( $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ) und Imidazolat-Anionen als Linker bestehen,<sup>[13-15]</sup> 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<sup>[\*\*\*]</sup> hinausgehendes molekulares Trennverhalten.<sup>[16-21]</sup> Bis allerdings erste industrietaugliche ZIF-Molekularsiebmembranen verfügbar sein werden, ist mit langen Entwicklungszeiträumen zu rechnen, und es bedarf insbesondere weiterer Anstrengungen der Synthesechemie.<sup>[22]</sup> 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.<sup>[23]</sup> Die MOF-Schicht ist wie im Fall der Zeolithmembranen polykristallin, und interkristalline Korngrenzen sowie andere Mikrodefekte bewirken einen nichtselektiven Stofftransport, wodurch die Membranselektivität sinkt.<sup>[24]</sup> Daher wird oft versucht, durch

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

Die Herstellung einer ZIF-90-Membran wurde kürzlich beschrieben.<sup>[34]</sup> Hierbei bildete zunächst 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) mit den OH-Gruppen der  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägerkeramik Siloxanbindungen unter Freisetzung von Ethanol, und die Aldehydgruppe des ZIF-Linkers reagierte mit der Aminogruppe von APTES in einer Iminkondensation.<sup>[34]</sup> Die ZIF-90-Membran war thermisch und hydrothermal bis etwa 200°C stabil und zeigte bei Permeation eines H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Gemisches einen Trennfaktor von etwa 15. Für das Gemisch H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> wurde nur eine Selektivität von 7.2 gefunden, da nicht nur H<sub>2</sub> (kritischer Moleküldurchmesser<sup>[\*]</sup> 0.29 nm), sondern auch das relativ schlanke CO<sub>2</sub> (0.33 nm) die ZIF-90-Poren (0.35 nm Poredurchmesser) gut passieren kann. Eine Trennung von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> wäre aber interessant, z. B. für die Wasserstofferzeugung durch Dampfreformierung von Methan (Wassergasreaktion).<sup>[35]</sup>

Yaghi und Mitarbeiter beschrieben eine Modifizierung der ZIF-90-Struktur durch Iminkondensation der Aldehydgruppe des Linkermoleküls mit der Aminogruppe eines Modifikators.<sup>[36]</sup> Aufbauend auf diesem Konzept (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S1)<sup>[37-39]</sup> haben wir nun eine ZIF-90-Membran durch Reaktion mit Ethanolamin postsynthetisch funktionalisiert und dadurch die H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Selektivität erhöht (Abbildung 1). Zwei Effekte waren zu erwarten: 1) Durch die Iminfunktionalisierung sollte eine allgemeine Porenverengung entstehen und dadurch eine Selektivitätserhöhung eintreten.<sup>[36]</sup> 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<sup>2+</sup>-Ionen mit Imidazolat-2-carboxyaldehyd (ICA) in N,N-Dimethylformamid (DMF) synthetisiert.<sup>[34]</sup> 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

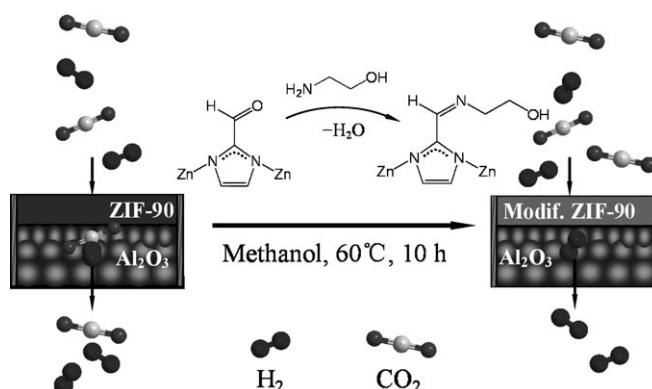
[\*] Dr. A. Huang, Prof. Dr. J. Caro  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
Leibniz-Universität Hannover  
Callinstraße 3A, 30167 Hannover (Deutschland)  
Fax: (+49) 511-7621-9121  
E-Mail: aisheng.huang@pci.uni-hannover.de  
caro@pci.uni-hannover.de

[\*\*] 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.



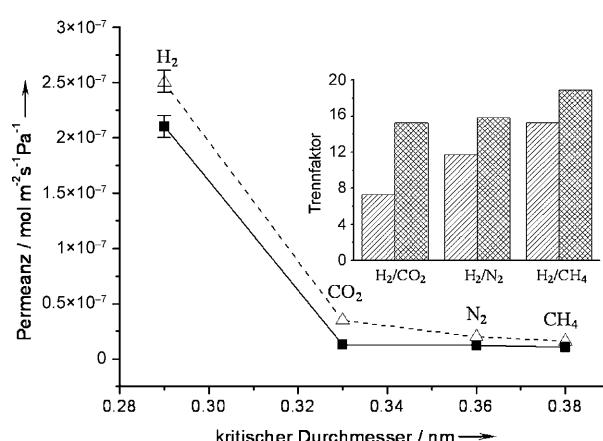
**Abbildung 1.** Kovalente postsynthetische Funktionalisierung einer ZIF-90-Membran durch Iminkondensation mit Ethanolamin zur Erhöhung der Trennselektivität für  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ .

von  $1.76 \text{ mol L}^{-1}$  Ethanolamin in Methanol 10 h bei  $60^\circ\text{C}$  behandelt (Abbildung S2).<sup>[36]</sup> Röntgenbeugungsmessungen (XRD) bestätigten, dass die Kristallinität der ZIF-90-Schicht durch die nachträgliche Behandlung mit Ethanolamin unbbeeinträchtigt blieb (Abbildung S3).<sup>[34]</sup> 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  $\text{NaBH}_4$  in Methanol.<sup>[36]</sup>

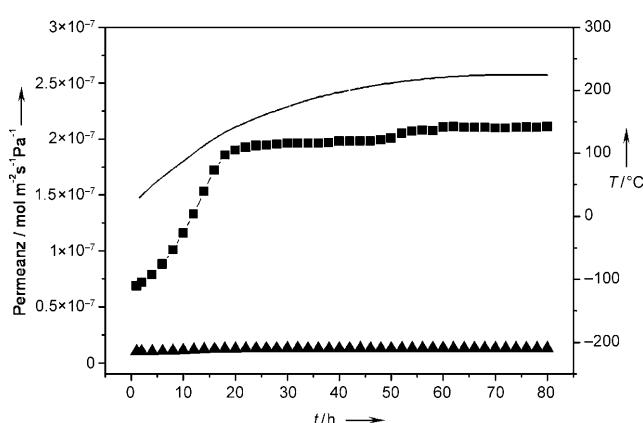
Vor der Gaspermeation wurde die Imin-funktionalisierte ZIF-90-Membran *in situ* bei  $225^\circ\text{C}$  in einer Wicke-Kallenbach-Permeationsapparatur aktiviert (Abbildung S4). Auf die Feed-Seite der Membran wurde das äquimolare  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Gemisch bei 1 bar aufgegeben, die Permeatseite wurde mit  $\text{N}_2$  von 1 bar gespült. Abbildung 2 zeigt, wie die  $\text{H}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -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  $225^\circ\text{C}$  durch das Zusammenwirken von Gemischadsorption und Gemischdiffusion die Permeanz von  $\text{H}_2$  viel stärker ansteigt als die von  $\text{CO}_2$ . Als hilfreich erwies

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).<sup>[34]</sup> Die Membranaktivierung ist bei  $225^\circ\text{C}$  nach 20 h abgeschlossen: Die  $\text{H}_2$ -Permeanz bleibt konstant und beträgt  $2.2 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$  mit einem  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Trennfaktor von 16.4.

Die Permeanzen der Einzelstoffe  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CH}_4$  wurden mit einem einfachen Seifenblasendetektor gemessen, während die Permeanzen der äquimolaren Gasgemische von  $\text{H}_2$  mit  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CH}_4$  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  $200^\circ\text{C}$  vor ( $\triangle$ ) und nach ( $\blacksquare$ ) der Iminfunktionalisierung (gemessen mit dem Seifenblasenzähler) als Funktion des kritischen Durchmessers der Gasmoleküle. Der Einschub zeigt die Trennfaktoren von  $\text{H}_2$  im äquimolaren Gemisch mit  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CH}_4$  (gemessen nach Wicke und Kallenbach mit gaschromatographischer Analyse) ebenfalls vor (gestrichelte Balken) und nach (gekreuzte Balken) der Iminfunktionalisierung.



**Abbildung 2.**  $\text{H}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -Permeanzen einer äquimolaren  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Gasmischung während der *in-situ*-Aktivierung der trägerfixierten ZIF-90-Membran durch Temperaturerhöhung in der Wicke-Kallenbach-Zelle. ■:  $\text{H}_2$ -Permeanz, ▲:  $\text{CO}_2$ -Permeanz, —: Temperatur.

Einzelstoffe durch die ZIF-90-Membran bei  $200^\circ\text{C}$  vor und nach der Iminfunktionalisierung als Funktion des kritischen Durchmessers des Gasmoleküls. Wie Abbildung 3 und Tabelle S1 zeigen, ist die Permeanz von  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$ -Trennfaktoren<sup>[\*]</sup> als Verhältnisse der Wasserstoffpermeanz zur Permeanz eines zweiten Gases betragen für  $\text{CO}_2$  15.7, für  $\text{N}_2$  16.6 und für  $\text{CH}_4$  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.

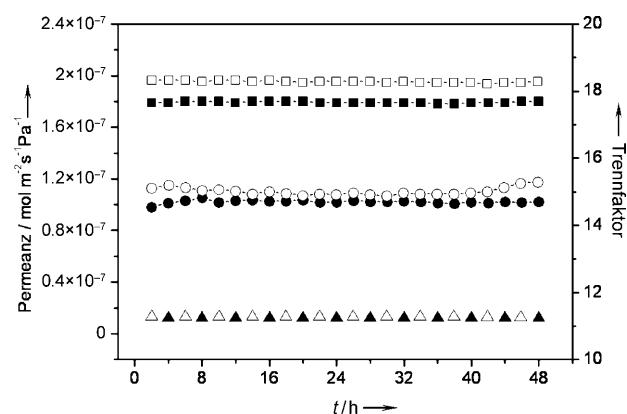
Das Molekularsiebverhalten der Imin-funktionalisierten ZIF-90-Membran wurde durch Trennexperimente an äquimolaren Gemischen von  $\text{H}_2$  mit den Gasen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  bei  $200^\circ\text{C}$  (Einschub in Abbildung 3) bestätigt. Überraschen-

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

derweise wird gefunden, dass die Permeanz von Wasserstoff als Einzelgas mit der H<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder CH<sub>4</sub>) 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<sub>2</sub>-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<sup>[34]</sup> und eine ZIF-8-Membran<sup>[16]</sup> beschrieben. Die für die 1:1-Gemische H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> auf 62.5, aber die H<sub>2</sub>-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 pulvelförmiger ZIF-90-Kristalle über 24 h durch Porenblockade die Adsorption von N<sub>2</sub> (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<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemischs kontinuierlich angehoben wurde. Die H<sub>2</sub>-Permeanz steigt dabei von  $1.0 \times 10^{-7}$  auf  $2.1 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , die CO<sub>2</sub>-Permeanz aber nur von  $1.2 \times 10^{-8}$  auf  $1.3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ . Dadurch steigt der Trennfaktor für das H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-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<sub>2</sub> stärker als H<sub>2</sub>, wodurch die Diffusionswege des wenig adsorbierten, aber hoch mobilen H<sub>2</sub> blockiert sind. Mit steigender Temperatur wird weniger CO<sub>2</sub> adsorbiert, sodass sich Diffusionswege für das mobile H<sub>2</sub> öffnen.<sup>[40]</sup> Die Imin-funktionalisierte ZIF-90-Membran wurde sogar bei 325°C in der H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Permeation getestet: Nach 24 h betrug die H<sub>2</sub>-Permeanz  $3.8 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  und die H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Selektivität auch für den Fall, dass der H<sub>2</sub>-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.<sup>[41]</sup> 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<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemischs bei 200°C, dem wahlweise 3 Vol.-% Dampf zugesetzt wurde. Offene Symbole: ohne Dampfzusatz, gefüllte Symbole: mit Dampfzusatz; □, ■: H<sub>2</sub>-Permeanz, △, ▲: CO<sub>2</sub>-Permeanz, ○, ●: Trennfaktor.

ihre Adsorptionsfähigkeit auch verlieren, wenn das Mikroporensystem durch adsorbiertes Wasser blockiert wird. Sowohl die Imin-modifizierte als auch die nichtmodifizierte ZIF-90-Membran<sup>[34]</sup> sind wasserdampfstabil. Wie Abbildung 4 für die Permeation eines H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemischs zeigt, bleiben H<sub>2</sub>-Permeanz und H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Selektivität auch in Gegenwart von 3 Vol.-% Wasserdampf bei 200°C über mindestens 48 h konstant. Die H<sub>2</sub>-Permeanz ist in Gegenwart von Wasserdampf lediglich leicht verringert (Abbildung 4). Dies kann dadurch erklärt werden, dass das kleine H<sub>2</sub>O (kritischer Durchmesser 0.26 nm) ebenfalls die ZIF-90-Membran (Porenweite 0.34 nm)<sup>[42]</sup> passieren kann und dabei die Mobilität von H<sub>2</sub> vermindert.

In Form einer Iminkondensation wurde eine für MOF-Membranen neue kovalente postsynthetische Modifizierung entwickelt. Am Beispiel der Trennung H<sub>2</sub>-haltiger Gasgemische an einer ZIF-90-Membran wurde gezeigt, dass durch diese Iminmodifizierung die H<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Trennung bis 325°C über mindestens 24 h stabil.

## Experimentelles

Alle Chemikalien wurden eingesetzt wie gekauft: Zinknitrat-tetrahydrat (>99 %, Merck), Imidazolat-2-carboxyaldehyd (ICA, >99 %, Alfa Aesar), 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES, 98 %, Abcr), Ethanolamin (Aldrich), Toluol (Acros), N,N-Dimethylformamid (DMF, Acros). Die porösen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramikträger<sup>[43]</sup> 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<sup>-1</sup> Ethanolamin in Methanol gegeben und bei 60°C bis zu 24 h behandelt.<sup>[36]</sup>

Charakterisierung der ZIF-90-Membran: SEM-Bilder wurden an einem JEOL JSM-6700F mit kalter Feldemission bei 2 kV und 10  $\mu$ A aufgenommen. XRD-Spektren wurden an einem Bruker D8 VANDANCE mit Cu<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung bei 40 kV und 40 mA aufgenommen.

Permeationsexperimente mit Einzelgasen und binären Gemischen: Die poröse Trägerkeramik mit der darauf befindlichen etwa 20  $\mu$ 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 N<sub>2</sub> als Spülgas eingesetzt (Ausnahme: bei H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemischen kam CH<sub>4</sub> 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  $\alpha_{i,j}$  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. Dincâ, A. F. Yu, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8904–8913.
- [5] L. J. Murray, M. Dincâ, 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. Chelmowski, 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. Guilbaud, 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. Kölisch, 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.