

Mikroporöse organisch gepillarte Schichtsilikate für die selektive Gasseparation

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. Nat.)

an der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften
(BayNAT)

vorgelegt von

Martin Andreas Rieß

geboren in Bayreuth

Bayreuth, 2020

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2016 bis September 2020 in Bayreuth am Lehrstuhl Anorganische Chemie I unter Betreuung von Herrn Professor Dr. Josef Breu angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften (BayNAT) der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 17.09.2020

Zulassung durch das Leitungsgremium: 22.09.2020

Wissenschaftliches Kolloquium: 22.07.2021

Amtierender Direktor: Prof. Dr. Markus Lippitz

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Josef Breu (Gutachter)

Prof. Dr. Rainer Schobert (Gutachter)

Prof. Dr. Georg Papastavrou (Vorsitz)

Prof. Dr. Andreas Greiner

Meiner Familie

„Once something is a passion, the motivation is there“

- Michael Schumacher -

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	IX
1. Zusammenfassung	1
2. Summary	3
3. Einleitung	5
3.1 Funktionale Hohlräume als integratives Konzept in der Materialwissenschaft	5
3.2 Anforderungen an poröse Festkörper in der Gasseparation	6
3.3 Fortschrittliche mikroporöse Multitalente	9
3.4 Mikroporöse, organisch gepillarte Schichtsilikate (MOPS)	10
3.4.1 Einführung in die Welt der gepillarten Schichtsilikate	10
3.4.2 Strukturelle Aspekte und Morphologie des verwendeten Schichtsilikates.....	11
3.4.3 Vom schmelzsynthetischen Schichtsilikat zum MOPS mit hochmodularer Porosität	12
3.5 Messmethoden: Gleichgewichts- und dynamische Sorption an Festkörpern	14
3.5.1 Physisorption als klassische texturdeskriptive Analyse poröser Materialien.....	14
3.5.2 Dynamische Durchbruchkurvenexperimente	17
4. Motivation und Problemstellung der Arbeit	22
5. Synopsis	24
5.1 Konzeptuelle Betrachtung der organisch gepillarten Schichtsilikate als mikroporöse Multitalente	25
5.2 Strukturelle Flexibilität in MOPS - Neuartiger Gate-Opening-Mechanismus	26
5.3 CO-selektiver, rein auf Physisorption basierender Atmungsprozess in MOPS	28
5.4 Diammonium interkalierter MOPS mit hoher CO₂-Trennleistung	30
6. Verwendete Literatur	34
7. Publikationen	42
7.1 Konzeptuelle Betrachtung der organisch gepillarten Schichtsilikate als mikroporöse Multitalente	42
7.1.1 Microporous Organically Pillared Layered Silicates (MOPS): A Versatile Class of Functional Porous Materials	43
7.2 Strukturelle Flexibilität in MOPS - Neuartiger Gate-Opening-Mechanismus	52
7.2.1 Constant Volume Gate-Opening by Freezing Rotational Dynamics in Microporous Organically Pillared Layered Silicates	53
7.2.2 Supplemental Information	59
7.3 CO-selektiver, rein auf Physisorption basierender Atmungsprozess in MOPS	63
7.3.1 Purely Physisorption-Based CO-Selective Gate-Opening in Microporous Organically Pillared Layered Silicates	64
7.3.2 Supplemental Information	69
7.4 Diammonium interkalierter MOPS mit hoher CO₂-Trennleistung	76
7.4.1 Diammonium-Pillared MOPS with Dynamic CO ₂ Selectivity	77
7.4.2 Supplemental Information	93

8. Publikationsliste und Konferenzbeiträge.....	116
8.1 Publikationen.....	116
8.2 Konferenzbeiträge.....	117
9. Danksagung.....	118
10. Erklärung des Verfassers.....	119

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
Å	Ångström
bar	Bar
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CHN	Elementaranalyse
CP	Kreuzpolarisation (engl.: <i>Cross Polarization</i>)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
GAI	<i>General adsorption isotherm</i>
HUM	<i>Hybrid ultramicroporous materials</i>
IAST	<i>Ideal Adsorbed Solution Theory</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K	Kelvin
kJ/mol	Kilojoule pro Mol
kPa	Kilopascal
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
Me ₂ DABCO ²⁺	1,4-Dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktandikation
MOF	Metallorganische Gerüstverbindungen (engl.: <i>metal-organic framework</i>)
MOPS	Mikroporöse organisch gepillarte Schichtsilikate (engl.: <i>Microporous Organically Pillared Layered Silicates</i>)
MTZ	Massentransferzone
NLDFT	Nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie (engl.: <i>non-local density functional theory</i>)
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanz (engl.: <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
p.f.u	pro Formeleinheit (engl.: <i>per formula unit</i>)
P2G	<i>Power-to-Gas</i>
PCP	Poröse Koordinationspolymere (engl.: <i>porous coordination polymers</i>)
PSA	Druckwechsel-Adsorption (engl.: <i>pressure swing adsorption</i>)
Q _{st}	Isostere Adsorptionsenthalpie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SEDOR	<i>Spin Echo Double Resonance</i>
SPC	<i>Soft porous crystals</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VSA	Vakuumwechsel-Adsorption (engl.: <i>vacuum swing adsorption</i>)

1. Zusammenfassung

Adsorptionsbasierte Verfahren zur Trennung und Aufreinigung von Gasgemischen stellen in der Herstellung wichtiger industrieller Rohstoffe eine zentrale Technologie dar, da sie im Vergleich zu herkömmlichen, thermisch basierten Trenntechnologien wesentlich bessere Energie- und Kostenbilanzen aufweisen. Die präzise Einstellung der Porengröße und -chemie der porösen Festkörper ist hierbei die Quintessenz um den Konflikt zwischen Aufnahmekapazität und Selektivität für die Trennung physikalisch sehr ähnlicher Gase zu überwinden. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen mikroporöse, organisch gepillarte Schichtsilikate (MOPS) mit hochselektiven Adsorptionscharakteristika und somit mit hohem technologischen, ressourcenschonendem und wirtschaftlichen Potential zu synthetisieren.

Zu Beginn der Arbeit wurden die einzigartigen Charakteristika von MOPS herausgearbeitet. MOPS sind mikroporöse Hybridmaterialien, die ein hochmodulares Baukastenprinzip als Synthesepattform aufweisen und durch einfachsten Ionenaustausch organischer Kationen in synthetische 2:1 Schichtsilikate hergestellt werden. Dabei integrieren sie die Konzepte der „Komponenten Modularität“ und der „funktionalisierbaren Porosität“ innerhalb einer Struktur, wodurch ihre Porengröße und -polarität sehr präzise eingestellt werden kann. Auf der einen Seite können die Pillar hinsichtlich Ladung, Größe, Form und chemischer Funktion systematisch moduliert werden. Auf der anderen Seite wird die laterale Pillarseparation und damit die Porengröße durch die Ladungsdichte des Schichtsilikates definiert. Diese kann zudem mittels des Hofmann-Klemen Effektes post-synthetisch feinjustiert werden. Das Alleinstellungsmerkmal von MOPS ist somit, dass ihre Porengrößen kontinuierlich im sub-Ångström Bereich einstellbar sind, was die Optimierung von Gast/Wirts-Wechselwirkungen innerhalb einer Struktur ermöglicht.

Aufgrund ihrer ähnlichen physikalischen Eigenschaften und Molekülgrößen stellt die effektive und effiziente Trennung von $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ -Mischungen eine besondere Herausforderung dar. Für einen mit $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$ -gepillarten MOPS (MOPS-5) wurde jedoch ein neuartiges CO_2 -selektives *Gate-Opening* gefunden, mit dem MOPS in der Lage sind CO_2 effektiv von C_2H_2 zu trennen. Die zusätzliche Adsorptionskapazität für CO_2 wird einzig durch ein Einfrieren der Pillarrotation, ohne strukturelle Volumenänderung generiert. Wird die Schichtladung des Schichtsilikates und somit die Pillardichte reduziert, verändert sich der vorliegende *Gate-Opening*-Mechanismus und es tritt ein konventionelles, strukturelles *Gate-Opening* auf. Das zusätzliche Adsorptionsvolumen wird somit zugleich durch eine Erhöhung des Basalabstandes erzeugt.

Diese Erkenntnisse wurden aufgegriffen und auf ein selektives Sorptionsverhalten von CO gegenüber N_2 umgesetzt. Im Gegensatz zu CO_2 entspricht der *Gate-Opening*-Typ für CO in MOPS-5 dem von CO_2 für den ladungsreduzierten MOPS. Die zusätzlichen Adsorptionsstellen für CO resultieren aus einer Superposition von Expansion des Zwischenschichttraumes und der Retardation der Pillarrotation. Im Gegensatz zu CO ist N_2 weder in der Lage die Präzession der Pillar zu unterdrücken, noch reicht dessen Adsorptionenthalpie aus um die Coulomb-Anziehung zwischen Pillar und Schichtsilikat zu überwinden, wodurch für N_2 kein *Gate-Opening* auftritt. Eine Selektivität basierend auf Größeneffekten wurde sowohl für CO_2 als auch CO ausgeschlossen. Art und selektive Natur des *Gate-Opening*-Typs sind maßgeblich auf Polarisierungseffekte zwischen Adsorbens und Adsorbat zurückzuführen und können durch

geringfügige Änderungen der elektrostatischen Wechselwirkungspotentiale die Adsorptionseigenschaften von MOPS entscheidend beeinflussen. Strukturelle Flexibilität bzw. *Gate-Opening* scheint ein generelles, gaselektives Phänomen in MOPS zu sein.

Praxisrelevante Trenneigenschaften für MOPS können jedoch nicht alleine aus der texturdeskriptiven Beschreibung der jeweiligen MOPS gewonnen werden. Die Bewertung der realen Leistungsfähigkeit eines Adsorbens kann nur unter industriell relevanten Bedingungen erfolgen. Dynamische Durchbruchkurven bieten eine authentische Nachbildung adsorptiver Trennprozesses und vermögen somit aussagekräftige Informationen zu liefern. Um zum ersten Mal einen MOPS hinsichtlich aller relevanten Bewertungskriterien für Adsorbentien beurteilen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Diammonium-gepillarter MOPS (MOPS-7), mit einer perfekt auf CO₂ zugeschnittenen Porosität und Polarität synthetisiert. Für diesen wurden Durchbruchkurven mit Realgasmischungen, welche die Aufbereitung von Erd- bzw. Biogas und die nachgeschaltete Abgasreinigung simulieren, aufgenommen und evaluiert. Alle relevanten Leistungsparameter des MOPS wie thermische Stabilität, Selektivität, Durchbruchzeit, Durchbruchkapazität und Regenerierbarkeit erfüllen industrielle Standards. Kombiniert mit seiner äußerst einfachen, ökologischen und wirtschaftlichen Synthese könnte MOPS-7 ein technologisch und wirtschaftlich hochinteressantes Material für den Einsatz in industriellen CO₂ Abscheidetechnologien darstellen.

Diese Arbeit ist eine kumulative Dissertation. Die detaillierten Ergebnisse werden in den angefügten Publikationen näher beschrieben.

2. Summary

Adsorption-based gas separation and purification processes represent a central technology in the production of commodities chemicals, as it does provide a much better energy and cost balance compared to conventional, thermal-driven separation processes. Fine-tuning the pore size and chemistry within porous adsorbents is hereby particularly important for overcoming the inevitable trade-off between physical adsorption capacity and selectivity for the separation of physically similar gas substrates. Within the scope of this work, Microporous Organically Pillared Layered Silicates (MOPS) with highly selective adsorption characteristics were synthesized, thus showing high resource-saving, technological and economic potential.

At the outset of the work the inimitable characteristics of MOPSs were worked out. MOPS are microporous hybrid materials, utilizing a highly modular building block principle as synthesis platform. They are synthesized by utmost simple ion exchange of organic cations (pillars) in synthetic 2:1 layered silicates. MOPS integrate the concepts of “component modularity” and “functional porosity” within one framework, allowing a very precise adjustment of their pore size and polarity. On the one hand, it is possible to systematically vary the pillars in respect of charge, size, shape and chemical function. On the other hand, the lateral pillar separation and thus the pore size is defined by the charge density of the used silicate. This can also be fine-tuned post-synthetically using the Hofmann-Klemen effect. The hallmark of MOPS is that its pore sizes are continuously adjustable in the sub-Ångström range allowing for optimizing guest-host interactions within one framework.

Due to their similar physical properties and molecular sizes, the effective and efficient separation of mixtures of CO₂ and C₂H₂ poses a particular challenge. However, for a MOPS pillared with Me₂DABCO²⁺ (MOPS-5) a novel CO₂-selective gate-opening was found enabling MOPS to efficiently separate CO₂ from C₂H₂. The additional adsorption capacity for CO₂ is hereby generated solely by freezing the rotational movement of the pillar, and thus without structural volume changes. A reduction of the layer charge and thus of the pillar density results in a change of the existing gate-opening mechanism to a conventional, structural gate-opening. The additional adsorption volume is generated by an increase of the interlayer distance.

These findings were taken up and applied to a selective sorption behavior of CO towards N₂. In contrast to CO₂, adsorption of CO in MOPS-5 results in the same gate-opening behavior as occurred for CO₂ within the charge-reduces MOPS. The additional adsorption sites for CO are a superposition of expanding the basal spacing and of a retardation of pillar rotation. In contrast to CO, N₂ is neither able to suppress the precession of the pillar, nor is its adsorption enthalpy sufficient to overcome the Coulomb attraction between pillar and the silicate, so that no gate-opening is observable for N₂. The selective nature of the gate-opening based on size effects was excluded due to similar physical properties for both, CO₂ and CO. It was shown that type and selective nature of the gate-opening mechanism is largely due to polarization effects between adsorbent and adsorbate. Furthermore, slight changes in the electrostatic interaction potential have a decisive influence on the adsorption properties of MOPS. Structural flexibility or gate-opening seems to be a general gas-selective phenomenon in MOPS.

However, practical separation properties for MOPS cannot be obtained solely from texture analysis of the respective MOPS. The assessment of the realistic performance of an adsorbent can only be done if it is exposed to industrially relevant conditions. Dynamic breakthrough experiments offer an authentic replica of adsorptive separation processes and are therefore able to provide robust information. Within this thesis, a MOPS was evaluated for the first time with regard to all relevant adsorbent evaluation criteria. For this purpose, a diammonium-pillared MOPS (MOPS-7) with porosity and polarity perfectly tailored to dovetail CO₂ was synthesized. For this MOPS breakthrough experiments, mimicking flue gas, natural gas and biogas conditions were conducted. All relevant performance parameters such as thermal stability, selectivity, breakthrough time, breakthrough capacity and regenerability meet industrial standards. Combined with its utmost simple, ecological and economical synthesis MOPS-7 may represent a technologically and economically highly interesting material for industrial CO₂ separation processes.

This work is a cumulative dissertation. The detailed results are described in the attached publications.

3. Einleitung

3.1 Funktionale Hohlräume als integratives Konzept in der Materialwissenschaft

Porosität – die *Leere* umgeben von *Etwas* – repräsentiert eines der ältesten Konzepte in der Materialwissenschaft. Eine Pore wird weitestgehend als begrenzter (Hohl-) Raum oder als räumliche Enge definiert, welche von einer kontinuierlichen festen Phase umgeben ist. Beschäftigt man sich intensiver mit Porosität stellt man schnell fest, dass poröse Materialien gleichermaßen in der belebten als auch in der unbelebten Natur ein integraler Bestandteil sind.¹⁻³ Einige der schönsten und raffiniertesten Vertreter poröser Materialien finden sich hierbei in der Natur. Beispielhaft sind hier die Schalen von Früchten, die Flügel von Schmetterlingen, Korallenriffe, Kapillar- und Membransysteme von Pflanzen, Holz, Bienenwaben oder der geniale Aufbau unserer Knochen und Lungen zu nennen. Hervorzuheben ist hierbei, dass die Poren jeweils für die Erfüllung spezifischer Aufgaben verantwortlich sind. Vielleicht ist gerade diese (funktionale) Vielfalt der Grund, dass das Verständnis, das Design und die Anwendung poröser Materialien eines der aufregendsten Forschungsgebiete für die moderne Wissenschaft und Technologie darstellt. Im Alltag begegnen uns in vielen Bereichen funktionale, poröse Materialien wie z.B. in Küchensieben, Schwämmen oder Kaffeefiltern. Als prominentes Beispiel anthropogener Porosität können Gebäude genannt werden. Jeder einzelne Raum kann hierbei als Pore angesehen werden, der des Weiteren spezifisch auf eine bestimmte Anwendung ausgelegt (funktionalisiert) ist.^{2,4-6}

Können demnach alle Materialien mit „Poren“ als poröse Materialien bezeichnet werden? Intuitiv würde man diese Frage mit einem klaren „Ja“ beantworten. Überraschenderweise lautet die Antwort auf diese Frage allerdings „Nein“!

Wird allgemein von porösen Materialien gesprochen, werden nur solche als „porös“ definiert, deren Porosität inhärenter Bestandteil der Struktur ist. Materialien mit interpartikulärer Porosität, wie z.B. Sandschüttungen oder lose Gesteinsansammlungen werden demnach nicht als poröse Materialien definiert.² Anschaulicher wird dies, wenn man Hydrokulturen von Pflanzen betrachtet. Während die einzelnen Blähton-Kügelchen poröse Materialien darstellen, ist die Ansammlung der einzelnen Substratkugeln im Blumentopf nicht als porös zu bezeichnen. Des Weiteren werden Zement und Beton als technische Massenprodukte erst nach ihrem Aushärtungsprozess als poröse Materialien bezeichnet, wenn sich das die Poren umgebende Material verfestigt und sich ein kontinuierliches und festes, die Poren umgebendes, Netzwerk gebildet hat.

Überträgt man das Konzept der Porosität nun auf die Nanoskala, erfolgt die Klassifizierung poröser Materialien allgemein hin anerkannt nach ihrer Porengröße. Die Einteilung geht dabei auf die von der IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) im Jahre 1985⁷ eingeführte und 2015⁸ erweiterte Nomenklatur zurück. Poren mit einem Durchmesser größer als 50 nm werden als Makroporen, Poren mit einem Durchmesser zwischen 2 nm und 50 nm als Mesoporen und Poren mit einem Durchmesser unter 2 nm als Mikroporen bezeichnet (Abbildung 1). Der Begriff der Nanopore umspannt dabei alle drei genannten Kategorien, jedoch mit einer Obergrenze von 100 nm. Die Namensgebung der Poreneinteilung skaliert jedoch nicht mit realen Längenskalen (nm, µm und mm), sondern stützt sich auf unterschiedliche chemische/physikalische Adsorptionseffekte während des

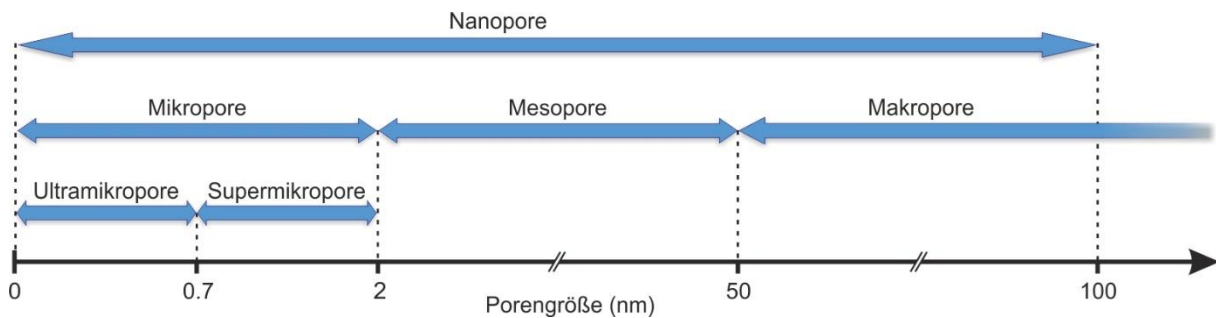


Abbildung 1. Klassifizierung der Porengrößen nach IUPAC.

Adsorptionsvorganges. Demzufolge hat es sich als sinnvoll erwiesen die Mikroporen nochmals in Ultra- (kleiner 0,7 nm) und Supermikroporen (zwischen 0,7 nm und 2 nm) einzuteilen (Abbildung 1).²

Aus dem materialchemischen und -wissenschaftlichen Blickwinkel sind mikroporöse Materialien vor allem durch ihre große innere Oberfläche, welche anwendungstechnisch adressiert und funktionalisiert werden kann, in den wissenschaftlichen und industriellen Fokus getreten. In den vergangenen 20 Jahren hat sich zudem zunehmend die Designphilosophie auf dem molekularen Level als anwendungsorientiertes Syntheseprinzip poröser Festkörper durchgesetzt. Prinzipiell kann somit durch ein strukturbasiertes Verständnis beinahe jede Art von Funktion in ein poröses Material implementiert werden.^{1,9}

Neben den etablierten Anwendungsbereichen wie dem Ionentausch,¹⁰ der Katalyse¹¹ oder der Gasspeicherung und -separation,¹²⁻¹⁵ wurden überwiegend substanzielle Fortschritte in umwelt- und energiebezogenen Anwendungsgebieten, die den Bedürfnissen unserer modernen Gesellschaft nach nachhaltigen Technologien geschuldet sind, erzielt.¹⁶ Dazu zählen mit Bedacht auf die Prinzipien der grünen Chemie, grüne Katalysatorsysteme,^{17,18} Energiespeicherung,^{19,20} CO₂-Sequestration²¹⁻²³ und H₂-Speicherung.^{24,25} Ferner werden poröse Materialien zunehmend in Sensorik-Anwendungen,^{26,27} gezielten Wirkstoffverabreichungsprozessen (*Drug-Delivery*),²⁸ der Photonik²⁹ sowie im *Nano-Engineering*³⁰ eingesetzt.

Im Folgenden Kapitel wird auf das im Rahmen dieser Arbeit relevante Anwendungsgebiet - der Gasseparation in porösen Festkörpern - detailliert eingegangen.

3.2 Anforderungen an poröse Festkörper in der Gasseparation

In Anbetracht der Endlichkeit der fossilen Kohlenstoffreserven und des Klimawandels kann der Übergang zu einer modernen, ressourceneffizienten und wettbewerbsfähigen Wirtschaft nur gelingen, wenn der Energie- und Rohstoffbedarf unserer modernen Gesellschaft klimaneutral realisiert wird.^{31,32} Die Europäische Kommission hat hier mit dem „*European Green Deal*“ 2019 ein Maßnahmenpaket über eine Billion Euro auf den Weg gebracht, um Europa bis 2050 zum ersten kohlenstoffneutralen Kontinent zu machen.³³ Dies kann nur gelingen, wenn die momentan auf Kohle und Erdöl basierte Energie- und Rohstoffversorgung durch Gase (v.a. Wasserstoff und Erdgas) als Energieträger weitestgehend ersetzt wird. Kitagawa hat 2015 bereits angekündigt, dass dies als das „Zeitalter der Gase“ bezeichnet werden kann.³⁴

Laut Schätzungen werden in der chemischen Industrie ca. 40 % des Gesamtenergieverbrauchs für die Aufbereitung und Trennung molekularer Gasmischungen aufgewendet. Weltweit entfallen somit zwischen 10 und 15 % der Energieproduktion auf die Bereitstellung chemischer Rohstoffe (z.B. H₂, CH₄, CO₂, CO, C₂H₂...) und es wird erwartet, dass sich die Nachfrage nach diesen Rohstoffen bis 2050 verdreifachen wird.³⁴⁻³⁸ Dementsprechend ist es eindeutig, dass aus wirtschaftlicher und ökologischer Sicht jede auch noch so marginale Weiterentwicklung energieeffizienter Trenntechnologien für Gasmischungen essentiell ist.³⁹

Nicht nur aus klimapolitischer Sicht, sondern auch aufgrund seines großen Potentials als chemischer Rohstoff nimmt die effiziente Separation bzw. Aufbereitung von CO₂ eine entscheidende Rolle in Gasseparationsprozessen ein.^{40,41} Kernbereiche sind hier Reformierungsprozesse, die vorgeschaltete Aufreinigung von Biogas bzw. Erdgasvorkommen zur Brennwerterhöhung sowie die nachgeschaltete Abgasbehandlung in Kraftwerken.^{23,42-44} Inzwischen wurden einige Strategien präsentiert um das separierte CO₂, z.B. in der CO₂ neutralen Energiegewinnung mittels *Power-to-Gas* (P2G) Technologie wieder dem Kohlenstoffkreislauf zuzuführen.⁴⁵

Die meisten industriellen Gastrennprozesse beruhen auf thermisch betriebenen Technologien, wie z.B. der fraktionierten oder kryogenen Destillation oder der Abtrennung der Adsorptive mit flüssigen Adsorptionsmitteln.⁴⁶ Die Aminwäsche stellt für CO₂ z.B. die ausgereifteste Methode zur selektiven CO₂ Separation dar. Sie beruht auf der chemischen Adsorption unter Carbamatbildung.^{42,47} Allerdings weisen die genannten Methoden prozessinhärente Nachteile auf, da sie sehr kosten- und energieintensiv sind. So kann der mit der Regeneration der Aminlösungen einhergehende Energieverlust eines Kraftwerkes bis zu 40 % von dessen Gesamtenergieleistung betragen.⁴⁸⁻⁵⁰

Im Vergleich hierzu können physisorptive Trenntechnologien bis zu zehnmal energieeffizienter ablaufen. Diese nicht-thermische Technologie trennt Gase nach ihrer chemischen Affinität oder Größe, anstatt nach unterschiedlichen Siedepunkten. Des Weiteren wird zwischen Adsorbat und Adsorbens keine chemische Bindung ausgebildet, wodurch die Regeneration des Adsorbens unter deutlich mildereren Bedingungen stattfindet. Dadurch können mit dieser Technologie deutlich niedrigere Betriebs- und Energiekosten realisiert werden. Zusätzlich ist die physisorptive Separation kompatibel mit den technisch tragfähigen Methoden der Druckwechsel (*pressure swing adsorption, PSA*) bzw. Vakuumwechseltechnologie (*vacuum swing adsorption, VSA*). Der Schlüssel zur effektiven Nutzung dieser Technologien sind hochselektive Festkörperadsorbentien, wobei die Effektivität und Effizienz der physikalischen Gasseparation hierbei auf der Trennleistung des porösen Festkörpers beruht.⁵¹⁻⁵³

Um die industrielle Relevanz von Festkörperadsorbentien evaluieren zu können, müssen diese ganzheitlich unter technoökonomischen und -ökologischen Kriterien betrachtet werden.^{38,53-55} Dazu gehören, wie in Abbildung 2 dargestellt, unterschiedlichste Leistungs- und Bewertungskriterien wie eine hohe Selektivität, eine hohe Arbeitskapazität (reale Adsorptionskapazität in Trennprozessen) und die (energieeffiziente) Regenerationsfähigkeit des Adsorbens. In all diesen Aspekten spielt die Sorptionskinetik, welche den zeitlichen Verlauf des Sorptionsprozesses bis zur Gleichgewichtseinstellung beschreibt, als Faktor hinein. Des Weiteren spielen technische Kenndaten wie die Lebensdauer und die Zyklenstabilität des

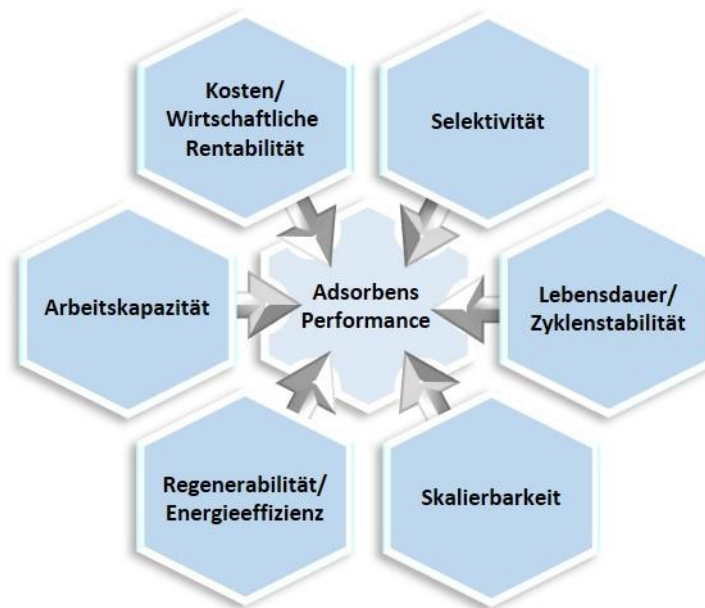


Abbildung 2. Schematische Darstellung der technischen, ökonomischen und ökologischen Kriterien zur Auswahl eines geeigneten Adsorbens.

Materials in industriellen Prozessen eine Rolle. Für eine wirtschaftliche Anwendung müssen die Edukte für die Synthese des Adsorbens verfügbar und günstig sein. Das System muss sich zudem vom Labor- in den Industriemaßstab skalieren lassen. Nur Systeme, die in allen Aspekten gute Leistungseigenschaften bzw. Charakteristiken aufzeigen, kommen für industrielle Prozesse in Frage.

Aktuell dominieren herkömmliche Festkörperadsorbentien wie Zeolithe oder aktivierte Kohlenstoffe den Markt. Die Anwendungsfelder reichen von der CO₂-Abtrennung, Olefin Aufreinigung, Erdgasveredelung, Biokraftstoffproduktion bis hin zur Wasseraufbereitung und vielen weiteren Anwendungsfeldern.^{35,56-58} Im Jahr 2019 wurde der globale Markt für Festkörperadsorbentien auf ca. 11.1 Milliarden Dollar geschätzt und wies dabei in den letzten 5 Jahren eine jährliche Wachstumsrate von ca. 6 % auf.^{56,59} Es ist dementsprechend davon auszugehen, dass diese Marktparte auch in Zukunft hohe jährliche Wachstumsraten erfahren wird. Dies impliziert nochmals den weltweit steigenden Bedarf nach sauberer, ökologischer und nachhaltiger Energie. Die hocheffiziente Abtrennung kleiner Gase wie CH₄, C₂H₂, N₂, O₂, NO_x und CO₂ mit einem möglichst geringen Energieaufwand nimmt deshalb aus energetischer und ökologischer Sicht einen immer höheren Stellenwert ein.⁶⁰

Die Effektivität und Effizienz physisorptiver Gasseparationen wird hauptsächlich durch thermodynamische und kinetische Effekte dominiert. Zum einen können die Wechselwirkungspotentiale und somit die Affinität zwischen Adsorbat und Adsorbens durch gezielte Porenoberflächenmodifikationen optimiert werden. Zum anderen können die Porengrößen so moduliert werden, dass der Trennprozess hauptsächlich auf Diffusivitätsdifferenzen (kinetische Trennung) der einzelnen Komponenten in den Porenstrukturen beruht. Um die Effizienz physisorptiver Gasseparationen vor allem in der Trennung von Gasmolekülen mit sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften (z.B. Siedepunkte) und kinetischen Durchmessern signifikant zu erhöhen, ist eine exakte Anpassung der Porosität auf die jeweiligen Adsorptive das entscheidende Kriterium.⁶¹ Die hierfür erforderliche Modularität des Porenraums stellt aber vor allem für etablierte Materialien eine

signifikante Limitierung dar, da ihre Porenstruktur und/oder Porenchemie auf molekularer Ebene nicht gezielt angepasst werden kann. Demzufolge ist es nötig fortschrittliche Adsorptionsmaterialien zu entwickeln, die im Stande sind durch molekulares Porendesign den Konflikt zwischen Adsorptionskapazität und Selektivität in der rein physisorptiven Gastrennung zu bewältigen, um den wachsenden, hohen techno-ökologischen Trennanforderungen gerecht zu werden.^{9,12,13,34,35,58,60,62}

Getrieben durch diese Anforderungen wurden in den letzten zwei Jahrzehnten intensive Entwicklungen im Bereich poröser Festkörper für die selektive Separation unternommen. Als Speerspitze für die hocheffiziente Gasseparation physikalisch ähnlicher Gase, haben sich hierbei die mikroporösen metallorganischen Gerüststrukturen (MOFs - *Metal-organic frameworks*) herauskristallisiert.^{48,63-67}

3.3 Fortschrittliche mikroporöse Multitalente

MOFs sind anorganisch-organische Koordinationspolymere (*Porous Coordination Polymers* [PCP]) die durch Kombination organischer Verbindungseinheiten (Linkern) und anorganischen Metallclustern (Knotenpunkten) aufgebaut sind. Die Basis des hochmodularen Konzeptes der MOFs stellt dabei die vielfältige Kombination ihrer Baueinheiten unter Verwendung der retikulären (netzartigen) Chemie dar.⁶⁸ Dies ermöglicht den Zugang zu einer nahezu unbegrenzten Plattform für die rationale Darstellung multifunktionaler, poröser Materialien. So wurden in den letzten zehn Jahren etwa 70000 verschiedene MOF-Materialien mit vielfältigsten Funktionalitäten synthetisiert.^{35,69-72}

Durch das hochmodulare Syntheseprinzip lässt sich das Eigenschaftsprofil ihrer Porenstrukturen gezielt anpassen. Durch geschickte Wahl und Kombination der (funktionalisierten) Linker und Metallcluster lassen sich die Poren hinsichtlich Porengröße und Porenoberfläche auf molekularer Ebene maßschneidern. Weisen die zu trennenden Gasmoleküle sehr ähnliche kinetische Durchmesser, Siedepunkte, Polarisierbarkeiten und/oder Multipolmomente auf, ist dieses gezielte Porendesign der entscheidende Aspekt, um herausfordernde Gastrennungen zu realisieren.⁷³

In der Vergangenheit wurden poröse Festkörper fälschlicherweise als starre Gebilde mit einer Quasi-Immobilität der Gerüststrukturen angesehen. Die dritte Generation der MOFs⁷⁴ weist als markantes Charakteristikum allerdings eine intrinsische Flexibilität der einzelnen gerüstbildenden Komponenten auf, die reversibel und responsiv auf äußere Stimuli reagieren. Um der Bifunktionalität (Kristallinität und Strukturflexibilität) dieser MOFs gerecht zu werden, wurden diese Materialien *Soft porous crystals* (SPC) getauft.⁷⁵ Die Poren in SPCs zeigen eine dynamische Anpassung des Porensystems auf Gastmoleküle. Dieser reversible und selektive Adsorptionsmechanismus wird als *Breathing* oder *Gate-Opening* bezeichnet und hat sich als besonders wertvoll für die selektive Gastrennung physikalisch ähnlicher Gase erwiesen.^{60,75-79}

Besinnt man sich auf die Anforderungen für physisorptive Gasseparationen, dann haben all diese Materialien eine Gemeinsamkeit. Sie streben eine Balance zwischen der höchstmöglichen Selektivität für eine bestimmte Gastspezies bei gleichzeitig geringstmöglichen Regenerationsenergiebedarf an. Dies sind zwei oft orthogonale Eigenschaften. Die kinetische Trennung (Molekularsiebeffekt) kann aus dieser Sicht als das

Optimum angestrebt werden, ist jedoch schwer für reale Gemische ähnlicher Gase umzusetzen, da der Größenunterschied der Gase oft nur wenige Zehntel Ångström beträgt.^{39,80}

Mit den *Hybrid ultramicroporous materials* (HUMs), als Unterklasse der MOFs, ist vor kurzem eine neue ebenfalls modular aufgebaute Materialklasse aufgekommen, die v.a. für komplexe Trennungen ähnlicher Gase Maßstäbe in der Selektivität setzen konnte. Die HUMs zeichnen sich hierbei vornehmlich durch zwei selektivitätssteigernde Charakteristika aus. Zum einen wird die Porengröße im Ultramikroporenbereich präzise auf die Adsorbate eingestellt, zum anderen werden anorganische Linker verwendet, welche in der Lage sind starke elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Adsorbat einzugehen.^{81,82} Durch die präzise Kontrolle der Porengröße und -polarität konnten mit den HUMs hervorragende Leistungen in der Separation kleiner Gase, v.a. für die selektive Separation von CO₂, realisiert werden.^{37,83-86}

Trotz ihrer hervorragenden Trenneigenschaften verhindern die hohen Materialkosten und die komplexen Herstellungsverfahren dieser Materialklassen eine industrielle Anwendung in der Gasseparation.⁸⁷

Eine kostengünstigere, leistungsäquivalente und ebenfalls hochmodular aufgebaute Alternative stellen mikroporöse, organisch gepillarte Schichtsilikate, die sogenannten MOPS dar, die im Rahmen dieser Arbeit besonders hervorzuheben sind.

3.4 Mikroporöse, organisch gepillarte Schichtsilikate (MOPS)

3.4.1 Einführung in die Welt der gepillarten Schichtsilikate

1955 berichteten Barrer *et al.* erstmals, dass Schichtsilikate durch einen einfachen Ionenaustauschprozess mit kationischen, organische Abstandshaltern (Pillar) in mikroporöse Materialien umgewandelt werden können.⁸⁸ Dies kann als die Geburtsstunde der Mikroporösen organisch gepillarten Schichtsilikate, kurz MOPS, bezeichnet werden.

Ein Kennzeichen von MOPS ist, dass ihre permanente Mikroporosität im Zwischenschichtraum zweier angrenzender Schichtsilikatlamellen zwischen einzelnen Pillar lokalisiert ist. Die symmetrische, räumliche Anordnung der Pillar ist somit die Grundvoraussetzung für eine enge Porengrößenverteilung, welche wiederum für die Effizienz jedes Trennprozesses entscheidend ist.⁸⁹⁻⁹² In MOPS beruht die Verteilung der Pillar im Zwischenschichtraum ausschließlich auf nicht-gerichteten elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Pillar und Schichtsilikat und der repulsiven Abstoßung der kationischen Pillar. Für eine enge Porengrößenverteilung in MOPS ist deswegen eine homogene Schichtladung des verwendeten Schichtsilikates von essentieller Bedeutung. Diese ist in natürlichen Schichtsilikaten nicht gegeben (s. Kapitel 3.4.2).⁹³ Aus diesem Grund sind natürliche Schichtsilikate zur Herstellung von MOPS unbrauchbar.⁹⁴ Für MOPS geeignete, ladungshomogene Schichtsilikate wie z.B. ein Fluorohectorit mit der Summenformel $\text{Na}_{0,5}[\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5}]^{\text{okt}}[\text{Si}_4]^{\text{Tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2$ konnten von Breu *et al.* durch schmelzsynthetische Herstellungsverfahren im größeren Maßstab realisiert werden.⁹⁵⁻⁹⁸ Diese können als anorganische Gerüststrukturen für MOPS dienen.

3.4.2 Strukturelle Aspekte und Morphologie des verwendeten Schichtsilikates

Als Ausgangspunkt für die Synthese von MOPS dienen synthetische 2:1 Schichtsilikate, welche durch ein schmelzsynthetisches Verfahren charakteristischerweise in mikrometergroßen Plättchen (lateraler Durchmesser: $\sim 20 \mu\text{m}$; Taktoidhöhe: ca. 500 nm) erhalten werden (Abbildung 3, links). Die einzelnen Taktoiden bestehen aus parallel gestapelten Silikatlamellen (Abbildung 3, Mitte). Eine einzelne Lamelle setzt sich wiederum aus zwei Tetraederschichten und einer Oktaederschicht zusammen (Abbildung 3, rechts), weswegen man von 2:1 Schichtsilikaten spricht. Die Tetraederschichten setzen sich aus SiO_4^{4-} Tetraedern zusammen, welche über die drei Ecken der basalen Sauerstoffatome zu endlosen Schichten der Zusammensetzung $\infty[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ verknüpft sind. Die apikalen Sauerstoffatome sind Teil einer sich anschließenden, kantenverknüpften Oktaederschicht. Die zur vollständigen Ausbildung der Oktaederschicht benötigten Anionen liegen im Zentrum der hexagonalen Lücken der Tetraederschichten, auf Höhe der apikalen Sauerstoffatome.⁹⁹ Bei den in dieser Arbeit verwendeten Silikaten waren es Fluorid-Ionen.

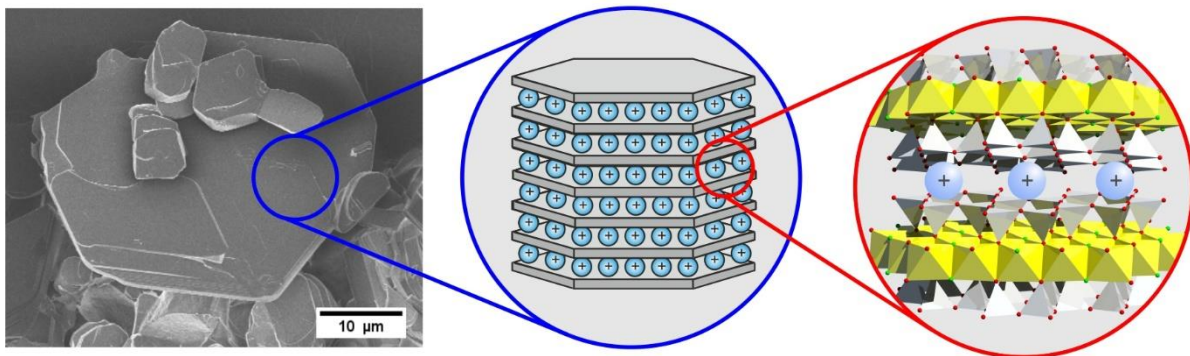


Abbildung 3. Vom Partikel zur Struktur eines 2:1 Schichtsilikates. REM-Aufnahme eines Schichtsilikat-Taktoids (links), schematische Darstellung des Schichtaufbaus des Taktoids (Mitte) und ein Ausschnitt aus dessen strukturellem Aufbau. Es werden zwei Silikatlamellen mit ihrem typischen 2:1 Tetraeder/Oktaederaufbau mit Zwischenschichtraum gezeigt (rechts).

Die negative Schichtladung von 2:1 Schichtsilikaten wird bereits während der Synthese fixiert und resultiert aus einer isomorphen Substitution von höher valenten Strukturkationen gegen niedervalentere Kationen in den Tetraeder- und/oder Oktaederschichten. Die negative Schichtladung wird durch den Einbau mobiler Kationen in den Zwischenschichtraum kompensiert. In natürlichen Schichtsilikaten oder sogar in synthetischen Schichtsilikaten, welche unter 1000°C hergestellt wurden, führt die isomorphe Substitution jedoch unweigerlich zur Entmischung unterschiedlicher oktaedrischer Kationen und damit zu Ladungsinhomogenitäten.^{93,100} Bei der schmelzsynthetischen Herstellung von 2:1 Schichtsilikaten bei Temperaturen über 1000°C hingegen sorgt der viel höhere Entropiebeitrag für eine isomorphe Substitution, die einem echten Mischkristall sehr nahe kommt. Solche Schichtsilikate sind auf sehr kleinen Längenskalen (ca. 1 nm) statistisch homogen.^{95-98,101,102} Eine direkte Konsequenz dieser extrem hohen Schichtladungshomogenität ist die Uniformität ihrer intrakristallinen Reaktivität. So konnten bereits mit dieser Qualität an Schichtsilikat durch partiellen Ionenaustausch mit hoher Präzision eindimensional geordnete Heterostrukturen synthetisiert werden.^{103,104}

3.4.3 Vom schmelzsynthetischen Schichtsilikat zum MOPS mit hochmodularer Porosität

MOPS werden mit Hilfe einer schnell und einfach zu handhabenden Eintopfreaktion hergestellt. Die Zwischenschichtkationen der eben vorgestellten ladungshomogenen, synthetischen Schichtsilikate werden hierbei gegen (metall-) organische Kationen ausgetauscht (*gepillart*). Der Begriff des *Pillaring* wurde 1999 von der IUPAC als die Überführung einer schichtartigen Verbindung in ein thermisch stabiles mikro- und/oder mesoporöses Material mittels einer topotaktischen Reaktion, definiert.¹⁰⁵ Um Mikroporosität in MOPS zu generieren, muss die Äquivalentfläche (Fläche pro Ladung) des Pillars deutlich kleiner als die Äquivalentfläche des Schichtsilikates sein.^{90,94}

Die Mikroporenmorphologie in MOPS wird entscheidend von der Wahl des Pillars beeinflusst, da dieser wesentlich zur Porenoberfläche beiträgt. Die Pillar können hierbei in Größe, Form und Valenz variiert und entsprechend des Einsatzzwecks chemisch funktionalisiert werden (Abbildung 4). Die thermische Stabilität von MOPS wird dabei direkt durch die Zersetzungstemperatur des Pillars bestimmt. Vorteilhaft ist jedoch, dass die organischen Moleküle durch den Einbau in das Schichtsilikat thermisch stabilisiert werden. Deswegen wird die Zersetzungstemperatur zu deutlich höheren Temperaturen als im isolierten Salz verschoben. MOPS sind typischerweise weit über 250 °C stabil. Für einen mit metallorganischem Tris-Bipyridin gepillarten MOPS konnten bereits Temperaturstabilitäten bis über 400 °C erreicht werden.^{106,107}

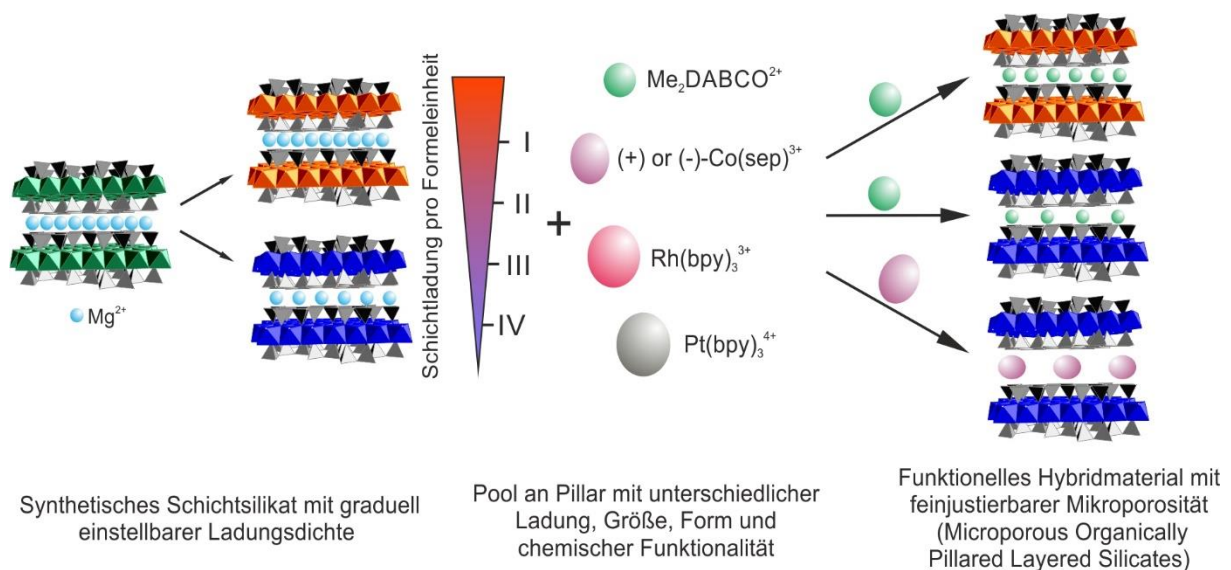


Abbildung 4. Schematische Darstellung des Modularen Konzepts der Mikroporösen organisch gepillarten Schichtsilikate. Ausgehend von einem synthetischen Schichtsilikat, dessen Ladungsdichte postsynthetisch kontinuierlich moduliert werden kann, werden MOPS durch einen einfachen Ionenaustausch mit Pillar unterschiedlicher Form, Größe, Valenz und chemischer Funktionalität synthetisiert.

[108] - Adapted with permission of The Royal Society of Chemistry.

Ein weiteres Kennzeichen von MOPS ist ihre anisotrope Mikroporenform, deren Höhe ($d_{\text{Höhe}}$) und Breite (d_{Breite}) systematisch separat und orthogonal zueinander eingestellt werden kann (Abbildung 5). Durch den elektrostatischen Druck zwischen dem kationischen Pillar und der anionischen Gerüststruktur orientieren sich die Pillar im Zwischenschichttraum so, dass der Basalabstand minimiert wird. Die Porenhöhe ($d_{\text{Höhe}}$) entspricht in MOPS somit direkt der kürzesten Achse des Pillars. Durch geeignete Wahl des Pillars kann der Poreneingang im Bereich der Ultramikroporosität liegen, was MOPS für eine kinetische Separation von Gasmischungen qualifiziert. Der horizontale Porendurchmesser (d_{Breite}) wird hingegen durch

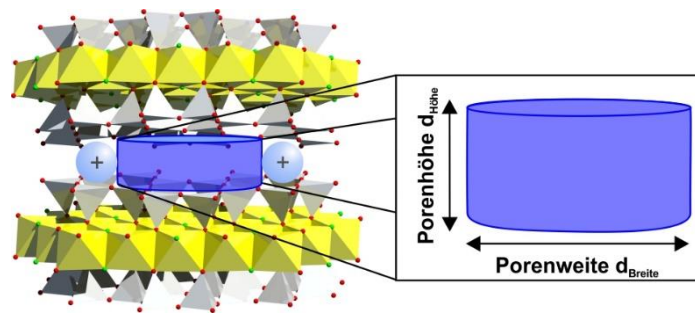


Abbildung 5. Schematische Darstellung der Poren in MOPS.

die Packungsdichte der Pillar festlegt, welche direkt mit der Ladungsdichte des Silikates korreliert (Abbildung 4).^{94,108} Im Gegensatz zu den MOFs sind in MOPS die einzelnen Baueinheiten nicht durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft. Die räumliche Anordnung der Pillar wird nur durch elektrostatische Wechselwirkungen gesteuert, wodurch die laterale Porosität in MOPS hauptsächlich von der Größe und Homogenität der Schichtladung des verwendeten Silikates abhängt.¹⁰⁸

Einer der einzigartigen Vorzüge von MOPS ist, dass die Schichtladung dieser synthetischen Schichtsilikate, und damit der laterale Porendurchmesser, post-synthetisch unter Ausnutzung des thermisch kontrollierten Hofmann-Klemen-Effektes¹⁰⁹ im sub-Ångström Bereich feinjustiert werden kann.¹⁰⁸ Die langreichweitige Pillarordnung und die enge Porengrößenverteilung wird durch diesen Prozess nicht negativ beeinflusst.^{106,110} Die Modulation einer eng abgestimmten Porengrößenverteilung im sub-Ångström Bereich ist dabei ein Schlüsselement in selektiven Trennprozessen.^{61,92,111} Diese präzise Porenkontrolle vermögen die im Vorfeld vorgestellten Materialien (MOFs und HUMs) nicht zu bieten, da deren Poren nur in Größenordnungen der chemischen Bindungslängen ihrer Baueinheiten eingestellt werden können.

Wir konnten in ersten Arbeiten bereits zeigen, dass die präzise Einstellung der Pillardichte und damit der Porengröße auf dem molekularen Level maßgeblich die Effizienz chiraler und größenselektiver Trennprozesse in MOPS steigert.¹⁰⁸

Die Materialklasse der MOPS vereint somit die grundlegenden Konzepte der „Komponenten-Modularität“ und der „funktionalisierbaren Porosität“ innerhalb einer Struktur, mit der Option die Porosität kontinuierlich im sub-Ångström Bereich gezielt einzustellen. Diese inhärente Flexibilität ermöglicht eine Optimierung der Gast/Wirts-Wechselwirkungen innerhalb einer Gerüststruktur. Unter Betrachtung der vorgestellten Parameter existiert demnach mit den MOPS eine neue Materialklasse anorganisch-organischer Hybridmaterialien, welche es durch ihre inhärente Modularität vermag, die Porengröße und -geometrie und Polarität des Porenraumes rational auszubalancieren um somit den „Sweet Spot“ für herausfordernde, selektive adsorptive Gasseparationen zu finden.

3.5 Messmethoden: Gleichgewichts- und dynamische Sorption an Festkörpern

3.5.1 Physisorption als klassische texturdeskriptive Analyse poröser Materialien

Zur Einordnung der materialspezifischen Kenndaten (mikro-) poröser Materialien werden Analysemethoden benötigt, welche eine Texturbeschreibung des Adsorbens ermöglichen. Diese Materialcharakteristika werden durch die klassische Gasadsorption gewonnen. Die Gasadsorption bezeichnet hierbei die Anlagerung eines Gast-Moleküls an eine Oberfläche. Abbildung 6 zeigt schematisch die Begriffsdefinitionen der bei einem Adsorptions- bzw. Desorptionsvorgang an einer Oberfläche beteiligten Komponenten.

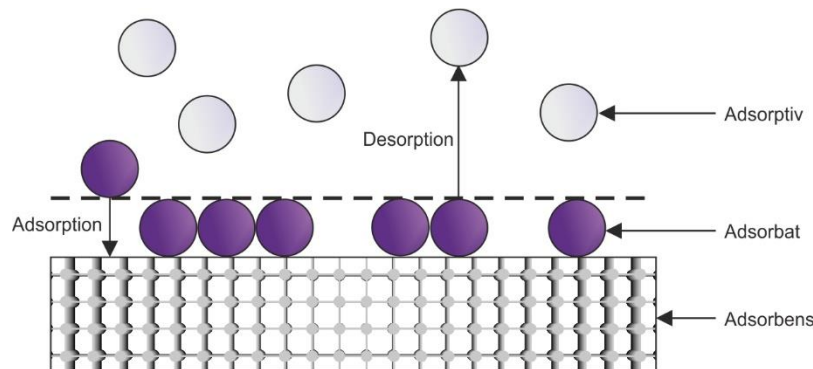


Abbildung 6. Schematische Darstellung des Adsorptionsvorgangs inklusive Veranschaulichung der Begrifflichkeiten.

Grundsätzlich unterscheidet man bei der Gasadsorption zwischen Physisorption und Chemisorption. Bei der Physisorption gehen die Gastmoleküle rein physikalische Wechselwirkungen mit dem Adsorbens (van-der-Waals Wechselwirkungen) ein, während es bei der Chemisorption zur chemischen Bindungsbildung zwischen Adsorptiv und Adsorbens kommt.^{8,112} Die Adsorption stellt dabei einen exothermen Prozess dar, bei welchem Energie in Form der Adsorptionswärme (Q_{st}), welche auch als isostere Adsorptionseenthalpie bezeichnet wird, freigesetzt wird. Q_{st} ist somit ein Maß für die Stärke eines Adsorptionsprozesses und spiegelt instantan wider, wieviel Energie für die Regeneration des Adsorbens benötigt wird. Es gilt als anerkannt, dass Q_{st} für physisorptive und v.a. praxisrelevante Adsorptionsprozesse von CO_2 60 kJ/mol nicht übersteigen sollte, da so neben einer ausreichend hohen CO_2 -Adsorbens Wechselwirkung milde Regenerationseigenschaften ermöglicht werden.¹¹³

Gemäß IUPAC sind Adsorbentien texturanalytisch hauptsächlich hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche, ihres spezifischen Porenvolumens, mittleren Porenradius bzw. Porenradienverteilung, ihrer Adsorptionskapazität und ihrer Q_{st} zu vergleichen. Diese Kenndaten werden durch die Aufnahme von Physisorptionsisothermen erhalten. Für Adsorbat/Adsorbens Systeme stellen sich bei konstanter Temperatur für definierte Partialdrücke spezifische Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichte ein. Adsorptionsisothermen stellen hierbei das bei einem bestimmten Partialdruck adsorbierte Volumen in Abhängigkeit vom Relativdruck p/p_0 dar. Wobei p dem Gleichgewichtsdruck des Adsorptives und p_0 dem Sättigungsdampfdruck des reinen Adsorptivs entspricht.⁸

Traditionellerweise werden Adsorptionsisothermen mit N_2 bei Flüssigstickstofftemperatur (77 K) gemessen, da N_2 kostengünstig und allgemein verfügbar ist. Allerdings wurde festgestellt, dass sich durch das Quadrupolmoment von N_2 Nachteile bei der Charakterisierung

von (Ultra-) Mikroporen ergeben, da dieses mit den Porenoberflächen wechselwirkt. Dadurch liegt der Fülldruckbereich für Mikroporen in einem sehr niedrigen Relativdruckbereich ($10^{-7} < p/p_0 < 10^{-5}$). Als Alternative hat sich Argon bei 87 K als Messgas etabliert. Aufgrund des nicht vorhandenen Quadrupolmomentes zeigt es keine Wechselwirkungen mit (polaren) Porenwänden. Im Vergleich zu N_2 bei 77 K, werden mit Argon die Mikroporen bei deutlich höheren Relativdrücken ($10^{-5} < p/p_0 < 10^{-3}$) gefüllt. Das führt zu deutlich verkürzten Äquilibrierzeiten, sodass vor allem für mikroporöse Materialien hochauflösende Argon Adsorptionsisothermen messbar sind.^{8,112}

Die Form der Isotherme lässt einen ersten qualitativen Rückschluss auf die vorliegende Porosität bzw. der Porengrößen zu. Die IUPAC hat die druckabhängigen Adsorptionsisothermenverläufe hierfür in sechs verschiedene charakteristische Grundformen unterteilt.^{8,112} Ferner lässt sich aus den Adsorptionsisothermen durch Anwendung des von Brunauer, Emmett und Teller entwickelten Modells (BET-Modell) die spezifische innere Oberfläche poröser Materialien berechnen (Gleichung 1).^{8,112,114,115}

$$\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p_0) \quad (1)$$

In der Gleichung entspricht n der Adsorbatmenge für einen bestimmten Relativdruckbereich p/p_0 und n_m der spezifischen Monolagenkapazität. C ist eine systemabhängige, empirische Stoffkonstante.

Bei Auftragung der linearisierten Form der BET-Gleichung als Funktion des Relativdruckes können aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt direkt die Größen C und n_m bestimmt werden. Durch Multiplikation der so ermittelten Monolagenkapazität n_m mit der molekularen Querschnittsfläche des Adsorbates σ_m und der Avogadro-Konstante N_A lässt sich nach Gleichung 2 die spezifische BET-Oberfläche a_s (der Masse m) des Materials berechnen.^{8,112}

$$a_s(BET) = \frac{n_m \cdot \sigma_m \cdot N_A}{m} \quad (2)$$

Für die Validität des BET-Modells für mikroporöse Materialien muss man jedoch einige Richtlinien einhalten, welche von Rouquerol *et al.* definiert wurden.¹¹⁶ Für die Gültigkeit des BET-Modells dürfen nur solche Adsorptionsdaten verwendet werden, mit welchen der Term $n(1-p/p_0)$ für steigende Relativdrücke kontinuierlich ansteigt. Zudem muss der Relativdruckbereich, bei welchem die Monolagenadsorption (n_m) vollständig erfolgt ist, in dem ausgewählten Relativdruckintervall enthalten sein. Als drittes Kriterium wird vorgegeben, dass C , welches einen Hinweis auf die Größenordnung der attraktiven Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung gibt, größer als 0 sein muss.

Um die Porenradienverteilung und die korrelierenden Porenvolumina mikroporöser Adsorbentien zu evaluieren wird hauptsächlich die Nichtlokale Dichtefunktionaltheorie (*non-local density functional theory*) appliziert. Bei dieser Methode wird durch statistische Methoden für ein gegebenes Adsorptiv/Adsorbens-Paar eine Schar an theoretischen Modellisothermen ($N(p/p^0, W)$) für unterschiedliche Porengrößen und -geometrien berechnet. Dieser Isothermen-Satz wird als Kernel bezeichnet und dient als theoretische Referenz für ein spezifisches Adsorptionssystem. Die Berechnung der Porengrößenverteilungsfunktion $f(W)$ basiert nun auf der Lösung der integralen Adsorptionsgleichung GAI (*general adsorption*

isotherm), welche eine Korrelation der experimentellen Adsorptionsisotherme ($N(p/p^0)$) mit dem Kernel herstellt. Die GAI-Gleichung eines Adsorptiv/Adsorbens-Paares liegt hierbei in folgender Form vor (Gleichung 3):^{8,112,114,117}

$$N(p/p^0) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} N(p/p^0, W) f(W) dW \quad (3)$$

Ein Vergleich der berechneten Isothermen mit der experimentell ermittelten Adsorptionsisotherme liefert dabei eine Porengrößenverteilung für das Material.

Wie im Vorfeld bereits erwähnt, ist Q_{st} ein Maß für die Stärke des Adsorptionsprozesses.¹¹⁸ Voraussetzung für die Bestimmung von Q_{st} für ein Adsorptiv sind Isothermendaten unterschiedlicher Temperatur. Der Betrag von Q_{st} wird nachfolgend aus dem temperaturabhängigen Verlauf der Physisorptionsisothermen gewonnen. Q_{st} beschreibt die Energie, die durch den Phasenübergang (gasförmig zu adsorbierter Phase) einer infinitesimalen Anzahl von Molekülen bei konstanten Druck und Temperatur hervorgerufen wird und wird als Funktion des Adsorbatvolumens über die *Clausius-Clapeyron*-Gleichung berechnet (Gleichung 4).¹¹⁹

$$Q_{st} = -R \left[\frac{\partial \ln p}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_n \quad (4)$$

R repräsentiert die allgemeine Gaskonstante, p den Druck, T die Temperatur und n den Betrag der adsorbierten Gasmenge.

Durch logarithmische Auftragung des Druckes gegen die reziproke Temperatur bei konstanter Beladung, erhält man die korrespondierenden Adsorptionsisosteren (Gleichung 5).

$$\ln p = -\frac{Q_{st}}{R} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (5)$$

Aus den jeweiligen Geradensteigungen in der so erhaltenen Geradenschar ergibt sich direkt die beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie.

Die so erhaltenen Texturdaten für poröse Materialien sind hochinteressant, lassen aber kaum konkrete Rückschlüsse für die praxisrelevante Anwendung in der Mischgastrennung zu. In der Vergangenheit wurden mit der Henry-Methode¹²⁰ oder der *Ideal Adsorbed Solution Theory* (IAST)¹²¹ Mischungstheorien vorgeschlagen, welche theoretische Voraussagen über das Mischgasadsorptionsverhalten und somit der Selektivitäten in Trennprozessen zulassen. Allerdings spiegeln diese Methoden die Realität nur in Ansätzen wider. Eventuell auftretende Koadsorptionsphänomene, intermolekulare Wechselwirkungen oder Verdrängungsprozesse, wie sie im Realgasgemisch zu erwarten sind, werden nur unzureichend in diesen Modellen abgebildet. Die rein texturdeskriptive Analyse von Isothermen ermöglicht demnach keine umfassende, realitätsnahe Beschreibung technischer Adsorptionsprozesse. Hierfür werden dynamische Sorptionsverfahren mit Mehrkomponentengasgemischen benötigt, welche nur durch Durchbruchexperimente geliefert werden können.

3.5.2 Dynamische Durchbruchskurvenexperimente

In technischen Prozessen werden zur adsorptiven Trennung gasförmiger Mischungen hauptsächlich diskontinuierlich betriebene Festbettadsorber verwendet. Hierzu werden zwei Kolonnen parallelgeschaltet. Während die eine mit dem Adsorptiv durchströmt wird, wird die andere regeneriert. Wie bereits in Kapitel 3.2 erläutert, werden Festbettadsorber für adsorptive Trennprozesse hauptsächlich in dynamischen Druckwechselverfahren (PSA oder VSA) betrieben.¹²² Die Effizienz der Gasseparation beim Durchströmen eines solchen Festbettadsorbers ist einer hochdimensionalen Anzahl verschiedener Sorptions- und Transportparameter, wie z.B. Druck, Temperatur, Gaszusammensetzung, Sorptionskinetik, -wärme, -gleichgewichten, inter- und intrapartikuläre Diffusion, Ko-Adsorption und Verdrängungsvorgängen, unterworfen.^{123,124} Praxisrelevante Informationen für die im Festbett ablaufenden komplexen und dynamischen Trennprozesse können infolgedessen ausschließlich durch eine möglichst exakte Simulation der realen Anwendungsbedingungen erhalten werden. Solche Daten können durch Durchbruchexperimente an Festbettadsorbern generiert werden.

Das dynamische Verhalten in Festbettadsorbern wird im Folgenden exemplarisch unter Betrachtung einer einzelnen Komponente betrachtet.

Beim Durchströmen eines Festbettadsorbers bildet sich ein Konzentrationsgradient aus, innerhalb dessen die Konzentration des Adsorptives von der Ausgangskonzentration c_0 bis auf eine minimale Austrittskonzentration c_i abfällt (Abbildung 7A). Das Festbett kann somit in drei Zonen eingeteilt werden. In die beladene Zone, in der das Adsorbens bereits gesättigt ist und somit kein Stoffübergang mehr stattfindet. In die Massentransferzone (MTZ), in welcher die Beladung des Adsorbens stattfindet, und in die unbeladene Zone ohne Stoffübergang. Durch die fortlaufende Nachströmung von Adsorptiv wandert die MTZ mit fortschreitender

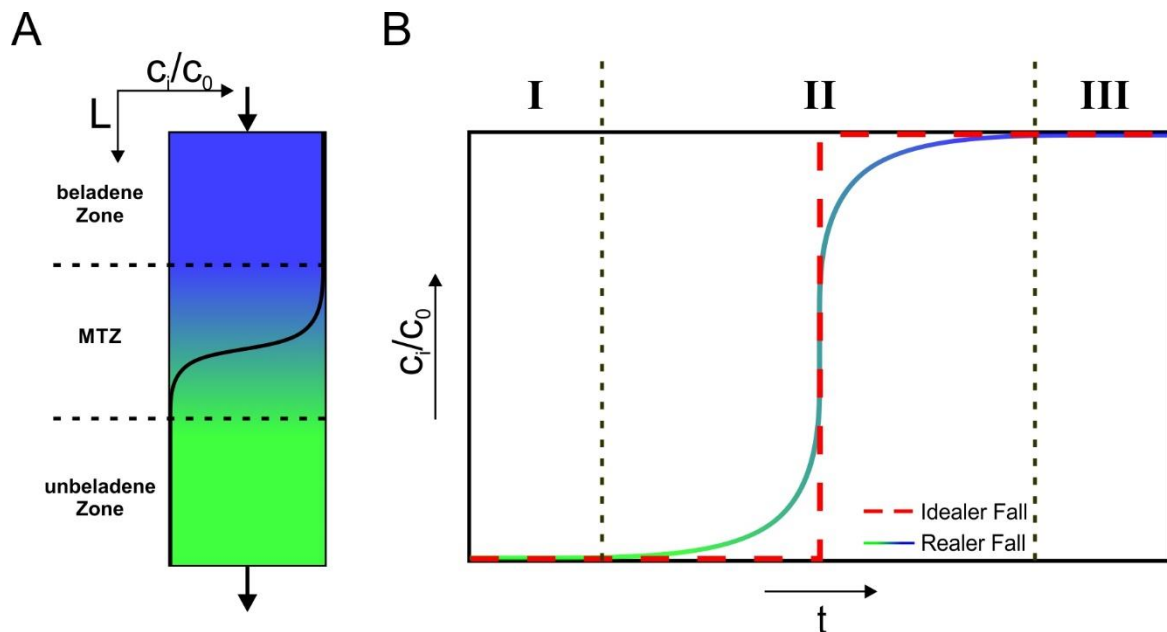


Abbildung 7. Schematische Darstellung der Massenübergangszone in Festbettadsorbern und der dazu korrespondierenden Durchbruchskurve.

A) Darstellung des Konzentrationsgradienten c_i/c_0 im Festbett mit der Länge L und die sich daraus in drei Zonen ergebende Einteilung in einem Festbettadsorber.

B) Aus dem zeitabhängigen Konzentrationsverlauf des Adsorptives am Ausgang des Festbets ergebendes Konzentrationsprofil - die Durchbruchskurve.

Betriebsdauer immer weiter die Adsorberkolonne entlang. Den Zeitpunkt, zu welchem die MTZ den Ausgang der Adsorberkolonne erreicht und zum ersten Mal Adsorptiv im Ausgangsstrom nachweisbar ist ($c_i/c_0 > 0$), nennt man Durchbruchpunkt. Der zeitabhängige Konzentrationsverlauf eines Adsorptives (c_i/c_0) am Ausgang des Adsorbers ist dabei als Durchbruchkurve definiert (Abbildung 7B).¹²²

Die Durchbruchkurve lässt sich ebenfalls in drei Segmente einteilen (Abbildung 7 B). Segment I wird als „ungesättigte Zone“ bezeichnet und ist dadurch charakterisiert, dass der Durchbruch des Adsorptivs noch nicht erfolgt ist und der Adsorber das Adsorptiv noch vollständig adsorbiert ($c_i/c_0 = 0$). In Segment III, der „gesättigten Zone“ ($c_i/c_0 = 1$) ist der Adsorber vollständig beladen und befindet sich im Gleichgewicht mit dem durchströmenden Adsorptiv. Segment II stellt die MTZ ($0 < c_i/c_0 < 1$) dar und gibt die Menge „unbrauchbaren“ Adsorptivs in einem dynamischen Trennprozess wieder, da hier am Ausgang des Adsorbers keine Reingase abgenommen werden können. Die Länge der MTZ ist technisch sehr wertvoll, da ihr Verhältnis zur Schütthöhe L des Adsorbens die Adsorptionskapazität des Adsorbers bestimmt. Im idealen Fall stellt die MTZ eine Stufenfunktion dar (Abbildung 7B).¹²⁵ Aus Position und Verlauf der MTZ der Durchbruchkurve lassen sich Rückschlüsse über die Sorptionskinetik des Adsorbers ziehen. Eine schnellere Kinetik hat dabei zur Folge, dass die Durchbruchkurve steiler und somit die MTZ schmaler wird. Weisen die Reingasisothermen eine Typ-I Isotherme und das Adsorptiv somit eine große Affinität für das Adsorbens auf, erfolgt der Adsorptionsprozess in der Regel schneller, was eine kürzere MTZ zur Folge hat. Die Größe der MTZ hängt des Weiteren noch von der axialen Dispersion (beschreibt die Scherung der Strömungsgeschwindigkeit in Relation zum Strömungsquerschnitt des Adsorbers), der Packungsdichte und -größe der Partikel sowie der Thermodynamik ab.^{122,126}

Durch Bilanzierung der Volumenströme und Integration der Durchbruchkurve bis zu einer festgelegten Austrittskonzentration (c_i/c_0) lassen sich die Sorptionskapazitäten (n_{ads}) berechnen.¹²⁷ Die Sorptionskapazität berechnet sich hierbei aus der Differenz der Stoffmenge des Adsorptives, welches in den Adsorber hineingeströmt (n_{in}) bzw. ausgetreten (n_{aus}) ist (Gleichung 6).

$$n_{ads} = n_{in} - n_{aus} \quad (6)$$

Im realen System muss zudem die Stoffmenge, die sich im freien Gasvolumen des Adsorbers befindet, abgezogen werden (Totzeit-Korrektur). Dies wird durch eine Leerzellenmessung realisiert. Die Zelle muss hierfür mit einem Material befüllt sein, welches keine Adsorptionseigenschaften aufweist, und gleichzeitig eine ähnliche Partikelgröße und -geometrie wie das Adsorbens besitzt.

Im Fluss kann die adsorbierte Menge als Differenz der Integrale der ein- und ausfließenden Stoffmengenströme ($\dot{n}_{in/aus}$) des Adsorptives als Funktion der Zeit formuliert werden (Gleichung 7):

$$n_{ads} = \int \dot{n}_{in}(t)dt - \int \dot{n}_{aus}(t)dt \quad (7)$$

Unter Annahme des idealen Gasgesetzes können die Stoffmengenströme als Volumenströme $\dot{V}_{in/aus}$ in Abhängigkeit der Volumenfraktionen $y_{in/aus}$ der Adsorptive beschrieben werden (Gleichung 8):

$$n_{ads} = \int \dot{V}_{in}(t) \frac{y_{in}(t)}{V_m} dt - \int \dot{V}_{aus}(t) \frac{y_{aus}(t)}{V_m} dt \quad (8)$$

\dot{V}_{in} und y_{in} sind aus den Messbedingungen bekannt, während y_{aus} am Adsorberausgang gemessen wird. Um Gleichung 8 lösen zu können, müssen die Volumenstromänderungen \dot{V}_{aus} an der Austrittsseite des Adsorbers betrachtet werden. Diese werden messbar, indem parallel zu den Adsorptiven ein nicht-adsorbierendes Trägergas wie z.B. Helium als Referenz mit einem konstanten Volumenstrom mitläuft und dessen Volumenanteil im Gesamtgasstrom gemessen wird. Die Volumenströme der Adsorptive werden auf diesen referenziert, wodurch \dot{V}_{aus} nach Gleichung 9 zugänglich wird und somit Gleichung 8 gelöst werden kann.

$$\dot{V}_{aus}(t) = \frac{\dot{V}_{interner\ Standard}(t)}{y_{interner\ Standard}(t)} = \frac{\dot{V}_{interner\ Standard}(t)}{1 - \sum_{i=1}^n y_{Adsorptive,i}(t)} \quad (9)$$

Bei der Integration von Durchbruchkurven gibt es hauptsächlich zwei relevante Sorptionskapazitäten.

Geschieht die Integration bis zum vollständigen Durchbruch des Adsorptives bei t_s ($c_i/c_0 = 1$) erhält man die Gleichgewichtsbeladung des Adsorbers, die sogenannte Sättigungskapazität. Die Adsorptionskapazität bei 1 % Durchbruch ($c_i/c_0 = 0.01$) ist als Durchbruchkapazität definiert¹²⁸ und wird erhalten, wenn man die Durchbruchkurve von t_0 bis t_D integriert (Abbildung 8). In industriellen Prozessen wird nicht bis zur Gleichgewichtseinstellung gewartet. Im Vergleich zur Sättigungskapazität ist somit die Durchbruchkapazität erheblich praxisrelevanter, da sie die technisch nutzbare Sorptionskapazität des Adsorbers widerspiegelt. Die Durchbruchkapazität wird ausnahmslos durch dynamische Messungen erhalten. Technisch relevante Adsorptionsmittel sollten hohe Durchbruchkapazitäten erreichen und simultan eine geringe Differenz zwischen Sättigungs- und Durchbruchkapazität aufweisen, um die Menge der technisch unbrauchbaren Adsorptionskapazität zu minimieren.

Im Folgenden werden die Ausführungen für Durchbruchkurven auf binäre Gasgemische (in der Praxis ternär, wenn man das notwendige Trägergas miteinbezieht) ausgeweitet. In Abbildung 9 A sind beispielhaft die Durchbruchkurven der einzelnen Komponenten einer

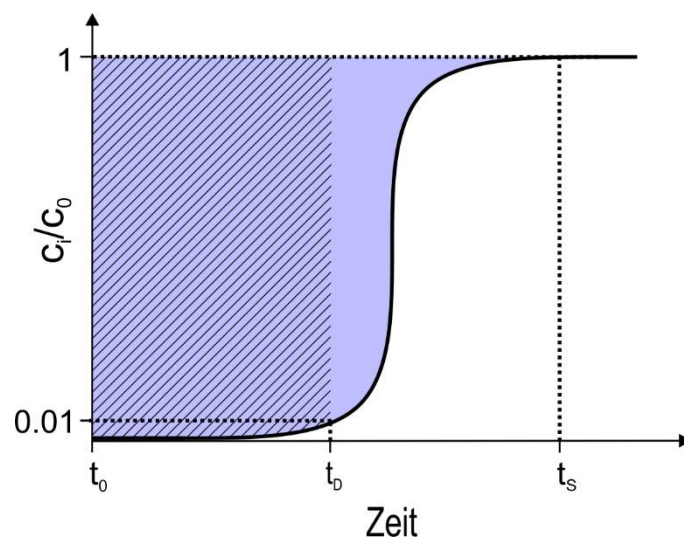


Abbildung 8. Durchbruchkurve für eine Gaskomponente (in Gegenwart eines Trägergases) mit der Durchbruchzeit t_D und der Zeit bis zur vollständigen Sättigung des Adsorbers t_s . Durch Integration von t_0 bis t_s lässt sich die Sättigungskapazität (blaue Fläche) berechnen. Durch Integration bis 1 % Durchbruch bei t_D lässt sich die technisch wertvolle Durchbruchkapazität (schraffierte Fläche) berechnen.

binären Mischung dargestellt. Für die Durchbruchs- und Sättigungskapazitäten gelten dieselben Bedingungen und Berechnungen (Gleichungen 6 bis 9) wie für den Durchbruch einer einzelnen Komponente. Das Gas mit der geringeren Adsorptionspräferenz (Gas 1, rote Linie) bricht zuerst durch, während Gas 2 (schwarze Linie) mit der präferierten Adsorption zeitlich verzögert zu Gas 1 durchbricht. Für die schwächer adsorbierende Gaskomponente Gas 1 ergibt sich ein Überschwinger ($c_i/c_0 > 1$). Der Überschwinger kann hierbei auf zwei Effekten beruhen. Zum einen kann er auf einem Aufkonzentrationseffekt, durch das Fehlen von Gas 2, im Gasstrom beruhen. Zum anderen kann er auf einem Verdrängungseffekt der schwächer gebundenen Komponente (Gas 1) durch die stärker gebundene Komponente (Gas 2) basieren. Die Aufklärung des Ursprunges der Effekte kann in Anwesenheit eines Trägergases durch die im Vorfeld erwähnte zeitliche Darstellung der Stoffmengenströme im Adsorber erfolgen. Der Überschwinger muss zur Berechnung der Sättigungskapazität von Gas 1 subtrahiert werden (in Abbildung 9 A mit dem „-“ dargestellt).

Mit Kenntnis der Sättigungskapazitäten der einzelnen Komponenten lässt sich über Gleichung 10 die dynamische Selektivität $\alpha_{1,2}$ des Adsorbers für das untersuchte Gasgemisch berechnen.

$$\alpha_{1,2} = \left(\frac{q_1}{q_2}\right) \cdot \left(\frac{y_2}{y_1}\right) \quad (10)$$

$q_{1,2}$ entsprechen den Sättigungskapazitäten und $y_{1,2}$ den Volumenanteilen der Gase 1 respektive 2 des verwendeten Gasgemisches.¹²⁹

Eine weitere Größe um die Wirtschaftlichkeit und die Trennleistung eines Adsorbers zu evaluieren, ist der zeitliche Abstand zwischen den Durchbrüchen der beiden Komponenten (Abbildung 9 B). Innerhalb dieses Zeitintervalls ($t_{D,1} \rightarrow t_{D,2}$) besteht der Austrittsgasstrom

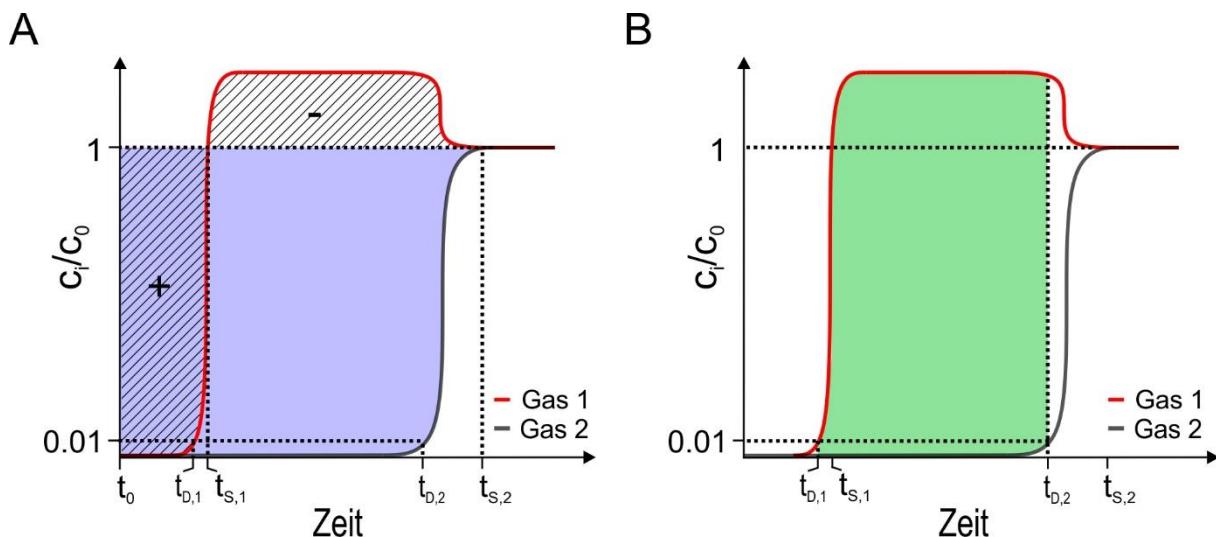


Abbildung 9. Beispielhafte Darstellung der Durchbruchkurven für ein binäres Gemisch in Gegenwart eines nicht-adsorbierbaren Trägergases.

A) Darstellung der Integrationsbereiche zur Berechnung der Sättigungskapazitäten für beide Komponenten im Gasstrom. Zur besseren Übersicht wurden nur die Integrationsflächen für die Sättigungskapazitäten dargestellt (schraffiert: schwächer adsorbierendes Gas; blau: stärker adsorbierendes Gas). Um die Sättigungskapazität für Gas 1 zu erhalten muss von der Integrationsfläche bis $t_{s,1}$ (mit einem „+“ markiert) der Überschwinger (mit einem „-“ markiert) subtrahiert werden. Die Durchbruchkapazitäten von Gas 1 bzw. Gas 2 können analog zu Abbildung 7 durch Integration der Fläche von t_0 zu $t_{D,1}$ respektive $t_{D,2}$ berechnet werden.

B) Darstellung der abtrennbaren Menge der schwächer adsorbierenden Komponente. In diesem Fall Gas 1.

praktisch vollständig aus dem schwächer adsorbierten Gas 1 und berechnet sich aus dem Volumenstrom und der Integrationsfläche der Durchbruchkurve des schwächer adsorbierten Gases 1 zwischen den Durchbruchzeiten $t_{D,1}$ und $t_{D,2}$ der beiden Komponenten nach Gleichung 11.

$$n_{ads} = \dot{V} \int_{t_{D,1}}^{t_{D,2}} c_{Gas\ 1} dt \quad (11)$$

Je größer die zeitliche Distanz zwischen den beiden Durchbrüchen ist, desto höher ist die Trennleistung. Das Zeitfenster ist für praktische Prozesse von eminenter Bedeutung, da es vorgibt, wann in technischen Prozessen die diskontinuierlich betriebenen Adsorberkolonnen gesättigt sind und der Gasstrom auf eine regenerierte, unbeladene Kolonne umgeschaltet werden muss. Dieses Zeitfenster ist wie die Durchbruchkapazität nur durch dynamische Durchbruchsanalytik zugänglich.

4. Motivation und Problemstellung der Arbeit

Trotz industriell etablierter Separationstechniken und Materialien wird viel Zeit und Geld in die Entwicklung und/oder Verbesserung von Adsorptionsprozessen gesteckt. Dies hängt damit zusammen, dass die konventionellen Prozesse schlechte Energiebilanzen aufweisen und nicht auf Nachhaltigkeit ausgelegt sind. 2015 hat sich die Weltgemeinschaft unter dem Dach der Vereinten Nationen mit der verabschiedeten Agenda 2030 zu 17 globalen Zielen für eine bessere Zukunft verpflichtet.^{130,131} Energieeffiziente und hochselektive Adsorptionsprozesse mit maßgeschneiderten Festkörperadsorbentien können maßgeblich zur erfolgreichen Realisierung der Nachhaltigkeitsziele *Nummer 7 - Saubere Energie* und *Nummer 13 - Klimaschutz* beitragen. Dies erfordert allerdings die ganzheitliche Evaluierung von Festkörperadsorbentien hinsichtlich techno-ökonomischer und -ökologischer Bewertungskriterien.

Wie in Kapitel 3.4 detailliert ausgearbeitet, können mittels einfachsten Ionenaustausch kostengünstiger Edukte mikroporöse organisch gepillarte Schichtsilikate (MOPS) erhalten werden. Ein Kennzeichen dieser Materialklasse ist ihr modulares Designkonzept zur gezielten Konstruktion des Mikroporenraumes, wodurch diese noch junge Materialklasse im Stande sein sollte den Konflikt zwischen physikalischer Adsorptionskapazität und Selektivität zu überwinden.

Das Ziel dieser Arbeit war es das modulare und funktionale Konzept zur gezielten Porengestaltung in MOPS aufzugreifen und durch ein geschicktes Zusammenspiel ihrer feinjustierbaren inhärenten Mikroporosität und Polarität des Porenraumes die Wirts-/Gast-Wechselwirkungen für selektive Gastrennungen zu optimieren. Parallel soll ihr Potential für industriell relevante Gastrennprozesse evaluiert werden.

Aufgrund der rein elektrostatischen Wechselwirkung der Pillar mit den Silikatschichten können sphärische Pillar prinzipiell responsiv auf Adsorptive reagieren und somit strukturelle Flexibilität in das Porennetzwerk der MOPS einbringen. Dieses bifunktionale Verhalten kristalliner, aber trotzdem flexibler Netzwerke, welches in SPCs bereits unter den Effekten des „*Breathings*“ und des „*Gate-Openings*“ etabliert ist, soll in dieser Arbeit Ausgangspunkt von Sorptionsstudien an MOPS sein. Als Modellsystem sollen hierfür zwei synthetische Na-Hectorite unterschiedlicher Schichtladung dienen, die jeweils mit dem elliptisch geformten Pillar $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$ interkaliert werden. Die prinzipiell mögliche Strukturodynamik der MOPS soll während des Adsorptionsvorgangs *in-situ* für die Adsorption strukturell ähnlicher Gase (CO_2 , C_2H_2 , CO oder N_2) evaluiert werden.

Die Herausforderungen des Klimawandels erfordern ein techno-ökologisches Design von energieeffizienten CO_2 -Abscheidematerialien und/oder die Integration neuer energieeffizienter Separationstechniken wie z.B. der Vakuumwechsel-Adsorption (VSA). Diese Anforderungen können generell mit Festkörperadsorbentien bedient werden. Eine rein texturdeskriptive Charakterisierung vermag allerdings nicht das reale Anwendungspotential eines solchen Adsorbens abzubilden. Praxisrelevante Informationen über die Trenneigenschaften eines Adsorbens sind ausschließlich durch Aufnahme kompetitiver, dynamischer Durchbruchkurven möglich. Um zum ersten Mal Zugang zu technisch relevanten Mischgasdaten zu erhalten wurde deswegen im Rahmen dieser Arbeit ein

Durchbruchskurven-Analysator in Betrieb genommen. Somit sollen zum ersten Mal die adsorptiven Gastrenneigenschaften eines MOPS unter technisch relevanten Prozessbedingungen untersucht werden. Als Modellsystem sollte hierfür ein Diammonium gepillarter MOPS dienen, dessen Porosität und Polarität ideal auf die selektive Adsorption von CO₂ abgestimmt werden soll. Zusätzlich soll der Poreneingang des MOPS so dimensioniert sein, dass über einen Molekularsiebeffekt eine kinetische Separation von CO₂ gegenüber N₂ und CH₄ gewährleistet wird, was die CO₂-Selektivität des MOPS nochmals erhöhen sollte. Nach erfolgreicher Synthese soll die anwendungsorientierte Sorptionsperformance dieses MOPS für CO₂ mittels dynamischer Durchbruchskurvenexperimente untersucht werden. Die Durchbruchskurven sollten hierfür bei technisch relevanten Prozesskonditionen, d.h. bei realistischen CO₂ Drücken und Fugazitäten, welche die Bedingungen der Abgasnachbehandlung, der Erdgas- und der Biogasaufbereitung simulieren, durchgeführt werden. Anschließend soll eine umfassende Evaluation des MOPS hinsichtlich aller technisch relevanten Bewertungskriterien, wie in Abbildung 2 dargestellt, erfolgen und eine Abschätzung von dessen Anwendungspotential abgegeben werden.

5. Synopsis

Die vorliegende Dissertation enthält vier Publikationen. Der übergeordnete Themenschwerpunkt aller Arbeiten war das fundamentale Verständnis des Zusammenspiels von (flexibler) Porosität und Polarität in MOPS zur effektiven Trennung von Gasgemischen (Abbildung 10).

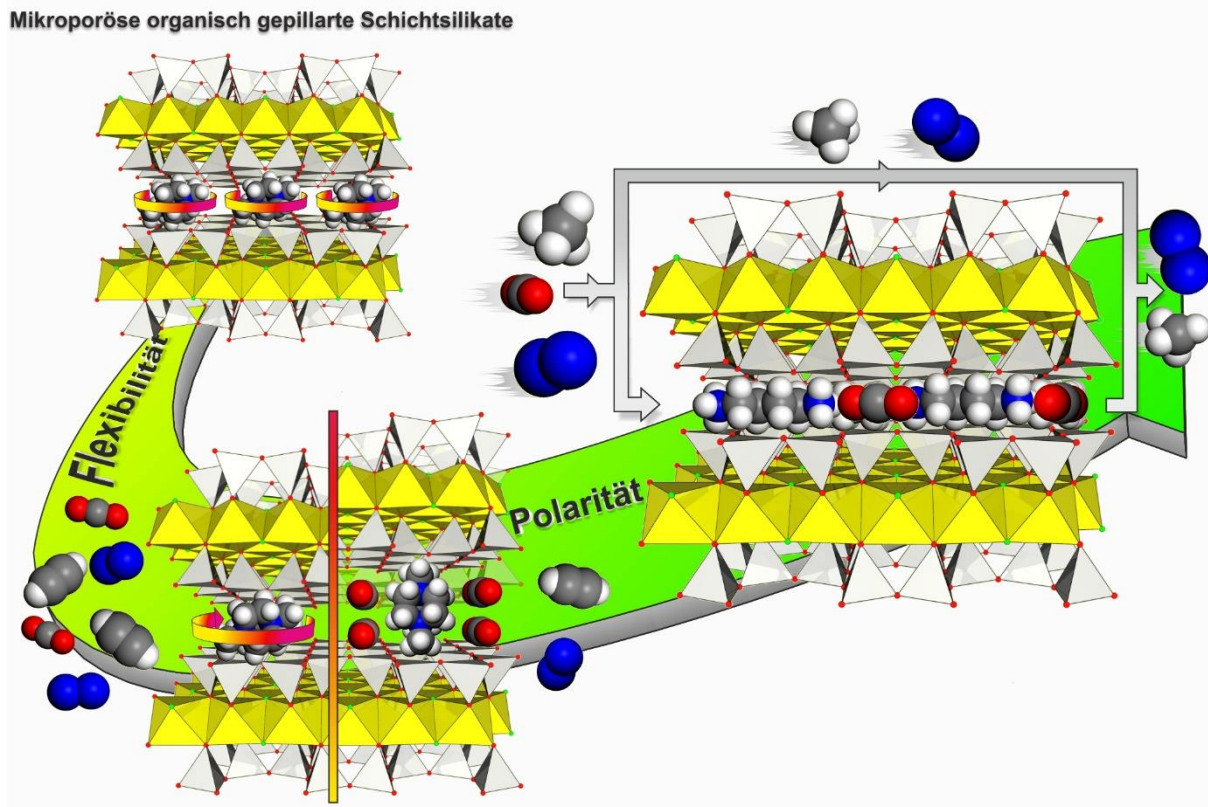


Abbildung 10. Schematische Darstellung der Synopses:
Von der konzeptuellen Beschreibung der Materialklasse MOPS über einen für CO_2 und CO selektiven Gate-Opening-Mechanismus bis hin zum industriell vielversprechenden CO_2 selektiven Physisorptionsmittel, durch die gezielte Anpassung von Porosität und Polarität.

Die Publikation „*Microporous Organically Pillared Layered Silicates (MOPS) – A Versatile Class of Functional Porous Materials*“ bietet einen konzeptuellen Überblick über den modularen Aufbau der Materialklasse der mikroporösen organisch gepillarten Schichtsilikate (MOPS) und legt dar, wie Porengröße und -polarität und damit verbunden die Wirts/Gast-Chemie in MOPS anwendungsorientiert und rational maßgeschneidert werden kann (Kapitel 5.1).

Mit der Publikation „*Constant Volume Gate-Opening by Freezing Rotational Dynamics in Microporous Organically Pillared Clays*“ wird ein neuartiger, volumenunabhängiger CO_2 -selektiver Typus von Gate-Opening für MOPS eingeführt, welcher exklusiv auf der Retardation der Pillardynamik beruht. Es wird zudem herausgearbeitet, dass der Gate-Opening-Typ durch eine subtile Anpassung der Poren-Substrat-Wechselwirkung von einem volumenunabhängigen zu einem konventionellen strukturellen volumenabhängigen Gate-Opening-Mechanismus verändert werden kann. Im Vordergrund der Publikation stand die Untersuchung und Aufklärung dieser Sorptionsdynamik (Kapitel 5.2).

In der fortführenden Arbeit „*Purely Physisorption-Based CO-Selective Gate-Opening in Microporous Organically Pillared Layered Silicates*“ wurden die vorherigen Erkenntnisse bezüglich der strukturellen Flexibilität in MOPS aufgegriffen und auf ein selektives Sorptionsverhalten für CO umgesetzt. Im Fokus stand hier die strukturbasierte Erklärung der CO Adsorptionskapazitäten vor bzw. nach dem Einsetzen des *Gate-Openings* (Kapitel 5.3).

Das anwendungstechnische Potenzial von MOPS als selektives, preisgünstiges und nachhaltiges Adsorbens in dynamischen, praxisrelevanten Gastrennprozessen steht in der Publikation „*Diammonium-Pillared MOPS with Dynamic CO₂ Selectivity*“ im Fokus. Durch die präzise Anpassung von Porosität und Polarität wird im Rahmen dieser Arbeit ein mit Diammonium gepillarter MOPS, mit einem hochselektiven Adsorptionsverhalten für CO₂, synthetisiert. Durch anwendungsnahe, dynamische Durchbruchkurvenexperimente mit industriell relevanten Mischgaszusammensetzungen (im Fokus stehen vor allem die CO₂ Abtrennung aus Verbrennungsabgasen (CO₂/N₂) bzw. die Aufreinigung von Erd- bzw. Biogas (CO₂/CH₄)) werden schwerpunktmäßig die technologisch relevanten Bewertungskriterien für dieses vielversprechende CO₂-selektive Adsorbens herausgearbeitet und in Relation zu existenten Adsorbentien gesetzt (Kapitel 5.4).

5.1 Konzeptuelle Betrachtung der organisch gepillarten Schichtsilikate als mikroporöse Multitalente

In diesem Artikel wird das generelle Konzept der mikroporösen, organisch gepillarten Schichtsilikate, ihr Forschungsstand und ihr Potential für zukünftige Entwicklungen im Bereich der mikroporösen Hybridmaterialien beleuchtet. Die Vor- bzw. Nachteile von MOPS werden dabei fortlaufend mit der konzeptuell ähnlichen Klasse der Metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs) kritisch zur Diskussion gestellt.

Der Leitgedanke des Konzeptartikels ist, dass die flexible und subtile Anpassung der Poren-Substrat Wechselwirkung, das essentielle Element für die konkrete anwendungsorientierte Verwendung poröser Materialien darstellt. Zentraler Parameter für funktionale MOPS-Adsorbentien ist somit die gezielt steuerbare Anpassung ihrer Porenstruktur und Porenfunktionalität.

Einleitend konzentriert sich der Artikel auf das den MOPS zugrundeliegende modulare Synthesekonzept. MOPS werden durch einfachsten Ionenaustausch synthetischer, ladungshomogener Schichtsilikate mit (metall-) organischen Abstandshaltern (Pillar) hergestellt. Die Schichtsilikate zeichnen sich hierbei durch eine stufenlos einstellbare Ladungsdichte (ohne Einbußen hinsichtlich Ladungshomogenität) aus. Es wird veranschaulicht, dass die Porengröße, -form und die chemische Beschaffenheit der Porenwände in MOPS durch eine orthogonale und voneinander unabhängige Anpassung dieser Bauelemente beinahe beliebig gestaltet werden kann.

Im Besonderen wird die graduelle Justierung der Porengröße im sub-Ångström Bereich als einzigartiges, für MOFs nicht realisierbares, Charakteristikum der Materialklasse der MOPS herausgearbeitet. Die exakte Anpassung des Porenraumes auf das Substrat ermöglicht eine

Optimierung der Wirt-Gast-Wechselwirkungen in MOPS, was als integrales Element für die Effektivität chiraler bzw. gröÙenselektiver Trennprozesse in MOPS vorgestellt wird.

Als letzter Themenschwerpunkt wird die strukturelle Flexibilität, welche sich als leistungsfähiges Werkzeug zur Überwindung des bisher unvermeidlichen Kompromisses zwischen Adsorptionskapazität und Selektivität in Adsorptionsprozessen etabliert hat, betrachtet. Ähnlich der dritten Generation der MOFs, auch als SPCs bezeichnet, zeigen bemerkenswerterweise auch MOPS oberhalb eines bestimmten Schwellendrucks eine reversible und selektive Adsorption durch strukturelle Flexibilität. Als entwickeltes Konzept zur selektiven Separation physikalisch ähnlicher Gase wird der selektive *Gate-Opening*-Mechanismus in MOPS, welcher durch eine sorgfältige Anpassung der elektrostatischen Balance zwischen Adsorptiv und MOPS gesteuert werden kann, vorgestellt.

Zusammenfassend wurde in diesem Konzeptartikel dargelegt, dass MOPS durch ihre rationale Synthesestrategie eine wissenschaftlich wie technologisch interessante mikroporöse Materialklasse darstellen. Innerhalb einer Struktur können ihre (dynamischen) Porengrößen und -polaritäten und damit deren selektive Wirt/Gast-Chemie anwendungsorientiert maßgeschneidert werden ohne hierfür unzählige Netzwerke entwerfen zu müssen.

5.2 Strukturelle Flexibilität in MOPS - Neuartiger Gate-Opening-Mechanismus

Energieeffiziente, adsorptive Trennverfahren von Gasgemischen stellen einen Schlüsselprozess in der Herstellung von Basischemikalien aus gasförmigen Ausgangsstoffen dar. Weisen die Porenwände der Adsorbentien allerdings keine gasspezifischen Adsorptionsplätze auf, bestimmen maßgeblich Porengröße und -form die Effektivität des adsorptiven Trennprozesses. Dementsprechend gestaltet es sich schwierig, Gasmoleküle mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften und kinetischen Durchmessern, wie z.B. CO/N₂ oder C₂H₂/CO₂, mit einem hohen Abtrenngrad und hoher Reinheit aus Gasgemischen basierend auf rein physisorptiver Adsorption abzutrennen. Mit dem Aufkommen der SPCs wurde jedoch aufgezeigt, dass „weiche“, permanent poröse Festkörper durch ihre inhärente Strukturflexibilität dynamisch und selektiv auf Substratmoleküle reagieren und somit diese Herausforderung bewältigen können.

In MOPS werden die Pillar nur durch rein elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Silikatlamellen translatorisch fixiert, wodurch sowohl eine Präzession der Pillar, als auch eine Flexibilität der anorganischen Gerüststruktur, ähnlich der in SPCs, ermöglicht wird. Aufgrund dieser integralen Merkmale ließ sich für MOPS unerwartet ein neuartiger Typus eines selektivem *Gate-Opening* beobachten. Als Hypothese wurde aufgestellt, dass das *Gate-Opening* in MOPS ausschließlich auf der Retardation der Pillarrotation beruht und somit im Gegensatz zum klassischen *Gate-Opening*-Mechanismus in SPCs ohne makroskopische Volumenänderungen der Wirtsstruktur erfolgt (Abbildung 11).

Die Aufklärung der zugrundeliegenden Mechanismen dieses neuartigen *Gate-Opening*-Typs in MOPS wurde durch kombinatorische Analyse von Adsorptionsisothermen mit *in-situ*

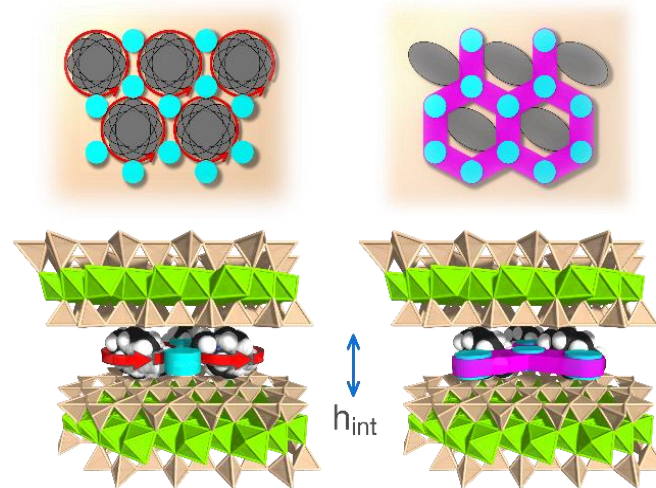


Abbildung 11. Schematische Darstellung des volumenunabhängigen Gate-Opening-Mechanismus in MOPS.

Links: Nichtsphärische Pillar nehmen durch ihre Präzessionsbewegung ein dynamisches Volumen (graue Fläche) ein, womit die freien Adsorptionsplätze auf die blau gekennzeichneten zylindrischen Mikroporen limitiert sind.

Rechts: Wird die Pillarpräzession unterbunden, sinkt der effektive dynamische Radius des Pillars, wodurch zusätzliche Adsorptionsplätze zwischen den Pillar (pinke Fläche) realisiert werden.

Adapted with permission from K. Bärwinkel, M. M. Herling, M. Rieß, H. Sato, L. Li, Y. S. Avadhut, T. W. Kemnitzer, H. Kalo, J. Senker, R. Matsuda, S. Kitagawa and J. Breu, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 904-909. Copyright 2017 American Chemical Society.

aufgenommenen Röntgendiffraktogrammen und Festkörper-NMR Methoden vorgenommen. Als Ausgangspunkt der Arbeit wurden hierfür zwei synthetische Na-Hectorite, mit differierender Ladungsdichten von $x = 0.44-0.49$ p.f.u. (MOPS-5) und $x = 0.36-0.40$ p.f.u. (MOPS-6) mit dem elliptischen $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$ -Molekül gepillart. Die enge Mikroporengrößenverteilung dieser Hybridmaterialien wurde sowohl durch Argon-Physisorptionsisothermen, als auch durch hyperpolarisierte ^{129}Xe -MAS-NMR Spektren belegt.

Für den höher geladenen MOPS-5 trat, im Gegensatz zur Adsorptionsisotherme von C_2H_2 , bei der Adsorption von CO_2 bei Überschreiten eines bestimmten CO_2 -Schwellendrucks (> 80 kPa) eine sprunghafte Verdoppelung der Adsorptionskapazität auf. Der Basalschichtabstand (d_{001} -Wert) erfuhr hierbei keine signifikante Veränderung (Abbildung 12 A und B). Die zusätzliche Adsorptionskapazität wird dementsprechend nicht durch eine Expansion des Zwischenschichttraumes generiert. Durch ^{13}C -NMR Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass die Rotationsmobilität des $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$ -Pillars bis zum Erreichen des *Gate-Opening*-Schwellendrucks nicht durch die bereits adsorbierten CO_2 -Moleküle beeinträchtigt wird (Abbildung 12 C). Die CO_2 Adsorption findet somit in einer pseudo-hexagonalen Anordnung in den Lücken dreier benachbarter Pillar statt. Ab Überschreiten des *Gate-Opening*-Schwellendrucks ist die Adsorptionenthalpie von CO_2 jedoch hoch genug um die Präzession der Pillar zu retardieren. Die CO_2 Moleküle sind somit nun in der Lage sich in die bei anliegender Pillarrotation für CO_2 zu kleinen Lücken zwischen zwei angrenzenden Pillar zu quetschen (Abbildung 11 und Abbildung 12 D bis E). Das zusätzliche Adsorptionsvolumen wird demnach ohne ein Einwirken mechanischer Kräfte auf die Struktur ausschließlich durch das Einfrieren der Pillardynamik erzeugt. Dieser Mechanismus ist selektiv für CO_2 . Es wurde postuliert, dass die Selektivität des *Gate-Opening*-Mechanismus ausschließlich auf die unterschiedlichen elektrischen Multipolmomente der Adsorptive und damit auf deren unterschiedliche Wechselwirkung mit der Oberflächenpolarität des Adsorbens zurückzuführen ist.

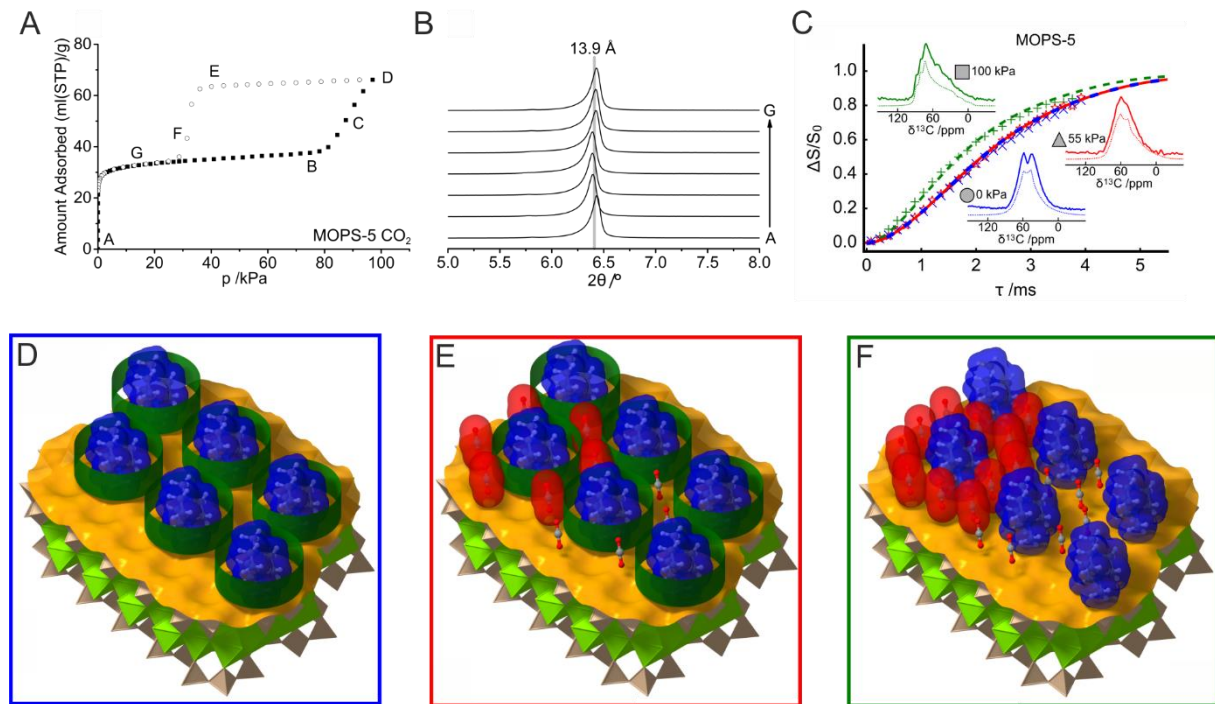


Abbildung 12. Einfluss der CO_2 Adsorption auf die Pillardynamik.

A) CO_2 Adsorptionsisotherme von MOPS-5 gemessen bei 195 K. Die Punkte A bis G korrelieren mit den in (B) gezeigten Röntgenspektren.

B) In-situ Röntgendiffraktogramme von MOPS-5 bei CO_2 Adsorption bei verschiedenen Partialdrücken.

C) Weitlinien 1D ^{13}C -NMR Spektren und Abstandsmessungen mittels $^{13}\text{C}[^{19}\text{F}]$ CP-SEDOR Dephasierkurven von MOPS-5.

D-F) Darstellung der Silikatschicht und der $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$ -Pillar anhand ihrer van der Waals Volumina bei unterschiedlicher CO_2 Beladung. Das dynamisch vom Pillar eingenommene Volumen wird durch die grüne Umrandung dargestellt. Die Farbkodierung entspricht den ausgewählten Punkten der SEDOR-NMR Kurven welche mit den jeweils ausgewählten Partialdruckbereichen in der CO_2 -Isotherme aus A) korrelieren.

Adapted with permission from K. Bärwinkel, M. M. Herling, M. Rieß, H. Sato, L. Li, Y. S. Avadhut, T. W. Kemnitzer, H. Kalo, J. Senker, R. Matsuda, S. Kitagawa and J. Brey, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 904-909. Copyright 2017 American Chemical Society.

Durch eine Reduktion der Schichtladung wird simultan die Pillardichte verringert, was zur Folge hat, dass das Mikroporenvolumen, die Polarität und die Coulomb-Anziehung zwischen den anionischen Silikatschichten und den kationischen Pillar moduliert wird. Wird die Schichtladung nun in Bezug auf MOPS-5 reduziert, tritt in diesem, was dann MOPS-6 ist, ein konventioneller, struktureller *Gate-Opening*-Mechanismus auf. Dieser ist wie für MOPS-5 selektiv für CO_2 . Über ^{13}C -NMR wurde gezeigt, dass die Pillarpräzession jenseits des Schwellendrucks uneingeschränkt verläuft. Da sich der Neigungswinkel des Pillars jedoch um fast 30° erhöht nimmt dieser eine geringere Präzessionsfläche ein, wodurch die zusätzlichen Adsorptionsstellen für CO_2 geschaffen werden.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass strukturelle Flexibilität ein vielversprechendes Phänomen in MOPS darstellt. Diese kann in MOPS durch eine akkurate Einstellung der Ladungs- (Pillar-) dichte und somit der Polarisierungseffekte zwischen Adsorptiv und Adsorbens gesteuert werden.

5.3 CO-selektiver, rein auf Physisorption basierender Atmungsprozess in MOPS

Die in MOPS auftretende Strukturflexibilität sollte sich auf Basis der vorangegangenen Arbeit als zielführend für selektive Adsorptionsprozesse physikalisch sehr ähnlicher Gase erweisen.

Schwerpunkt dieser aufbauenden Arbeit war es, den in MOPS überraschend auftretenden CO_2 -selektiven *Gate-Opening*-Prozess auf andere Mischgassysteme auszuweiten.

CO stellt in der Synthese kohlenstoffbasierter Produkte, wie z.B. Kunststoffe, Kohlenstofffasern oder Medikamente eine industriell wertvolle Ressource dar, muss allerdings vor seiner Weiterverarbeitung von Stickstoffverunreinigungen abgetrennt werden. Dieser Abtrennprozess gestaltet sich aufgrund der ähnlichen physikalischen Eigenschaften (Siedepunkte, kinetische Durchmesser) der beiden Gase als herausfordernd. Momentan wird die Trennung dieser beiden Gase hauptsächlich auf Basis chemischer Adsorption betrieben, welche jedoch eine kostenintensive, endergonische Regeneration des Adsorbers erfordert. Dies macht für CO eine hochselektive, aber dennoch reversible Adsorption erforderlich, wie sie der vorgestellte *Gate-Opening*-Mechanismus in MOPS gewährleisten könnte.

Um zu prüfen, ob das *Gate-Opening*-Phänomen in MOPS auch auf CO/N_2 -Mischungen ausgeweitet werden kann, wurde der in der vorangegangenen Arbeit verwendete MOPS-5 als Ausgangspunkt für Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens von N_2 und CO verwendet.

Im Transmissionsgeometrie aufgenommenen Röntgendiffraktogramm von MOPS-5 wurden neben den *hkl*-Reflexen, asymmetrische Überstruktureflexe gefunden, welche die langreichweitige, zweidimensionale Ordnung der $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$ -Moleküle in der Ebene der Zwischenschicht belegen. Die Überstruktur der Pillar ist hierbei kommensurabel mit dem Wirtsgitter. In Kombination mit dem einheitlichen Schichtabstand gewährleistet dies eine gut definierte monomodale, enge Mikroporengrößenverteilung wie durch Messung der Argon-Physisorption bestätigt wurde.

Im Gegensatz zur N_2 -Isotherme tritt für MOPS-5 bei Adsorption von CO ein *Gate-Opening*-Effekt auf, mittels welchen nahezu eine Verdoppelung der Adsorptionskapazität realisiert wird. Durch *in-situ* aufgenommene Röntgendiffraktogramme konnte gezeigt werden, dass die schlagartige Zunahme der Adsorptionskapazität ab Überschreiten des Schwellendrucks (> 20 kPa) mit einer reversiblen Vergrößerung des Basalschichtabstandes um 0.5 \AA auf 14.4 \AA

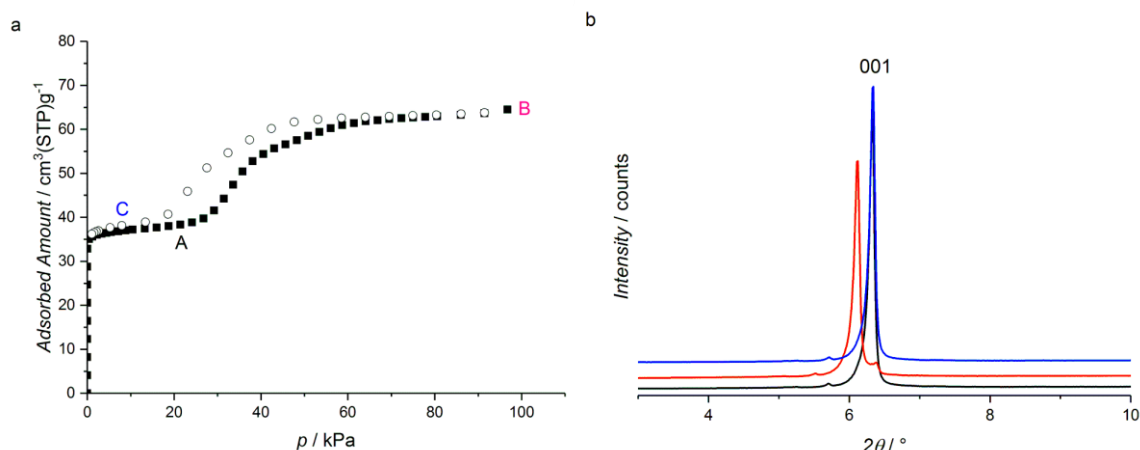


Abbildung 13. In-situ Adsorptionsisotherme und korrespondierende Röntgendiffraktogramme für CO Adsorption in MOPS-5: a) CO Adsorptionsisotherme von MOPS-5 gemessen bei 82 K. Die Punkte A, B bzw. C korrelieren mit den Farben, welche in den in (b) gezeigten Röntgenspektren verwendet werden.

b) In-situ Röntgendiffraktogramme von MOPS-5 bei CO Adsorption bei verschiedenen Partialdrücken.

Reprinted with permission from M. M. Herling, M. Rieß, H. Sato, L. Li, T. Martin, H. Kalo, R. Matsuda, S. Kitagawa, J. Brey, Purely Physisorption-Based CO -selective Gate-Opening in Microporous Organically Pillared Layered Silicates, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 564–568. © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

einhergeht (Abbildung 13). Durch eine strukturbasierte Betrachtung der Adsorptionskapazitäten vor bzw. nach *Gate-Opening* wurde postuliert, dass die nach *Gate-Opening* zusätzlich generierte Adsorptionskapazität für CO nicht durch ein Aussetzen oder eine Retardation der Pillardynamik erzielt wird. Die $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$ -Pillar rotieren vielmehr mit einem größeren Winkel zwischen der C_3 -Achse des Pillars und den Silikatschichten weiter und reduzieren so das vom dynamisch präzedierenden Pillar eingenommene Volumen.

Die auf CO beschränkte Selektivität des *Gate-Opening* scheint weder von Größe noch Form der Substrate abzuhängen, da CO mit 3.76 Å im Vergleich zu N_2 mit 3.64 Å das größere Molekül ist. Vielmehr korrelieren Selektivität und Art des auftretenden *Gate-Opening*-Mechanismus erneut mit den unterschiedlichen Multipolmomenten der Adsorptive und sind somit auf Unterschiede in den Poren-Substrat Wechselwirkungspotentialen zurückzuführen.

Mit dieser Arbeit wurde gezeigt, dass *Gate-Opening* in MOPS ein generelles Phänomen zu sein scheint. Durch die Möglichkeit zur Optimierung der molekularen Adsorbat-Erkennung und somit der Adsorptionsmodi, weist die Materialklasse der MOPS ein großes Forschungs- und Entwicklungspotential auf, um in Zukunft ein rationales und individuelles Design mikroporöser Materialien, zugeschnitten auf industriell relevante Gastrennprozesse, zu ermöglichen.

5.4 Diammonium interkalierter MOPS mit hoher CO_2 -Trennleistung

Adsorptionsbasierte Trennprozesse haben in den letzten Jahrzehnten, aufgrund ihrer vorteilhaften Energiebilanz und ihrer erzielten Produktreinheit, gegenüber traditionellen Separationstechniken wirtschaftlich immens an Bedeutung in der Trennung von Gasgemischen gewonnen. Der vor- bzw. nachgeschalteten Abtrennung anthropogener CO_2 -Emissionen kommt, aufgrund der kritischen Rolle von CO_2 in der Klimaproblematik in vielen zentralen Industrieprozessen, wie z.B. der Erdgas- und Biogasaufbereitung, oder der Abgasreinigung, eine zentrale Rolle zu. Bislang wurde das Sorptionsverhalten von Festbettadsorbentien vorwiegend über texturdeskriptive Analysemethoden und Gleichgewichtsisothermen evaluiert. Die Trenneigenschaften (Selektivitäten) der Adsorbentien wurden anhand theoretischer Modellierungen von den Reingasisothermen abgeleitet. Diese Methodik vermag jedoch nicht alle Phänomene widerzuspiegeln, wie sie in Realgaszusammensetzungen zu erwarten sind. Aussagekräftige und praxisrelevante Informationen über die Trenneigenschaften eines Adsorbentien sind nur durch eine authentische Nachbildung des adsorptiven Trennprozesses zugänglich, was exklusiv durch die Aufnahme dynamischer Durchbruchkurven realisiert werden kann. In diesem Kontext ist diese Publikation der Evaluierung eines MOPS hinsichtlich seiner realen Separationseigenschaften für die Aufbereitung industriell relevanter CO_2 -haltiger Gasgemische zuzuordnen.

Über einen hydrothermalen Kationenaustausch mit dem Dikation 1,4-Diammoniumbutan in ein synthetisches, ladungshomogenes Schichtsilikat (nominelle Zusammensetzung: $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}]\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) wurde MOPS-7 erhalten. Über Festkörper-NMR Methoden wurde belegt, dass die strukturelle Integrität des Pillars während des Pillarprozesses erhalten bleibt. Der Pillar liegt demnach in seiner vollständig protonierten, dikationischen Form im Zwischenschichttraum vor, wodurch eine Carbamatbildung bei CO_2 Adsorption nicht möglich ist. Die Vollständigkeit des Pillaringprozesses wurde mittels energiedispersiver

Röntgenspektroskopie (EDX) und Elementaranalyse (CHN) nachgewiesen. Eine Besonderheit von MOPS ist, dass ihre Mikroporenstruktur durch eine separat einstellbare Porenhöhe und -breite definiert ist. Die kombinatorische Analyse von Röntgendiffraktometrie und Argon-Physisorption zeigte, dass die Mikroporen in MOPS-7 einen anisotropen Charakter aufweisen. Über Röntgendiffraktometrie wurde die Porenhöhe für MOPS-7 zu 3.2 Å bestimmt (Abbildung 14 A). Die außerordentliche periodische Homogenität entlang der Schichtfolge wurde zudem konsekutiv über Querschnitts-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Aufnahmen bestätigt.

Der laterale Porendurchmesser im Zwischenschichtraum wird durch die räumliche Verteilung der Pillar begrenzt. Durch in Transmissionsgeometrie gemessenen Röntgendiffraktogrammen für MOPS-7 konnte die langreichweitige, zweidimensionale Ordnung der Pillar in der Zwischenschicht durch das Auftreten von Überstrukturreflexen belegt werden. Die Überstrukturreflexe konnten zudem mit einer Überzelle des verwendeten Na-Hectorits indiziert werden, was bedeutet, dass die Pillaranordnung kommensurabel mit der Silikatstruktur ist.

Über die Aufnahme der Argon-Isotherme wurde eine monomodale, enge Mikroporenverteilung mit einem d_{50} -Porendurchmesser von 7.3 Å berechnet (Abbildung 14 B und C).

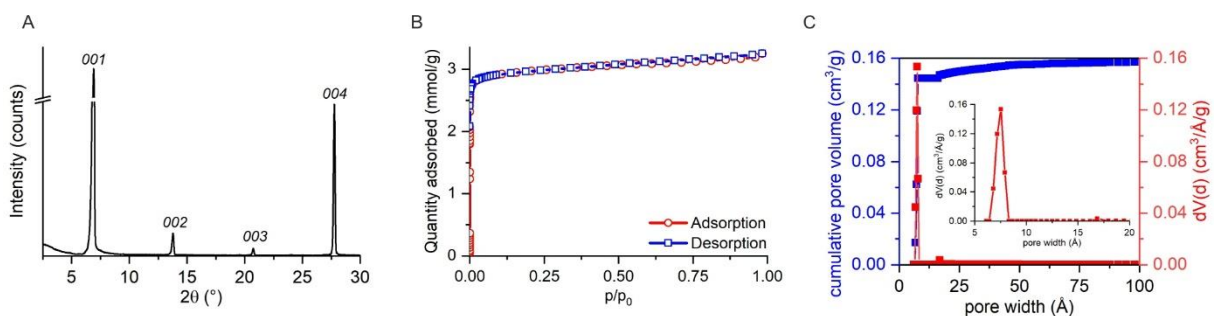


Abbildung 14. Texturdeskriptive Charakterisierung von MOPS-7.

A) In Reflexion aufgenommenes Röntgendiffraktogramm von MOPS-7.

B) Argon Physisorptionsisotherme von MOPS-7 gemessen bei 87 K.

C) Mit der nicht-lokalen Dichtefunktionaltheorie berechnetes kumulatives Porenvolumen und Porengrößenverteilung für MOPS-7. Inset: Differentielles Porenvolumen im Mikroporenbereich ≤ 20 Å.

Reprinted with permission from Rieß et al., Diammonium-Pillared MOPS with Dynamic CO₂ Selectivity, Cell Reports Physical Science (2020), <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100210>.

Gemäß Oschatz und Antonietti¹³² und Li *et al.*¹³³ erfüllt die Porenstruktur von MOPS-7 damit die Schlüsselmerkmale für eine hohe CO₂-Selektivität. Zum einen sind die interlamellaren Abstände der kationischen Kopfgruppen der Pillar ideal, um CO₂ rein durch elektrostatische Multipolwechselwirkungspotentiale in den Poren des Adsorbens einzuschließen. Zum anderen sind die „CO₂-Fallen“ fest zwischen zwei elektronenziehenden anionischen Silikatschichten, die in etwa durch den van-der-Waals Durchmesser von Kohlenstoff voneinander entfernt sind, eingeklemmt. Die Poreneingänge liegen damit in der Größenordnung von Ultramikroporen und erlauben einen Molekularsiebeffekt. Porosität und Polarität der Poren in MOPS-7 sind somit perfekt auf die selektive Adsorption von CO₂ abgestimmt. Anhand Thermogravimetrischer Analyse (TGA) konnte ferner gezeigt werden, dass MOPS-7 seine strukturelle Integrität bis weit über 200 °C bewahrt.

Durch Reingasisothermen bis zu einem Maximaldruck von 1 bar wurden die jeweiligen statischen Aufnahmekapazitäten von MOPS-7 gegenüber CO_2 , CH_4 und N_2 ermittelt (Abbildung 15 A). Es wurde festgestellt, dass die Adsorption in MOPS-7 rein physisorptiver Natur ist, ohne kinetische Limitierung erfolgt und dass die Adsorption von CO_2 stark präferiert gegenüber CH_4 und N_2 verläuft. In Kombination mit der isothermen Adsorptionsenthalpie (Abbildung 15 B) wurde gezeigt, dass die CO_2 -Adsorption vor allem in Partialdruckbereichen, die höchst relevant für die oben genannten technischen Gasseparationen sind, im optimalen Betriebsfenster für eine hochselektive, aber reversible Adsorption von CO_2 über CH_4 und N_2 liegt.

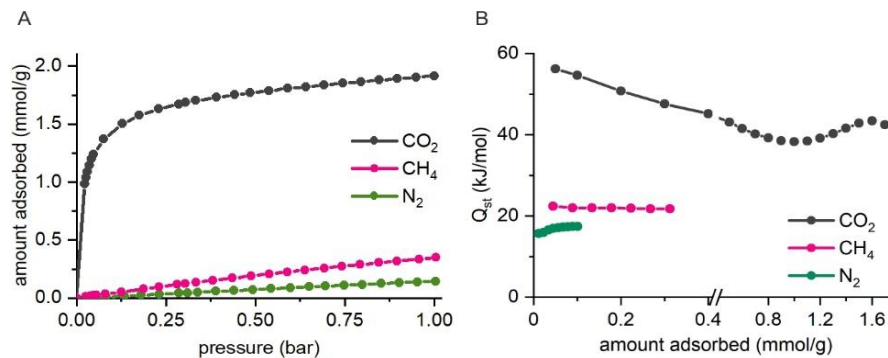


Abbildung 15. Reingasisothermen von MOPS-7 und isostere Adsorptionsenthalpie für CO_2 , CH_4 und N_2 .

A) CO_2 , CH_4 und N_2 Reingasadsorptionsisothermen für MOPS-7 bei 298 K und einem Maximaldruck von 1 bar.

B) Isostere Adsorptionsenthalpie für CO_2 , CH_4 und N_2 , berechnet aus den Reingasisothermen bei 273, 298 und 313 K.

Reprinted with permission from Rieß et al., Diammonium-Pillared MOPS with Dynamic CO_2 Selectivity, *Cell Reports Physical Science* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100210>.

Bei drei industriell relevanten Drücken und CO_2 Fugazitäten (Erdgas- bzw. Biogasaufbereitung und Abgasreinigung) wurden mittels dynamischer Durchbruchkurvenexperimente die technologisch relevanten Leistungsparameter für MOPS-7 herausgearbeitet und evaluiert. Für alle drei Prozessbedingungen wurde festgestellt, dass der CH_4 , bzw. N_2 Durchbruch spontan mit einer sehr kleinen Massentransferzone verläuft. Der CO_2 -Durchbruch findet hingegen deutlich zeitverzögert statt (Abbildung 16), wodurch sich lange Zeitspannen für die selektive Abtrennung von CO_2 ergeben. Es wurde postuliert, dass dieses dynamische Verhalten auf die enge Porenarchitektur in MOPS-7 zurückzuführen ist, was einen kinetischen Trenneffekt fördert. Ferner konnten die praxisrelevanten, dynamische Selektivitäten für 50:50 und 5:95

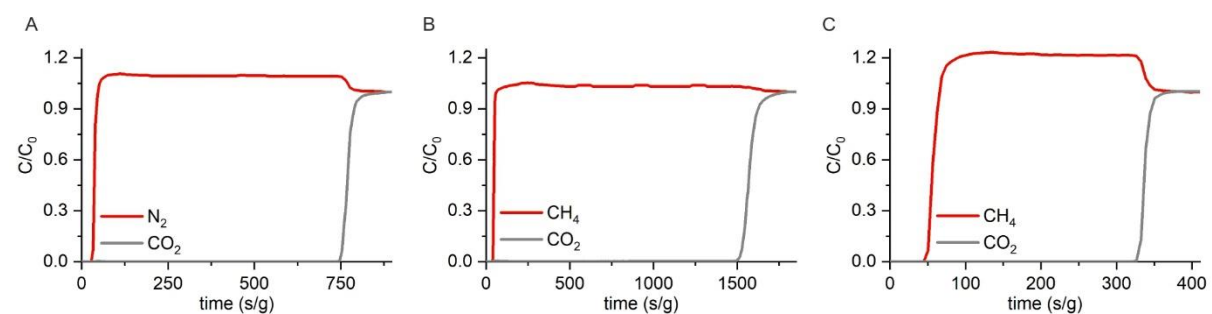


Abbildung 16. Durchbruchkurvenexperimente an MOPS-7.

A-C) Durchbruchkurvenexperimente binärer Gasgemische mit differierenden CO_2 -Partialdrücken zur Untersuchung der dynamischen CO_2 Trenneigenschaften für MOPS-7 unter Simulation von (A) Abgasnachbehandlung (CO_2/N_2 , 15:85), (B) Erdgasveredelung (CO_2/CH_4 , 5:95) und (C) Biogasaufbereitung (CO_2/CH_4 , 50:50).

Reprinted with permission from Rieß et al., Diammonium-Pillared MOPS with Dynamic CO_2 Selectivity, *Cell Reports Physical Science* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100210>.

CO₂/CH₄ Gemische zu 7 respektive 400 berechnet werden. Die dynamische Selektivität für CO₂/N₂ konnte nicht berechnet werden, da die N₂ Adsorption unterhalb des Detektionslimits lag. Dies deutet auf eine nahezu perfekte Selektivität von CO₂ über N₂ für MOPS-7 hin. Darüber hinaus wurde dargestellt, dass durch die minimale Massentransferzone für CO₂ die technisch deutlich relevantere Durchbruchskapazität nahezu der Sättigungskapazität entspricht, was direkt mit hohen Arbeitskapazitäten und Regenerationsfähigkeiten korreliert, und MOPS-7 somit für die Verwendung in Vakuum-Wechsel-Adsorptionsprozessen (VSA) qualifiziert.

In einem 20 Adsorptions-/Desorptionsschritte umfassenden Zyklentest, wurde konstatiert, dass MOPS-7 keine signifikanten Veränderungen bzw. Performanceeinbußen hinsichtlich Durchbruchskapazität und Durchbruchzeit zeigt und zwischen den Testzyklen durch ein simples Durchströmen mit Helium vollständig regenerierbar ist. Es wurde gezeigt, dass die milden Regenerationsbedingungen direkt mit der perfekt für CO₂ eingestellten Adsorptionseenthalpie korrelieren. In Kombination mit seinem simplen Herstellungsverfahren und der kostengünstigen Bereitstellung der Edukte stellt MOPS-7 einen idealen Festbettadsorber für CO₂ dar.

Zusammenfassend wurden in dieser Arbeit zum ersten Mal für die Materialklasse der MOPS reale Leistungskriterien und Trenneigenschaften durch die Messung praxisrelevanter Durchbruchkurvenexperimente evaluiert. Basierend auf diesen Daten wurde das hohe wirtschaftliche und technologische Potential von MOPS-7 für kommerziell relevante CO₂-Abscheidungsprozesse diskutiert und dargelegt.

6. Verwendete Literatur

1. Davis, M.E. (2002). Ordered porous materials for emerging applications. *Nature* *417*, 813-821.
2. Schwieger, W., Klumpp, M., Al-Thabaiti, S.A., and Hartmann, M. (2016). Preparation Principles of Microporous Materials: From Building Blocks Towards Hierarchically Ordered Systems. *Chem. Ing. Tech.* *88*, 237-257.
3. (2006). Novel porous materials for emerging applications. *J. Mater. Chem.* *16*, 623-625.
4. Liu, P.S., and Chen, G.F. (2014). Chapter One - General Introduction to Porous Materials. In: *Porous Materials*, P.S. Liu, and G.F. Chen, eds. (Boston: Butterworth-Heinemann), pp. 1-20.
5. Voort, P.v.d., Leus, K., and Canck, E.d. (2019). *Introduction to Porous Materials*, 1 edn (Hoboken, NJ: Wiley).
6. Zhu, G., and Ren, H. (2015). *Porous Organic Frameworks*, 1 edn (Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag).
7. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.a.W., Moscou, L., Pierotti, R.a., Rouquérol, J., and Siemieniewska, T. (1985). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem.* *57*, 603-619.
8. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., and Sing, K.S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* *87*, 1051-1069.
9. Slater, A.G., and Cooper, A.I. (2015). Function-led design of new porous materials. *Science* *348*, aaa8075.
10. Li, B., Zhang, Y., Ma, D., Xing, Z., Ma, T., Shi, Z., Ji, X., and Ma, S. (2016). Creation of a new type of ion exchange material for rapid, high-capacity, reversible and selective ion exchange without swelling and entrainment. *Chem. Sci.* *7*, 2138-2144.
11. Perego, C., and Millini, R. (2013). Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials. *Chem. Soc. Rev.* *42*, 3956-3976.
12. Sato, H., Kosaka, W., Matsuda, R., Hori, A., Hijikata, Y., Belosludov, R.V., Sakaki, S., Takata, M., and Kitagawa, S. (2014). Self-accelerating CO sorption in a soft nanoporous crystal. *Science* *343*, 167-170.
13. Cui, X., Chen, K., Xing, H., Yang, Q., Krishna, R., Bao, Z., Wu, H., Zhou, W., Dong, X., Han, Y., *et al.* (2016). Pore chemistry and size control in hybrid porous materials for acetylene capture from ethylene. *Science* *353*, 141-144.
14. Krause, S., Bon, V., Senkovska, I., Stoeck, U., Wallacher, D., Többs, D.M., Zander, S., Pillai, R.S., Maurin, G., Coudert, F.-X., *et al.* (2016). A pressure-amplifying framework material with negative gas adsorption transitions. *Nature* *532*, 348-352.
15. Cavalcanti, L.P., Kalantzopoulos, G.N., Eckert, J., Knudsen, K.D., and Fossum, J.O. (2018). A nano-silicate material with exceptional capacity for CO₂ capture and storage at room temperature. *Sci Rep* *8*, 11827.
16. Ren, Y., Ma, Z., Morris, R.E., Liu, Z., Jiao, F., Dai, S., and Bruce, P.G. (2013). A solid with a hierarchical tetramodal micro-meso-macro pore size distribution. *Nat. Commun.* *4*, 1-7.
17. Bhanja, P., and Bhaumik, A. (2016). Porous nanomaterials as green catalyst for the conversion of biomass to bioenergy. *Fuel* *185*, 432-441.

18. Li, Y., Li, L., and Yu, J. (2017). Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. *Chem* 3, 928-949.
19. Tan, R., Wang, A., Malpass-Evans, R., Williams, R., Zhao, E.W., Liu, T., Ye, C., Zhou, X., Darwich, B.P., Fan, Z., *et al.* (2020). Hydrophilic microporous membranes for selective ion separation and flow-battery energy storage. *Nat. Mater.* 19, 195-202.
20. Wei, Q., Xiong, F., Tan, S., Huang, L., Lan, E.H., Dunn, B., and Mai, L. (2017). Porous One-Dimensional Nanomaterials: Design, Fabrication and Applications in Electrochemical Energy Storage. *Adv. Mater.*, 1602300.
21. McDonald, T.M., Mason, J.A., Kong, X., Bloch, E.D., Gygi, D., Dani, A., Crocellà, V., Giordanino, F., Odoh, S.O., Drisdell, W.S., *et al.* (2015). Cooperative insertion of CO₂ in diamine-appended metal-organic frameworks. *Nature* 519, 303-308.
22. Hong, S.-M., Jang, E., Dysart, A.D., Pol, V.G., and Lee, K.B. (2016). CO₂ Capture in the Sustainable Wheat-Derived Activated Microporous Carbon Compartments. *Sci. Rep.* 6, 34590.
23. Haszeldine, R.S. (2009). Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be? *Science* 325, 1647-1652.
24. Blankenship II, T.S., Balahmar, N., and Mokaya, R. (2017). Oxygen-rich microporous carbons with exceptional hydrogen storage capacity. *Nat. Commun.* 8, 1545.
25. Ahmed, A., Seth, S., Purewal, J., Wong-Foy, A.G., Veenstra, M., Matzger, A.J., and Siegel, D.J. (2019). Exceptional hydrogen storage achieved by screening nearly half a million metal-organic frameworks. *Nat. Commun.* 10, 1568.
26. Dong, J., Zhang, K., Li, X., Qian, Y., Zhu, H., Yuan, D., Xu, Q.-H., Jiang, J., and Zhao, D. (2017). Ultrathin two-dimensional porous organic nanosheets with molecular rotors for chemical sensing. *Nat. Commun.* 8, 1142.
27. Wales, D.J., Grand, J., Ting, V.P., Burke, R.D., Edler, K.J., Bowen, C.R., Mintova, S., and Burrows, A.D. (2015). Gas sensing using porous materials for automotive applications. *Chem. Soc. Rev.* 44, 4290-4321.
28. Horcajada, P., Chalati, T., Serre, C., Gillet, B., Sebrie, C., Baati, T., Eubank, J.F., Heurtaux, D., Clayette, P., Kreuz, C., *et al.* (2009). Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nat. Mater.* 9, 172-178.
29. Passoni, L., Criante, L., Fumagalli, F., Scotognella, F., Lanzani, G., and Di Fonzo, F. (2014). Self-assembled hierarchical nanostructures for high-efficiency porous photonic crystals. *ACS Nano* 8, 12167-12174.
30. Wang, P., Yang, T., Sun, S., Su, P., Tang, X., and Liu, J. (2020). Nanoengineering of yolk-shell structured silicas for click chemistry. *Microporous Mesoporous Mater.* 291, 109691.
31. Chu, S., and Majumdar, A. (2012). Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature* 488, 294-303.
32. Chu, S., Cui, Y., and Liu, N. (2017). The path towards sustainable energy. *Nat. Mater.* 16, 16-22.
33. European Commission. (2019). Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions - The European Green Deal. COM(2019) 640 final.
34. Kitagawa, S. (2015). Porous Materials and the Age of Gas. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 10686-10687.
35. Lin, R.-B., Xiang, S., Zhou, W., and Chen, B. (2020). Microporous Metal-Organic Framework Materials for Gas Separation. *Chem* 6, 337-363.

36. Sholl, D.S., and Lively, R.P. (2016). Seven chemical separations to change the world. *Nature* 532, 435-437.
37. Nugent, P., Belmabkhout, Y., Burd, S.D., Cairns, A.J., Luebke, R., Forrest, K., Pham, T., Ma, S., Space, B., Wojtas, L., *et al.* (2013). Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO₂ separation. *Nature* 495, 80-84.
38. Mukherjee, S., Kumar, A., and Zaworotko, M.J. (2019). Metal-organic framework based carbon capture and purification technologies for clean environment. In: *Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Environmental Applications*, pp. 5-61.
39. Chanut, N., Ghoufi, A., Coulet, M.V., Bourrelly, S., Kuchta, B., Maurin, G., and Llewellyn, P.L. (2020). Tailoring the separation properties of flexible metal-organic frameworks using mechanical pressure. *Nat. Commun.* 11, 1216.
40. Bertau, M. (2011). CO₂ — ein Rohstoff mit großer Zukunft. In: *Energie und Rohstoffe*, K. P, G. J, B. M, and M. K, eds. (Spektrum Akademischer Verlag), pp. 135-149.
41. Keith, D.W. (2009). Why Capture CO₂ from the Atmosphere? *Science* 325, 1654-1655.
42. Ünveren, E.E., Monkul, B.Ö., Sariođlan, Ş., Karademir, N., and Alper, E. (2017). Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review. *Petroleum* 3, 37-50.
43. Hamon, L., Jolimaitre, E., and Pirngruber, G.D. (2010). CO₂ and CH₄ Separation by Adsorption Using Cu-BTC Metal-Organic Framework. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 7497-7503.
44. He, X. (2018). A review of material development in the field of carbon capture and the application of membrane-based processes in power plants and energy-intensive industries. *Energy Sustain. Soc.* 8, 34.
45. Hepburn, C., Adlen, E., Beddington, J., Carter, E.A., Fuss, S., Mac Dowell, N., Minx, J.C., Smith, P., and Williams, C.K. (2019). The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal. *Nature* 575, 87-97.
46. Lin, R.-B., Xiang, S., Xing, H., Zhou, W., and Chen, B. (2019). Exploration of porous metal-organic frameworks for gas separation and purification. *Coord. Chem. Rev.* 378, 87-103.
47. Rochelle, G.T. (2009). Amine scrubbing for CO₂ capture. *Science* 325, 1652-1654.
48. Xiang, S., He, Y., Zhang, Z., Wu, H., Zhou, W., Krishna, R., and Chen, B. (2012). Microporous metal-organic framework with potential for carbon dioxide capture at ambient conditions. *Nat. Commun.* 3, 954.
49. Schoedel, A., Ji, Z., and Yaghi, O.M. (2016). The role of metal-organic frameworks in a carbon-neutral energy cycle. *Nat. Energy* 1, 16034.
50. Jahandar Lashaki, M., Khiavi, S., and Sayari, A. (2019). Stability of amine-functionalized CO₂ adsorbents: a multifaceted puzzle. *Chem. Soc. Rev.* 48, 3320-3405.
51. Bae, T.-H., Hudson, M.R., Mason, J.A., Queen, W.L., Dutton, J.J., Sumida, K., Micklash, K.J., Kaye, S.S., Brown, C.M., and Long, J.R. (2013). Evaluation of cation-exchanged zeolite adsorbents for post-combustion carbon dioxide capture. *Energy Environ. Sci.* 6, 128-138.
52. Sumida, K., Rogow, D.L., Mason, J.A., McDonald, T.M., Bloch, E.D., Herm, Z.R., Bae, T.H., and Long, J.R. (2012). Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* 112, 724-781.
53. D'Alessandro, D.M., Smit, B., and Long, J.R. (2010). Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 6058-6082.
54. Bae, Y.S., and Snurr, R.Q. (2011). Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 50, 11586-11596.

55. Patel, H.A., Byun, J., and Yavuz, C.T. (2017). Carbon Dioxide Capture Adsorbents: Chemistry and Methods. *ChemSusChem* 10, 1303-1317.
56. Hu, Z., Wang, Y., Shah, B.B., and Zhao, D. (2019). CO₂ Capture in Metal–Organic Framework Adsorbents: An Engineering Perspective. *Adv. Sustain. Syst.* 3, 1800080.
57. Li, J.R., Sculley, J., and Zhou, H.C. (2012). Metal-organic frameworks for separations. *Chem. Rev.* 112, 869-932.
58. Li, J.-R., Kuppler, R.J., and Zhou, H.-C. (2009). Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 38, 1477-1504.
59. Kumar, A. (2014). Adsorbent and Adsorbents Materials: Global Market. BCC Research. PLS046B
60. Shimomura, S., Higuchi, M., Matsuda, R., Yoneda, K., Hijikata, Y., Kubota, Y., Mita, Y., Kim, J., Takata, M., and Kitagawa, S. (2010). Selective sorption of oxygen and nitric oxide by an electron-donating flexible porous coordination polymer. *Nat. Chem.* 2, 633-637.
61. Liu, Y., Pan, J.H., Wang, N., Steinbach, F., Liu, X., and Caro, J. (2015). Remarkably Enhanced Gas Separation by Partial Self-Conversion of a Laminated Membrane to Metal–Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 3028-3032.
62. Vaidhyanathan, R., Iremonger, S.S., Shimizu, G.K.H., Boyd, P.G., Alavi, S., and Woo, T.K. (2010). Direct Observation and Quantification of CO₂ Binding Within an Amine-Functionalized Nanoporous Solid. *Science* 330, 650-653.
63. Li, B., Wang, H., and Chen, B. (2014). Microporous metal-organic frameworks for gas separation. *Chem. Asian J.* 9, 1474-1498.
64. Li, H., Wang, K., Sun, Y., Lollar, C.T., Li, J., and Zhou, H.-C. (2018). Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks. *Mater. Today* 21, 108-121.
65. Kitagawa, S., Kitaura, R., and Noro, S. (2004). Functional porous coordination polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2334-2375.
66. Li, L., Lin, R.B., Krishna, R., Li, H., Xiang, S., Wu, H., Li, J., Zhou, W., and Chen, B. (2018). Ethane/ethylene separation in a metal-organic framework with iron-peroxo sites. *Science* 362, 443-446.
67. Mohideen, M.I.H., Pillai, R.S., Adil, K., Bhatt, P.M., Belmabkhout, Y., Shkurenko, A., Maurin, G., and Eddaoudi, M. (2017). A Fine-Tuned MOF for Gas and Vapor Separation: A Multipurpose Adsorbent for Acid Gas Removal, Dehydration, and BTX Sieving. *Chem* 3, 822-833.
68. Yaghi, O.M., Kalmutzki, M.J., and Diercks, C.S. (2019). Introduction to Reticular Chemistry (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA).
69. Bauer, S., and Stock, N. (2008). MOFs – Metallorganische Gerüststrukturen. Funktionale poröse Materialien. *Chem. unserer Zeit* 42, 12-19.
70. Li, B., Wen, H.-M., Cui, Y., Zhou, W., Qian, G., and Chen, B. (2016). Emerging Multifunctional Metal–Organic Framework Materials. *Adv. Mater.* 28, 8819-8860.
71. Furukawa, H., Cordova, K.E., O’Keeffe, M., and Yaghi, O.M. (2013). The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* 341, 1230444.
72. Moghadam, P.Z., Li, A., Wiggin, S.B., Tao, A., Maloney, A.G.P., Wood, P.A., Ward, S.C., and Fairen-Jimenez, D. (2017). Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal–Organic Frameworks for Past, Present, and Future. *Chem. Mater.* 29, 2618-2625.
73. Li, B., and Chen, B. (2016). Fine-Tuning Porous Metal-Organic Frameworks for Gas Separations at Will. *Chem* 1, 669-671.

74. Kitagawa, S., and Kondo, M. (1998). Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled Compounds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* *71*, 1739-1753.
75. Horike, S., Shimomura, S., and Kitagawa, S. (2009). Soft porous crystals. *Nat. Chem.* *1*, 695-704.
76. Schneemann, A., Bon, V., Schwedler, I., Senkovska, I., Kaskel, S., and Fischer, R.A. (2014). Flexible metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* *43*, 6062-6096.
77. Llewellyn, P.L., Burrell, S., Serre, C., Filinchuk, Y., and Férey, G. (2006). How Hydration Drastically Improves Adsorption Selectivity for CO₂ over CH₄ in the Flexible Chromium Terephthalate MIL-53. *Angew. Chem. Int. Ed.* *45*, 7751-7754.
78. Matsuda, R. (2014). Selectivity from flexibility. *Nature* *509*, 434-435.
79. Chang, Z., Yang, D.-H., Xu, J., Hu, T.-L., and Bu, X.-H. (2015). Flexible Metal–Organic Frameworks: Recent Advances and Potential Applications. *Adv. Mater.* *27*, 5432-5441.
80. Adil, K., Belmabkhout, Y., Pillai, R.S., Cadiau, A., Bhatt, P.M., Assen, A.H., Maurin, G., and Eddaoudi, M. (2017). Gas/vapour separation using ultra-microporous metal–organic frameworks: insights into the structure/separation relationship. *Chem. Soc. Rev.* *46*, 3402-3430.
81. Scott, H.S., Bajpai, A., Chen, K.-J., Pham, T., Space, B., Perry, J.J., and Zaworotko, M.J. (2015). Novel mode of 2-fold interpenetration observed in a primitive cubic network of formula [Ni(1,2-bis(4-pyridyl)acetylene)₂(Cr₂O₇)]_n. *Chem. Commun.* *51*, 14832-14835.
82. Kumar, A., Hua, C., Madden, D.G., O’Nolan, D., Chen, K.J., Keane, L.J., Perry, J.J., and Zaworotko, M.J. (2017). Hybrid ultramicroporous materials (HUMs) with enhanced stability and trace carbon capture performance. *Chem. Commun.* *53*, 5946-5949.
83. Shekhan, O., Belmabkhout, Y., Chen, Z., Guillerm, V., Cairns, A., Adil, K., and Eddaoudi, M. (2014). Made-to-order metal-organic frameworks for trace carbon dioxide removal and air capture. *Nat. Commun.* *5*, 4228.
84. Kumar, A., Madden, D.G., Lusi, M., Chen, K.J., Daniels, E.A., Curtin, T., Perry, J.J.t., and Zaworotko, M.J. (2015). Direct Air Capture of CO₂ by Physisorbent Materials. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* *54*, 14372-14377.
85. Mukherjee, S., Sikdar, N., O’Nolan, D., Franz, D.M., Gascon, V., Kumar, A., Kumar, N., Scott, H.S., Madden, D.G., Kruger, P.E., *et al.* (2019). Trace CO₂ capture by an ultramicroporous physisorbent with low water affinity. *Sci. Adv.* *5*, eaax9171.
86. Chen, K.-J., Yang, Q.-Y., Sen, S., Madden, D.G., Kumar, A., Pham, T., Forrest, K.A., Hosono, N., Space, B., Kitagawa, S., *et al.* (2018). Efficient CO₂ Removal for Ultra-Pure CO Production by Two Hybrid Ultramicroporous Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* *57*, 3332-3336.
87. Lv, D., Chen, J., Yang, K., Wu, H., Chen, Y., Duan, C., Wu, Y., Xiao, J., Xi, H., Li, Z., *et al.* (2019). Ultrahigh CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ adsorption selectivities on a cost-effectively L-aspartic acid based metal-organic framework. *Chem. Eng. J.* *375*.
88. Barrer, R.M., and MacLeod, D.M. (1955). Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. *Trans. Faraday Soc.* *51*, 1290-1300.
89. Stöcker, M., Seidl, W., Seyfarth, L., Senker, J., and Breu, J. (2008). Realisation of truly microporous pillared clays. *Chem. Commun.* *0*, 629-631.
90. Baumgartner, A., Sattler, K., Thun, J., and Breu, J. (2008). A route to microporous materials through oxidative pillaring of micas. *Angew. Chem. Int. Ed.* *47*, 1640-1644.

91. Stöcker, M., Seyfarth, L., Hirsemann, D., Senker, J., and Breu, J. (2010). Microporous PILCs - Synthesis, pillaring mechanism and selective cation exchange. *Appl. Clay Sci.* **48**, 146-153.
92. Ogawa, M., Saito, K., and Sohmiya, M. (2014). A controlled spatial distribution of functional units in the two dimensional nanospace of layered silicates and titanates. *Dalton Trans.* **43**, 10340-10354.
93. Palin, E.J., Dove, M.T., Hernandez-Laguna, A., and Sainz-Diaz, C.I. (2004). A computational investigation of the Al/Fe/Mg order-disorder behavior in the dioctahedral sheet of phyllosilicates. *Am. Mineral.* **89**, 164-175.
94. Herling, M.M., and Breu, J. (2014). The Largely Unknown Class of Microporous Hybrid Materials: Clays Pillared by Molecules. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **640**, 547-560.
95. Kalo, H., Möller, M.W., Ziadeh, M., Dolejš, D., and Breu, J. (2010). Large scale melt synthesis in an open crucible of Na-fluorohectorite with superb charge homogeneity and particle size. *Appl. Clay Sci.* **48**, 39-45.
96. Breu, J., Seidl, W., Stoll, A.J., Lange, K.G., and Probst, T.U. (2001). Charge homogeneity in synthetic fluorohectorite. *Chem. Mater.* **13**, 4213-4220.
97. Kalo, H., Möller, M.W., Kunz, D.A., and Breu, J. (2012). How to maximize the aspect ratio of clay nanoplatelets. *Nanoscale* **4**, 5633-5639.
98. Stöter, M., Kunz, D.A., Schmidt, M., Hirsemann, D., Kalo, H., Putz, B., Senker, J., and Breu, J. (2013). Nanoplatelets of sodium hectorite showing aspect ratios of $\approx 20\ 000$ and superior purity. *Langmuir* **29**, 1280-1285.
99. Brigatti, M.F., Galan, E., and Theng, B.K.G. (2006). Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In: *Developments in Clay Science*, F. Bergaya, B.K.G. Theng, and G. Lagaly, eds. (Elsevier), pp. 19-86.
100. Palin, E.J., Dove, M.T., Redfern, S.A.T., Ortega-Castro, J., Sainz-Díaz, C.I., and Hernández-Laguna, A. (2014). Computer simulations of cations order-disorder in 2:1 dioctahedral phyllosilicates using cation-exchange potentials and monte carlo methods. *Int. J. Quantum Chem.* **114**, 1257-1286.
101. Stöter, M., Rosenfeldt, S., and Breu, J. (2015). Tunable Exfoliation of Synthetic Clays. *Annu. Rev. Mater. Res.* **45**, 129-151.
102. Rosenfeldt, S., Stöter, M., Schlenk, M., Martin, T., Albuquerque, R.Q., Förster, S., and Breu, J. (2016). In-Depth Insights into the Key Steps of Delamination of Charged 2D Nanomaterials. *Langmuir* **32**, 10582-10588.
103. Stöter, M., Biersack, B., Reimer, N., Herling, M., Stock, N., Schobert, R., and Breu, J. (2014). Ordered Heterostructures of Two Strictly Alternating Types of Nanoreactors. *Chem. Mater.* **26**, 5412-5419.
104. Stöter, M., Biersack, B., Rosenfeldt, S., Leitl, M.J., Kalo, H., Schobert, R., Yersin, H., Ozin, G.A., Förster, S., and Breu, J. (2015). Encapsulation of functional organic compounds in nanoglass for optically anisotropic coatings. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 4963-4967.
105. Schoonheydt, R.A., Pinnavaia, T., Lagaly, G., and Gangas, N. (1999). Pillared Clays and Pillared Layered Solids. *Pure & Appl. Chem.* **71**, 2367-2371.
106. Herling, M.M., Kalo, H., Seibt, S., Schobert, R., and Breu, J. (2012). Tailoring the pore sizes of microporous pillared interlayered clays through layer charge reduction. *Langmuir* **28**, 14713-14719.
107. Hausner, J., Fischer, B., Stöter, M., Edenharter, A., Schmid, J., Kunz, R., Rosenfeldt, S., Altstädt, V., and Breu, J. (2016). Increasing time of ignition for PS-clay nanocomposites filled with $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -modified hectorite. *Polym. Degrad. Stab.* **128**, 141-148.

108. Herling, M.M., Lacher, U., Rieß, M., Seibt, S., Schwedes, M., Kalo, H., Schobert, R., and Breu, J. (2017). Sub-micron pore size tailoring for efficient chiral discrimination. *Chem. Commun.* *53*, 1072-1075.
109. Hofmann, U., and Klemen, R. (1950). Verlust der Austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung. *Z. Anorg. Chem.* *262*, 95-99.
110. Keenan, C.D., Herling, M.M., Siegel, R., Petzold, N., Bowers, C.R., Rössler, E.A., Breu, J., and Senker, J. (2013). Porosity of pillared clays studied by hyperpolarized ^{129}Xe NMR spectroscopy and Xe adsorption isotherms. *Langmuir* *29*, 643-652.
111. Gu, Z.-G., Grosjean, S., Bräse, S., Wöll, C., and Heinke, L. (2015). Enantioselective adsorption in homochiral metal-organic frameworks: the pore size influence. *Chem. Commun.* *51*, 8998-9001.
112. Thommes, M. (2010). Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chem. Ing. Tech.* *82*, 1059-1073.
113. Belmabkhout, Y., Guillerm, V., and Eddaoudi, M. (2016). Low concentration CO₂ capture using physical adsorbents: Are metal-organic frameworks becoming the new benchmark materials? *Chem. Eng. J.* *296*, 386-397.
114. Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., and Thommes, M. (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density* (Springer Netherlands).
115. Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* *60*, 309-319.
116. Rouquerol, J., Llewellyn, P., and Rouquerol, F. (2007). Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 49-56.
117. Seaton, N.A., Walton, J.P.R.B., and Quirk, N. (1989). A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. *Carbon* *27*, 853-861.
118. Sircar, S., Mohr, R., Ristic, C., and Rao, M.B. (1999). Isothermic Heat of Adsorption: Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. B* *103*, 6539-6546.
119. Sircar, S. (1985). Excess properties and thermodynamics of multicomponent gas adsorption. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* *81*, 1527-1540.
120. Yang, R.T. (2003). *Adsorbents: Fundamentals and Applications* (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.).
121. Myers, A.L., and Prausnitz, J.M. (1965). Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE J.* *11*, 121-127.
122. (2005). Adsorption. In: *Thermische Verfahrenstechnik* (Heidelberg, Berlin: Springer), pp. 483-531.
123. Reichenbach, C. (2017). Von der Idee zum technischen Trennprozess: Das dynaSorb BT macht jetzt ordentlich Dampf! *Partikelwelt* *18*, Quantachrome GmbH & Co. KG, 24-30.
124. Fraux, G., Boutin, A., Fuchs, A.H., and Coudert, F.-X. (2018). On the use of the IAST method for gas separation studies in porous materials with gate-opening behavior. *Adsorption* *24*, 233-241.
125. *Dynamic Sorption Methods*. 3P Instruments GmbH & Co. KG. <https://www.dynamicsorption.com/dynamic-sorption-method/>
126. *Kinetics in Breakthrough Curve Experiments*. 3P Instruments GmbH & Co. KG. <https://www.dynamicsorption.com/dynamic-sorption-method/kinetics/>
127. *Determination of mixture adsorption equilibrium data from breakthrough curves*. 3P Instruments GmbH & Co. KG. <https://www.dynamicsorption.com/dynamic-sorption-method/equilibria/>

128. Evans, A.D., Cummings, M.S., Luebke, R., Brown, M.S., Favero, S., Attfield, M.P., Siperstein, F., Fairen-Jimenez, D., Hellgardt, K., Purves, R., *et al.* (2019). Screening Metal–Organic Frameworks for Dynamic CO/N₂ Separation Using Complementary Adsorption Measurement Techniques. *Ind. Eng. Chem. Res.* *58*, 18336-18344.
129. Li, P., Shen, Y., Wang, D., Chen, Y., and Zhao, Y. (2019). Selective Adsorption-Based Separation of Flue Gas and Natural Gas in Zirconium Metal-Organic Frameworks Nanocrystals. *Molecules* *24*.
130. UN General Assembly. (2015). Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development. A/RES/70/1.
131. United Nations. (2015). What are Sustainable Development Goals? *Africa Renewal* *29*, 8-8.
132. Oschatz, M., and Antonietti, M. (2018). A search for selectivity to enable CO₂ capture with porous adsorbents. *Energy Environ. Sci.* *11*, 57-70.
133. Li, J.R., Yu, J., Lu, W., Sun, L.B., Sculley, J., Balbuena, P.B., and Zhou, H.C. (2013). Porous materials with pre-designed single-molecule traps for CO₂ selective adsorption. *Nat. Commun.* *4*, 1538.

7. Publikationen

7.1 Konzeptuelle Betrachtung der organisch gepillarten Schichtsilikate als mikroporöse Multitalente

Microporous Organically Pillared Layered Silicates (MOPS) – A Versatile Class of Functional Porous Materials

Martin Rieß,^[a] Jürgen Senker,^[b] Rainer Schobert,^[c] and Josef Brey^[a]

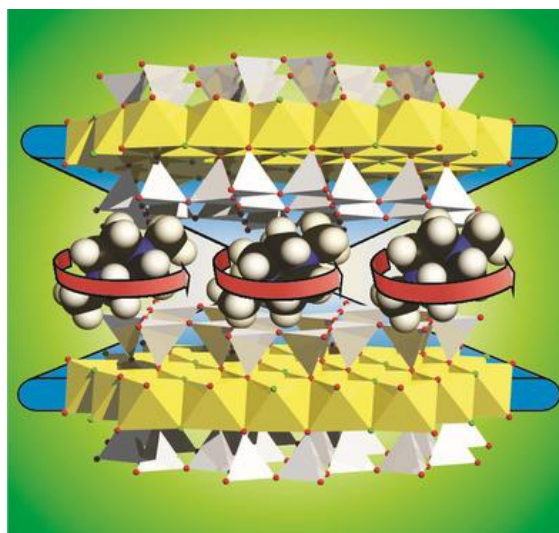
^[a] Bavarian Polymer Institute and Department of Chemistry, University of Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth (Germany)

^[b] Inorganic Chemistry III, University of Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth (Germany)

^[c] Organic Chemistry, University of Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth (Germany)

Erschienen in: *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 2103-2111.

© 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Reprinted with permission.



Darstellung des Eigenanteils:

Die konzeptuelle Entwicklung, Recherche der Literatur, Auswahl und Überarbeitung der Grafiken führte ich durch. Der Originalentwurf des Manuskriptes stammt von mir. Revision, Diskussion und Bearbeitung des Manuskriptes wurden von mir und Prof. Dr. Josef Brey durchgeführt. Prof. Dr. Jürgen Senker und Prof. Dr. Rainer Schobert haben zur Diskussion und Korrektur der Inhalte des Artikels beigetragen.

Mein Eigenanteil beträgt ca. 90 %

7.1.1 Microporous Organically Pillared Layered Silicates (MOPS): A Versatile Class of Functional Porous Materials



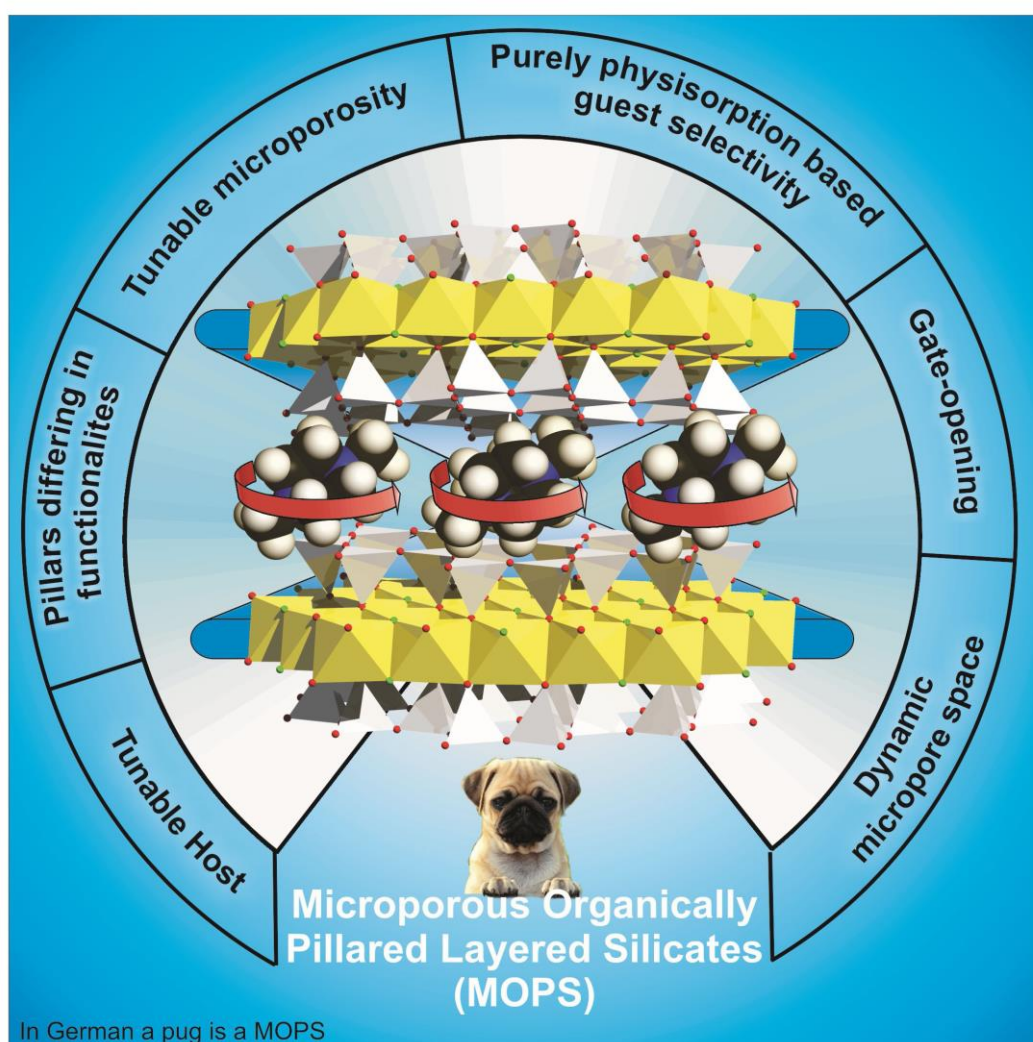
DOI: 10.1002/chem.201803849

CHEMISTRY
A European Journal
Concept

■ Microporous Materials

Microporous Organically Pillared Layered Silicates (MOPS): A Versatile Class of Functional Porous Materials

Martin Rieß,^[a] Jürgen Senker,^[b] Rainer Schobert,^[c] and Josef Breu^{*[a]}



Abstract: The design of microporous hybrid materials, tailored for diverse applications, is a key to address our modern society's imperative of sustainable technologies. Prerequisites are flexible customization of host-guest interactions by incorporating various types of functionality and by adjusting the pore structure. On that score, metal-organic frameworks (MOFs) have been the reference in the past decades. More recently, a new class of microporous hybrid materials emerged, microporous organically pillared layered silicates (MOPS). MOPS are synthesized by simple ion exchange of organic or metal complex cations in synthetic layered silicates. MOFs and MOPS share the features of "component modularity" and "functional porosity". While both, MOFs and MOPS maintain the intrinsic characteristics of their building blocks, new distinctive properties arise from their assemblage. MOPS are unique since allowing for simultaneous and continuous tuning of micropores in the sub-Ångström range. Consequently, with MOPS the adsorbent recognition may be optimized without the need to explore different framework topologies. Similar to the third generation of MOFs (also termed soft porous crystals), MOPS are structurally ordered, permanently microporous solids that may also show a reversible structural flexibility above a distinct threshold pressure of certain adsorbents. This structural dynamism of MOPS can be utilized by meticulously adjusting the charge density of the silicate layers to the polarizability of the adsorbent leading to different gate opening mechanisms. The potential of MOPS is far from being fully explored. This Concept article highlights the main features of MOPS and illustrates promising directions for further research.

It's All about Functional Holes!

The design of microporous materials targeted for selected applications remains one of the most exciting and challenging research fields in modern science and technology.^[1] Aside of more established areas of applications^[1a,b,2] like ion exchange,^[3] selective adsorption^[4] and catalysis,^[5] substantial progress has been made in environmental and energy related fields of ap-

plication serving the needs of our modern society for sustainable technologies.^[6] This includes atom-efficient, green chemistry that requires new catalysts,^[7] energy storage,^[8] CO₂ sequestration^[9] and H₂ storage.^[10] Furthermore, porous materials are increasingly applied in sensing applications,^[11] drug-delivery,^[12] photonics^[13] and nano-engineering.^[14]

As diverse as the fields of applications, as versatile are the features of pores desired. Some applications require selectivity enhancing groups, others fast adsorption kinetics or thermal stability. Additionally, economic aspects are of concern such as scalability, ease of access and operating costs. As the plethora of potential property profiles can hardly be met by a single class of porous materials, efforts to explore new types with ever-more diverse structures and properties are steadily increasing.^[1a,b]

Arguably, classic zeolites are unrivalled for high temperature processes above 300 °C. Metal-organic frameworks (MOFs)^[15] as organic-inorganic hybrid networks are as such more temperature labile when compared to zeolites.^[1a] Applying a "reticular design", MOFs can be constructed by combining an infinite number of (functionalized) linkers and inorganic metal nodes allowing for a rational design of property profiles.^[1c,16] Most importantly, in addition to pore sizes and shapes, the chemical nature of the pores can easily be tuned in MOFs, too. According to Kitagawa et al. the evolution of MOFs can be divided into three stages.^[17] In the first generation, the materials lacked from permanent porosity, due to network collapses. The MOFs of the second generation were characterized by a porosity analogous to that of zeolites. The third and actual generation of MOFs features structural dynamism, which reversibly respond to external stimuli. This breathing and/or gate-opening phenomena has been proven particularly valuable for gas storage and separation.^[18]


As proposed by Barrer et al. as early as in 1955 2:1 layered silicates (clays) can be converted into microporous materials by incorporation of cationic molecular pillars between rigid layers.^[19] An essential feature of this class of Microporous Organically Pillared Layered Silicates (MOPS) is the location of the permanent porosity between ordered arrays of spatially separated pillars in the interlayer space. An ordered array of pillars^[20] is prerequisite to a well-defined narrow pore size distribution. The regularity of the pillar alignment relies on non-bonding electrostatic repulsions between pillars and therefore a homogeneous charge density is crucial. In natural clays like montmorillonite isomorphous substitution inevitably leads to segregation of different octahedral cations accompanied by charge heterogeneities and disables them as hosts for MOPS.^[21] Only when increasing the impact of entropy in a melt synthesis^[22] layered silicates with homogenous charge density suitable for MOPS are accessible.

As a consequence of their modular character and fabrication, MOPS and MOFs are conceptually similar and tend themselves to a rational design of their functional pores. The porosity of MOPS is determined by the nature of the pillar (charge, size, shape, chirality, chemical functions) and by the magnitude of the charge density of the layered silicate. The latter may be tuned post synthesis to continuously adapt microporosity.^[23]

[a] M. Rieß, Prof. Dr. J. Breu
Bavarian Polymer Institute and Department of Chemistry
University of Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth (Germany)
E-mail: josef.breu@uni-bayreuth.de

[b] Prof. Dr. J. Senker
Inorganic Chemistry III, University of Bayreuth
Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth (Germany)

[c] Prof. Dr. R. Schobert
Organic Chemistry, University of Bayreuth
Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth (Germany)

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under: <https://doi.org/10.1002/chem.201803849>.

In this Concept article we will discuss in detail the features of MOPS and compare them with the related class of MOFs. Pros and cons of MOPS and MOFs will be discussed throughout the conceptual review.

From Melt-Synthesized Clays to MOPS

In MOPS, microporosity is generated by intercalating a monolayer of molecular cations between the rigid silicate layers. Obviously, the monolayer must not be packed densely. Therefore, the equivalent area (area per unit charge) of the pillar has to be significantly lower than the equivalent area of the silicate layer.^[19a, 23b, 24]

Micropores in MOPS have a slit shape and are defined by a width and a height, which can be adjusted separately.

The pillar packing density is fixed by charge balance which governs the ion exchange and controls inter-pillar separation and therefore the width of the micropores.

The electrostatic pressure exerted by cationic interlayer species and anionic silicate layer seeks to minimize the basal spacing. Consequently, non-spherical pillars will orient with the longer principle axis in the plane of the interlayer space. The height of the micropores is defined by the basal spacing which is related to the smaller principle axis.

The morphology of micropores in MOPS depends on charge, size and shape of the pillar molecule. The chemical nature of the pore space is largely determined by the functional group of the pillars, which are exposed in the interlayer region and thus contribute directly to the inner surface (Figure 1).^[19a, 24]

The pillars of MOPS could be considered as equivalent to the linkers of MOFs while their silicate layers would represent a two-dimensional "node". Contrary to MOFs, MOPS have no

rigid links connecting the building blocks, that is, the pillar molecules and the silicate layers. The porosity of MOPS depends exclusively on the magnitude and homogeneity of the charge density of the layered silicate.^[19a, 23b, 24]

Post-Synthetic Charge Reduction for Tuning Pore Size of MOPS

While in MOFs nodes and linkers are connected by directional dative bonding, in MOPS the well-ordered spatial arrangement of pillars is ensured solely by non-directional electrostatic interactions. Consequently, the homogeneity of the charge density is pivotal to achieve a well-defined and narrow pore size distribution through pillar-silicate attraction and pillar-pillar repulsion.^[25] On the other side, the total charge of the silicate controls the pillar-pillar separation, allowing for a gradual and minute adjustment of adsorption enthalpy via tuning the interaction of the adsorbent with the micropore walls.

2:1 Layered silicates are insulators and the charge density is fixed during structure formation. The permanent charge originates from an isomorphous substitution of structural cations for lower-valent cations or voids. For instance, in Na-hectorite, octahedral Mg^{2+} is substituted by Li^+ while in stevensite, additionally empty Mg-sites are incorporated ($[Na_{x+2y}]^{inter}[Mg_{3-(x+y)}Li_{x-2y}]^{oc}Si_4O_{10}F_2$). All natural clays like montmorillonite and even synthetic clays made at temperatures below 1000 °K tend to phase segregate into domains with lower and higher substitution levels.^[26] Such host materials are inappropriate for MOPS because the volatile charge density leads to varying inter-pillar distances and consequently to broad pore size distributions. When synthesizing 2:1 layered silicates from the melt,^[22, 27] the much higher entropy contribution assures an isomorphous

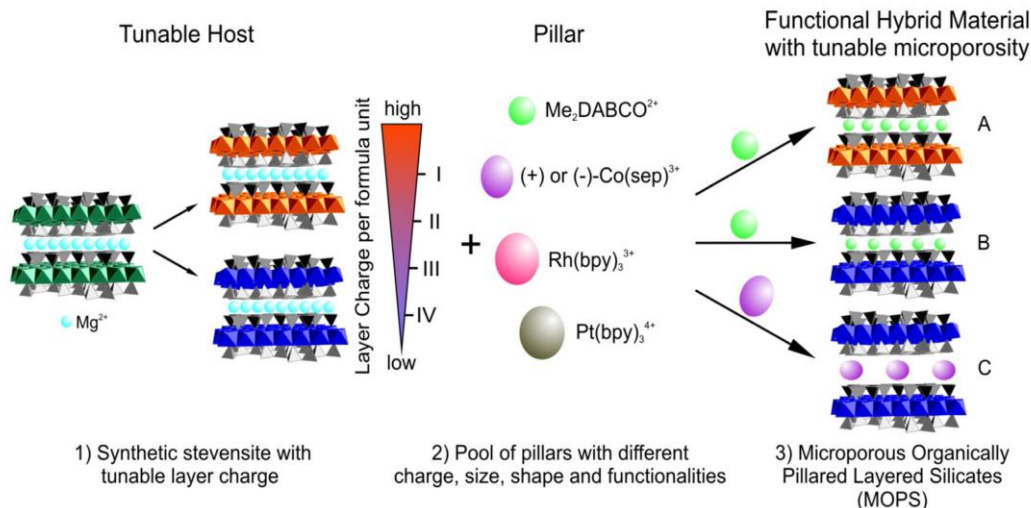


Figure 1. Scheme of the multi-modal character of Microporous Organically Pillared Layered Silicates (MOPS).^[24] Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

substitution that comes close to a true solid solution. Such synthetic clays are statistically homogeneous at very small length scales (ca. 1 nm)^[22d] warranting a uniform pillar-pillar separation and a narrow pore size distribution. Moreover, melt-synthesized layered silicates come in micrometer sized platelets (20 μm lateral diameter, 500 nm thickness) for which any contribution of external surface areas may be safely neglected. For comparison, external surface contributions in nanoscopic natural clays amount to some 20%.^[19a,22b,28] Furthermore, montmorillonite nanoplatelets assemble to microstructures with wedge-like interparticle porosity which is superimposed on the microporosity located in the interlayer space (Figure 2a).^[19b] In contrast, MOPs are received as microcrystalline

product exhibiting intact stacks inherited from the parent silicate tactoids (Figure 3). Consequently, pillared melt-synthesized 2:1 layered silicates showed a type I isotherm (Figure 2b) without any hysteresis, which is typical of purely microporous materials.^[29] The analysis of the Ar-physorption isotherm yields a narrow pore size distribution (Figure 2c).^[20b] The well-ordered microstructure of MOPS was confirmed by solid state NMR applying hyperpolarized ^{129}Xe . The observed ^{129}Xe shifts can be related with effective pore diameters which were in good agreement with the pore size distributions derived from Ar physisorption data.^[23c]

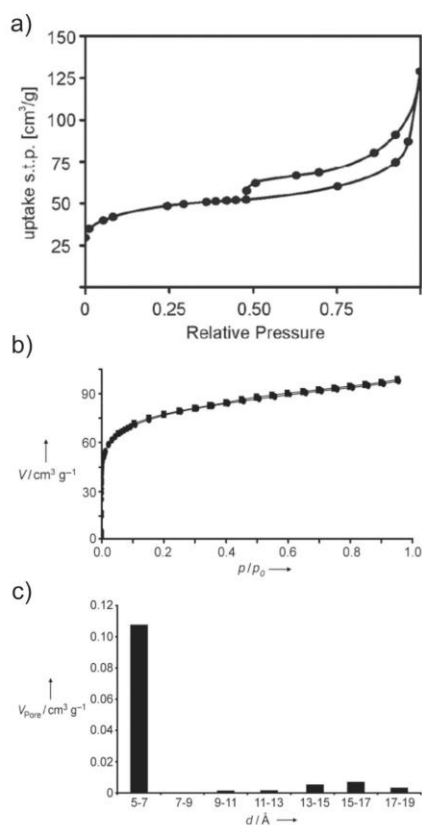


Figure 2. a) N₂ physisorption isotherm of TMA-montmorillonite at 78 K. b) Ar-physisorption isotherm of Me₂DABCO²⁺-tainiolite at 87.45 K. c) Pore size distribution of Me₂DABCO²⁺-tainiolite. V_{pore}: pore volume under standard conditions. a: Adapted from Ref. [19a] M. M. Herling and J. Breu, The largely unknown class of microporous hybrid materials: clays pillared by molecules, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 640, 547–560. Copyright 2014 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. b and c:^[20b] A. Baumgartner, K. Sattler, J. Thun, J. Breu, A route to microporous materials through oxidative pillaring of micas, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 1640–1644. Copyright 2008 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

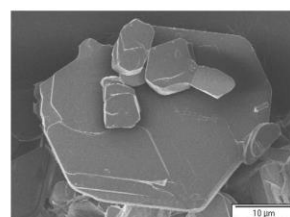


Figure 3. SEM image of a MOPS pillared with Me₂DABCO²⁺.

One of the assets of MOPS is their availability with vastly modulated charge densities and, consequently, with a wide range of post melt-synthetically established pillar population densities. This allows to fine-tune the pore size in the sub-Ångström range which is crucial for size selective separation processes.^[30] The layer charge reduction of 2:1 silicates is built on the incorporation of a higher positive charge on octahedral sites: Either monovalent Li⁺ is replaced by divalent Mg²⁺ or octahedral voids are filled by Mg²⁺. Since in- or/and outgoing cations are small and diffusion happens through rather large windows made of six tetrahedra, the mechanism sets in already at moderate temperatures (≈ 500 K) (Figure 4).^[19a,24] This type of layer charge reduction process was firstly proposed by Hofmann and Klemen.^[31]

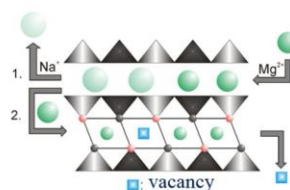


Figure 4. Scheme of the layer charge reduction process by utilizing the Hofmann Klemen effect.

The level of charge density reduction can be controlled by either temperature or reduction time. When pillaring a seven-site with Co(sep)₃³⁺ (sep = sepuchrate) the median pore size could be fine-tuned continuously in sub-Ångström steps (Figure 5). Coincidental the available BET surface area of the

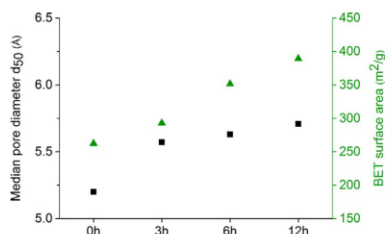


Figure 5. Median pore diameter (d_{50}) and corresponding BET surface areas of synthetic stevensites pillared with cobalt sepulchrate trichloride. The charge reduction was performed at 250 °C for 3 h, 6 h and 12 h for MOPS-2, MOPS-3 and MOPS-4, respectively. Adapted from Ref. [24] with permission from The Royal Society of Chemistry.

MOPSS increased by about 50% from 260 to 390 m^2g^{-1} . Modulation of charge density, however, only influences the pillar-separation in the interlayer space (Figure 1, cf. A \leftrightarrow B) while the height of the interlayer remains unchanged (Figure 1, cf. B \leftrightarrow C).^[24]

In summary, in MOPS the pore size/shape and their chemical nature may be designed by orthogonally and independently adjusting features of the building blocks: Firstly, the pillars can be varied in size, geometry, valence and they can be decorated with functional groups tailored to the application in mind. Secondly, the pillar density and therefore the pillar-pillar separation may be continuously adjusted by the Hofmann–Klemen method.

The thermal stability of MOPS is limited by the decomposition temperature of pillar molecules. Molecules intercalated between the polyanionic silicate layers are, however, found to be significantly more stable than salts of conventional anions. In many cases, the degradation is shifted by more than 30 K to higher temperatures. Consequently, MOPS typically are stable well above 250 °C^[23b,24] with thermally more stable pillars like tris-bipyridine metal complexes decomposition sets in at >400 °C.^[32] MOPS are of comparative thermal stability as MOFs as the thermal decomposition in MOFs commences with node-linker bond breakage and linker combustion.^[33]

Layered silicates are prone for acid attack of octahedral layers. Chemical stability of silicates is, however, high at pH > 6. The hydrothermal stability of silicate layers is comparable to that of zeolites. In contrast to most MOFs, MOPS are therefore hydrothermally stable making them reasonable candidates for use in humid conditions, which is often required in gas separations.

The versatility of this class of porous hybrid materials will be exemplified in the following.

Pore Size Tuning at the Sub-Ångström Level as a Basis for Chiral Discrimination

Chirality and porosity represent important chemical features but the combination of the two into a single framework remains very challenging. The recognition and discrimination of chiral molecules requires a close contact with another chiral

molecule or entity. Hence, chiral microporous materials should offer rich opportunities in enantioselective separation and catalysis.^[1a,34]

In MOFs chirality is usually conferred by enantiopure linkers or metal ligands.^[35] As pointed out by Gu et al., besides stereogenic pores, an effective discrimination of chiral adsorbates necessitates a precise match between adsorbate size and pore size which for MOFs can only be adjusted in dimensions of chemical bond lengths.^[36] In contrast and as outlined above, the pore sizes of MOPSS can be fine-tuned in sub-Ångström steps by adjusting the silicate charge density, in order to perfectly dovetail with the size of the chiral adsorbate. In this way, the host-guest interactions may be optimized making MOPS ideal candidates for the separation of stereoisomers.

When stevensites of slightly different charge densities and pillared with either (+)-Co(sep)₃³⁺ or (–)-Co(sep)₃³⁺ were exposed to a saturated gas phase of racemic (±)-but-3-yn-2-ol, a prominent diastereoselective adsorption with an enantiomeric excess of >7% was observed only for one particular charge density (Figure 6). Even a slight increase of pore size abolished

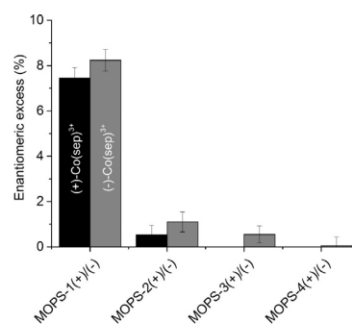


Figure 6. Diastereoselective discrimination upon adsorption of (±)-but-3-yn-2-ol in MOPS pillared with (+)-Co(sep)₃³⁺ [MOPS-1(+)-to MOPS4(+)] and (–)-Co(sep)₃³⁺ [MOPS-1(–)-to MOPS4(–)].^[24] Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

the stereoselectivity almost completely. The importance of pore sizes that closely match the adsorbent was further underlined by the fact that the same pore size that was best suited for stereo discrimination also led to the best size discrimination in gas phase separations of 1:1 mixtures of but-3-yn-2-ol over 2-methyl-but-3-yn-2-ol. The adsorption of the slightly smaller alcohol was favored. With rising pore size, however, the selectivity for the smaller secondary alcohol declined. MOPS-1 which showed the best stereo-discrimination also showed the highest selectivity for the smaller chiral but-3-yn-2-ol.

A plausible explanation for both enantio- and size discrimination observed is that the intimate contact of the substrate with the chiral host is an integral element for the efficiency.^[24]

Structural Dynamism in MOPS

Selective adsorption allows for efficient, energy-saving and sustainable separation of mixtures of small gases like CH₄, C₂H₂, CO₂, N₂, H₂, O₂ and NO_x which are essential resources in the production of commodity chemicals.^[15b,37]

If the pore walls lack specific chemical binding sites^[4b] for the adsorbates as with conventional porous materials, the pore size and pore shape essentially dictate the performance of adsorptive separations. Consequently, it will be particularly challenging to achieve a sufficient separation of molecules with similar physical properties (boiling point) and kinetic diameter like for instance CO/N₂ or CO₂/C₂H₂ (Figure 7).^[37a,c,38] Smart

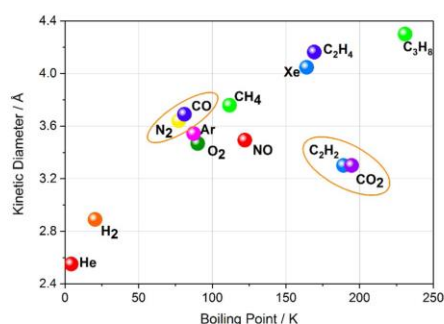


Figure 7. Boiling point vs. Kinetic diameter of selected gases to highlight the challenge of achieving high selectivity in adsorptive separation. Data from Ref. [37a] and Ref. [38].

porous materials that are able to dynamically respond to guest molecules under appropriate conditions have been shown to successfully address this challenge.^[18d,37c,39] In the past, porous crystalline solids were erroneously regarded as rigid bodies with a quasi-immobility of the framework components. With the advent of the third-generation structural flexibility has become an integral feature of MOFs. To highlight this bi-functionality (crystallinity and framework flexibility), Kitagawa et al. termed them soft porous crystals (SPCs).^[39a] SPCs show reversible and selective adsorption by means of breathing or gate-opening processes.^[18b,d,37a,c,39,40]

This type of structural dynamism and its application for selective gas adsorption is no longer a unique characteristic of MOFs. MOPS-5 as obtained by pillaring a stevensite with Me₂DABCO²⁺ was the first to show a gate-opening effect. In MOPS, the pillars exhibit rotational freedom as they are merely held in position by non-directional electrostatic interactions. This permits framework flexibility similar to that of SPCs. In conventional gate-opening, the additional adsorption capacity is associated with macroscopic volume changes exerting significant mechanical stress on the framework. By contrast, we showed that MOPS are able of discriminating two very similar gases (CO₂ and C₂H₂) by a new fully reversible and selective gate-opening at constant volume which is triggered solely by freezing pillar dynamics without any macroscopic displace-

ments of the framework (Figure 8).^[41] The underlying mechanism was unraveled by in situ physisorption/X-ray diffraction in combination with ¹³C solid-state NMR spectroscopy. MOPS-5 exhibits a type I isotherm for C₂H₂ and shows no shift in the *d*₀₀₁-value over the entire pressure range (Figure 9a/b). For CO₂, however, beyond the threshold pressure (> 80 kPa), gate-opening is observed, roughly doubling the adsorption capacity. This increase in accessible adsorption volume is not associated with an increased interlayer separation which would indicate a “breathing” mechanism (Figure 9c/d). By an analysis of NMR lineshapes, it was proved that the additional volume is solely generated by freezing the pillar rotation. Hereby the effective dynamic radius of the pillar is reduced creating additional ad-

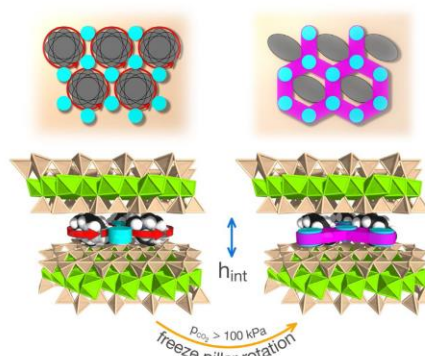


Figure 8. Constant volume gate-opening in MOPS by freezing pillar rotation. Mobile pillars occupy a larger volume that limits guest adsorption to the blue cylindrical micropores. By freezing pillar dynamics, the pink volume becomes accessible additionally. Reprinted with permission from Ref. [41]. Copyright (2016) American Chemical Society.

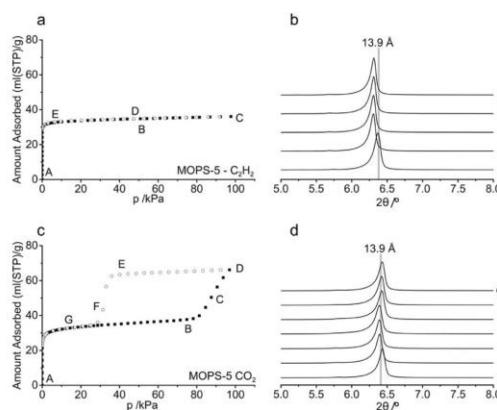


Figure 9. Adsorption isotherms and corresponding in situ X-ray diffraction patterns in the region of the basal reflection measured at 195 K. a/b: C₂H₂ on MOPS-5; c/d: CO₂ on MOPS-5. Reprinted with permission from Ref. [41]. Copyright (2016) American Chemical Society.

sorption sites for CO₂. Prior to gate-opening, CO₂ is adsorbed in a pseudo-hexagonal packing in the voids between three adjacent pillars. At gate-opening pressure CO₂ is capable to squeeze into the gaps along the pseudo-hexagonal *a*-axis, which are too small for CO₂ with rotating pillars, concomitantly blocking the rotation of the pillars (Figure 8).^[41] According to the classification of Schneemann et al. this gate-opening is related to a linker rotation type of gate-opening.^[18b]

This mechanism is selective for CO₂. In view of the fact that CO₂ and C₂H₂ merely differ in the sign of their quadrupole moments, we anticipate that the selectivity of the gate opening is based on different interactions between the basal oxygen atoms of the silicate layers and the oxygen atoms of CO₂ versus the hydrogen atoms of C₂H₂.^[41]

A meticulous electrostatic balance controls the type of gate-opening in MOPS

The dominant attractive interaction of MOPS is the electrostatic force between anionic silicate layers and cationic pillars in the interlayer space. It is therefore not surprising that the interlayer arrangement in the adsorbed state can be altered by reducing the charge density. Even the type of gate-opening is open to modification since it crucially depends on polarization effects between the adsorbates and the adsorbent. Tuning the electrostatic interaction of pillars and silicate layers by reducing the charge density as described above will also lower the pillar density and thus increase the permanent micropore volume. Since charge density of the silicate layers modulates concomitantly Coulomb attraction, polarization, and micropore volume at the same time, a meticulous balance^[41] is established resulting for any given combination of adsorbate and layer charge in its particular type of gate opening:

When reducing the layer charge with respect to MOPS-5, the gate-opening mechanism changes to a conventional structural gate-opening. Expansion of the interlayers against the Coulomb attraction becomes viable for what is then MOPS-6 (Figure 10a/b). This reversible increase of interlayer volume (Figure 10b) gives rise to additional adsorption sites beyond the threshold pressure. It could be shown by means of solid-state NMR techniques, that unlike MOPS-5, the charge reduced MOPS-6 has an unrestricted pillar dynamic in the expanded state. Rather concomitantly with the increase in basal spacing the tilt angle of the elliptical pillars is increased and consequently the precession of the elliptical Me₂DABCO²⁺ consumes less volume.

For MOPS-6 and CO₂ adsorption, the mechanism can thus be classified as interdigitated layer type of gate-opening according to Schneemann et al.^[18b,41]

Similarly, when keeping the charge density constant (MOPS-5) but changing the adsorbate to dipolar CO again a classical interdigitated layer type of gate-opening was observed (Figure 10c/d) in contrast to the constant volume mechanism observed for CO₂. Comparing the additional capacity on gate-opening with the concomitant gain in interlayer volume, we furthermore concluded that similar to CO₂ adsorption onto charge-reduced MOPS-6, the precession of pillars is not im-

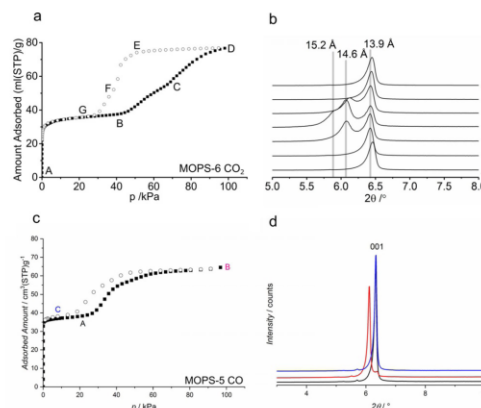


Figure 10. Adsorption isotherms and corresponding in situ X-ray diffraction patterns in the region of the basal reflection measured at 195 K for CO₂ on MOPS-6 (a/b) and at 82 K for CO on MOPS-5 (c/d). a and b: Reprinted with permission from Ref. [41]. Copyright (2016) American Chemical Society; c and d:^[42]—M. M. Herling, M. Rieß, H. Sato, L. Li, T. Martin, H. Kalo, R. Matsuda, S. Kitagawa, J. Breu, Purely Physisorption-Based CO-selective Gate-Opening in Microporous Organically Pillared Layered Silicates, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57, 564–568. Copyright (2018) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

paired upon CO adsorption onto MOPS-5. This in turn implies, that the Me₂DABCO²⁺ pillar processes with an increased tilt angle thus reducing its effective dynamic volume. This gate-opening of MOPS-5 is reversible and furthermore selective for CO over N₂. Once again, the selective nature of the gate-opening is most likely correlated with the different multipole moments of CO and N₂ rather than with the marginal size differences (kinetic diameter 3.76 and 3.64 Å for CO and N₂, respectively).^[42] Competitive co-adsorption experiments to determine reliable separation coefficients are already in progress.

Summary and Outlook

Structural flexibility has been established as a powerful tool to overcome the previously inevitable trade-off between physical adsorption capacity and selectivity in physisorption based gas separation. In the past breathing and gate-opening mechanisms were a domain restricted to SPCs.

With the recent results summarized in this concept article, structural flexibility was established as a general feature of the new class of organic–inorganic hybrid materials termed MOPS. MOPS combine the basic concepts of “functional porosity” and “component modularity” with an infinitely variable porosity which may be tuned in the sub-Ångström range. Since functionality may easily be introduced via intercalation of pillars, a rational control of adsorbate recognition is at hand without the need to explore different framework topologies.

With the number of different pillar types and gas mixtures increasing in future work, the understanding of the gate-opening process will deepen, allowing for extending the concept to

other industrially relevant gas mixtures. In addition, pillars with cooperative bonding functionalities could be applied to improve selectivity. Work on exploring the (enantio-) catalytic potential of MOPS is also in progress.

Many challenges remain, but the progress made recently classifies MOPS as a class of microporous material with a promising future. The only limitation is the access to synthetic layered silicates. None of the phenomena described in this concept article can be observed by applying natural clay minerals that suffer from of a heterogeneous charge density. The authors will therefore be happy to provide synthetic layered silicates on request.

Abbreviations

Co(sep)₃³⁺, Cobalt sepulchrate; MOF, Metal–Organic Framework; MOPS, Microporous Organically Pillared Layered Silicates; TMA, Tetramethylammonium; Me₂DABCO²⁺, 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane; SPC, Soft Porous Crystal.

Acknowledgements

We acknowledge the financial support of this work by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 840).

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: gate-opening · hybrid composites · microporous materials · MOPS · physisorption

- [1] a) M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813–821; b) A. G. Slater, A. I. Cooper, *Science* **2015**, *348*, aaa8075; c) X. S. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 623–625.
- [2] F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [3] B. Li, Y. Zhang, D. Ma, Z. Xing, T. Ma, Z. Shi, X. Ji, S. Ma, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2138–2144.
- [4] a) S. Krause, V. Bon, I. Senkova, U. Stoeck, D. Wallacher, D. M. Többs, S. Zander, R. S. Pillai, G. Maurin, F.-X. Coudert, S. Kaskel, *Nature* **2016**, *532*, 348–352; b) H. Sato, W. Kosaka, R. Matsuda, A. Hori, Y. Hijikata, R. V. Belosludov, S. Sakaki, M. Takata, S. Kitagawa, *Science* **2014**, *343*, 167–170; c) X. Cui, K. Chen, H. Xing, Q. Yang, R. Krishna, Z. Bao, H. Wu, W. Zhou, X. Dong, Y. Han, B. Li, Q. Ren, M. J. Zaworotko, B. Chen, *Science* **2016**, *353*, 141–144; d) E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown, J. R. Long, *Science* **2012**, *335*, 1606–1610.
- [5] a) C. Perego, R. Millini, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3956–3976; b) A. Corma, *J. Catal.* **2003**, *216*, 298–312; c) P. García-García, M. Müller, A. Corma, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2979–3007.
- [6] Y. Ren, Z. Ma, R. E. Morris, Z. Liu, F. Jiao, S. Dai, P. G. Bruce, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2015.
- [7] a) P. Bhanja, A. Bhaumik, *Fuel* **2016**, *185*, 432–441; b) P. Ferrini, S.-F. Koelewijn, J. Van Aelst, N. Nuttens, B. F. Sels, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 2249–2257.
- [8] a) P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2930–2946; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2972–2989; b) Q. Wei, F. Xiong, S. Tan, L. Huang, E. H. Lan, B. Dunn, L. Mai, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1602300.
- [9] a) T. M. McDonald, J. A. Mason, X. Kong, E. D. Bloch, D. Gygi, A. Dani, V. Crocellà, F. Giordanino, S. O. Odoh, W. S. Drisdell, B. Vlaisavljevich, A. L. Dzubak, R. Poloni, S. K. Schnell, N. Planas, K. Lee, T. Pascal, L. F. Wan, D. Prendergast, J. B. Neaton, B. Smit, J. B. Kortright, L. Gagliardi, S. Bordiga, J. A. Reimer, J. R. Long, *Nature* **2015**, *519*, 303–308; b) N. Du, H. B. Park, G. P. Robertson, M. M. Dal-Cin, T. Visser, L. Scoles, M. D. Guiver, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 372–375; c) M. L. Foo, R. Matsuda, Y. Hijikata, R. Krishna, H. Sato, S. Horike, A. Hori, J. Duan, Y. Sato, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3022–3030; d) P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi, M. J. Zaworotko, *Nature* **2013**, *495*, 80–84.
- [10] a) S. J. Yang, T. Kim, J. H. Im, Y. S. Kim, K. Lee, H. Jung, C. R. Park, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 464–470; b) T. S. Blankenship II, N. Balahmar, R. Mokaya, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1545.
- [11] a) J. Dong, K. Zhang, X. Li, Y. Qian, H. Zhu, D. Yuan, Q.-H. Xu, J. Jiang, D. Zhao, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1142; b) D. J. Wales, J. Grand, V. P. Ting, R. D. Burke, K. J. Edler, C. R. Bowen, S. Mintova, A. D. Burrows, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4290–4321.
- [12] a) P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172–178; b) M. Arruëbo, *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol.* **2012**, *4*, 16–30.
- [13] L. Passoni, L. Criante, F. Fumagalli, F. Scotognella, G. Lanzani, F. Di Fonzo, *ACS Nano* **2014**, *8*, 12167–12174.
- [14] a) C. Yu, B. Zhang, F. Yan, J. Zhao, J. Li, L. Li, J. Li, *Carbon* **2016**, *105*, 291–296; b) J. Wang, J. Zhu, Y. Zhang, J. Liu, B. Van der Bruggen, *Nanoscale* **2017**, *9*, 2942–2957; c) Z. Wang, A. Knebel, S. Grosjean, D. Wagner, S. Bräse, C. Wöll, J. Caro, L. Heinke, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13872.
- [15] a) S. Kitagawa, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 514–516; b) S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10686–10687; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10834–10835; c) J. R. Li, J. Sculley, H. C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869–932; d) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; e) G. Maurin, C. Serre, A. Cooper, G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3104–3107.
- [16] a) O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714; b) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- [17] S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739–1753.
- [18] a) S. M. Hyun, J. H. Lee, G. Y. Jung, Y. K. Kim, T. K. Kim, S. Jeoung, S. K. Kwak, D. Moon, H. R. Moon, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1920–1925; b) A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkova, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6062–6096; c) J. Su, S. Yuan, H.-Y. Wang, L. Huang, J.-Y. Ge, E. Joseph, J. Qin, T. Cagin, J.-L. Zuo, H.-C. Zhou, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 2008; d) D. Tanaka, K. Nakagawa, M. Higuchi, S. Horike, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, M. Takata, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3978–3982; e) M. Alhamami, H. Doan, C. H. Cheng, *Materials* **2014**, *7*, 3198–3250; f) V. Bon, I. Senkova, D. Wallacher, D. M. Többs, I. Zizak, R. Feyerherm, U. Mueller, S. Kaskel, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1513–1520.
- [19] a) M. M. Herling, J. Breu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 547–560; b) R. M. Barrer, D. M. MacLeod, *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 1290–1300.
- [20] a) M. Stöcker, W. Seidl, L. Seyfarth, J. Senker, J. Breu, *Chem. Commun.* **2008**, 629–631; b) A. Baumgartner, K. Sattler, J. Thun, J. Breu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1640–1644; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1664–1668; c) M. Stöcker, L. Seyfarth, D. Hirsemann, J. Senker, J. Breu, *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48*, 146–153.
- [21] E. J. Palin, M. T. Dove, S. A. T. Redfern, J. Ortega-Castro, C. I. Sainz-Diaz, A. Hernández-Laguna, *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *114*, 1257–1286.
- [22] a) H. Kalo, M. W. Möller, M. Ziadeh, D. Dolejš, J. Breu, *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48*, 39–45; b) J. Breu, W. Seidl, A. J. Stoll, K. G. Lange, T. U. Probst, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4213–4220; c) H. Kalo, M. W. Möller, D. A. Kunz, J. Breu, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5633–5639; d) M. Stöter, D. A. Kunz, M. Schmidt, D. Hirsemann, H. Kalo, B. Putz, J. Senker, J. Breu, *Langmuir* **2013**, *29*, 1280–1285.
- [23] a) A. Baumgartner, F. E. Wagner, M. Herling, J. Breu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *123*, 253–259; b) M. M. Herling, H. Kalo, S. Seibt, R. Schobert, J. Breu, *Langmuir* **2012**, *28*, 14713–14719; c) C. D. Keenan, M. M. Herling, R. Siegel, N. Petzold, C. R. Bowers, E. A. Rössler, J. Breu, J. Senker, *Langmuir* **2013**, *29*, 643–652.
- [24] M. M. Herling, U. Lacher, M. Rieß, S. Seibt, M. Schwedes, H. Kalo, R. Schobert, J. Breu, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1072–1075.
- [25] M. Ogawa, K. Saito, M. Sohmiya, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10340–10354.

- [26] E. J. Palin, M. T. Dove, A. Hernandez-Laguna, C. I. Sainz-Diaz, *Am. Mineral.* **2004**, *89*, 164–175.
- [27] a) M. Stöter, S. Rosenfeldt, J. Breu, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2015**, *45*, 129–151; b) S. Rosenfeldt, M. Stöter, M. Schlenk, T. Martin, R. Q. Albuquerque, S. Förster, J. Breu, *Langmuir* **2016**, *32*, 10582–10588.
- [28] G. Lagaly, *Clay Miner.* **1981**, *16*, 1–21.
- [29] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [30] N. Rangnekar, N. Mittal, B. Elyassi, J. Caro, M. Tsapatsis, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7128–7154.
- [31] U. Hofmann, R. Klemen, *Z. Anorg. Chem.* **1950**, *262*, 95–99.
- [32] J. Hausner, B. Fischer, M. Stöter, A. Edenharter, J. Schmid, R. Kunz, S. Rosenfeldt, V. Altstädt, J. Breu, *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *128*, 141–148.
- [33] A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T. C. Wang, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 15018.
- [34] a) S. Lee, E. A. Kapustin, O. M. Yaghi, *Science* **2016**, *353*, 808–811; b) R. E. Morris, X. Bu, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 353–361; c) M. Xue, B. Li, S. Qiu, B. Chen, *Mater. Today* **2016**, *19*, 503–515; d) T. Okada, M. Oguri, K. Tajima, T. Yamakami, H. Sato, *Appl. Clay Sci.* **2018**, *163*, 72–80; e) H. Sato, K. Tamura, K. Takimoto, A. Yamagishi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 3141–3147.
- [35] a) Y. Peng, T. Gong, K. Zhang, X. Lin, Y. Liu, J. Jiang, Y. Cui, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4406; b) X. Li, C. Chang, X. Wang, Y. Bai, H. Liu, *Electrophoresis* **2014**, *35*, 2733–2743; c) L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248–1256.
- [36] Z.-G. Gu, S. Grosjean, S. Bräse, C. Wöll, L. Heinke, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8998–9001.
- [37] a) J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477–1504; b) Z. Zhang, S. Xiang, B. Chen, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5983–5992; c) S. Shimomura, M. Higuchi, R. Matsuda, K. Yoneda, Y. Hijikata, Y. Kubota, Y. Mita, J. Kim, M. Takata, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 633–637; d) A. Schoedel, Z. Ji, O. M. Yaghi, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16034; e) E. Barea, C. Montoro, J. A. R. Navarro, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5419–5430; f) J. W. Yoon, H. Chang, S.-J. Lee, Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, S.-K. Lee, J. S. Lee, S. Jang, T.-U. Yoon, K. Kwac, Y. Jung, R. S. Pillai, F. Faucher, A. Vimont, M. Daturi, G. Férey, C. Serre, G. Maurin, Y.-S. Bae, J.-S. Chang, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 526–531; g) T. M. Nenoff, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 377–378; h) D. S. Sholl, R. P. Lively, *Nature* **2016**, *532*, 435–437.
- [38] P. E. Liley, G. H. Thomson, D. G. Friend, E. Buck, in *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Vol. 7* (Eds.: R. H. Perry, D. W. Green, J. O. Malony), McGraw-Hill, New York, **1997**, pp. 212–374.
- [39] a) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 695–704; b) P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7751–7754; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7915–7918.
- [40] a) R. Matsuda, *Nature* **2014**, *509*, 434–435; b) G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1380–1399; c) M. Sadakiyo, T. Yamada, K. Kato, M. Takata, H. Kitagawa, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1349–1356.
- [41] K. Bärwinkel, M. M. Herling, M. Rieß, H. Sato, L. Li, Y. S. Avadhut, T. W. Kemnitz, H. Kalo, J. Senker, R. Matsuda, S. Kitagawa, J. Breu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 904–909.
- [42] M. M. Herling, M. Rieß, H. Sato, L. Li, T. Martin, H. Kalo, R. Matsuda, S. Kitagawa, J. Breu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 564–568; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 573–577.

Manuscript received: July 27, 2018

Revised manuscript received: August 29, 2018

Accepted manuscript online: September 4, 2018

Version of record online: November 29, 2018

7.2 Strukturelle Flexibilität in MOPS - Neuartiger Gate-Opening-Mechanismus

Constant Volume Gate-Opening by Freezing Rotational Dynamics in Microporous Organically Pillared Layered Silicates

Kilian Bärwinkel^{ll}, Markus M. Herling[†], Martin Rieß[†], Hiroshi Sato[‡], Liangchun Li[§], Yamini S. Avadhut^{ll}, Tobias W. Kemnitzer^{ll}, Hussein Kalo[†], Jürgen Senker^{ll}, Ryotaro Matsuda^{§,‡}, Susumu Kitagawa[§] and Josef Breu[†]

[†] Bavarian Polymer Institute and Inorganic Chemistry I, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

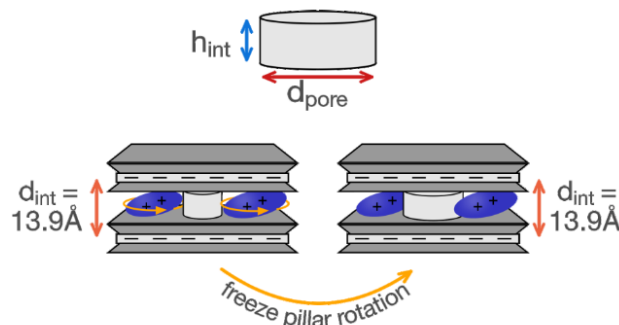
[‡] Department of Chemistry and Biotechnology, School of Engineering, the University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

[§] Institute for Integrated Cell-Material Sciences (WPI-iCeMS), Kyoto University, Kyoto 615-8510, Japan

^{ll} Inorganic Chemistry III, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

[‡] Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, School of Engineering bldg. 1, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

Reprinted with permission from K. Bärwinkel, M. M. Herling, M. Rieß, H. Sato, L. Li, Y. S. Avadhut, T. W. Kemnitzer, H. Kalo, J. Senker, R. Matsuda, S. Kitagawa and J. Breu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 904-909. Copyright 2017 American Chemical Society.



Darstellung des Eigenanteils:

Markus Herling und Josef Breu haben zur Konzeption bzw. zum Design der Experimente beigetragen. Hussein Kalo war an der Synthese des Ausgangsmaterials beteiligt. Hiroshi Sato, Liangchun Li, Markus Herling und Ryotaro Matsuda haben die in-situ Physisorptions und XRD Messungen durchgeführt. Yamini Avadhut, Tobias Kemnitzer, Kilian Bärwinkel und Jürgen Senker haben die Festkörper NMR Experimente designt und zu deren Interpretation beigetragen. Zudem haben Markus Herling, Kilian Bärwinkel, Jürgen Senker, Hiroshi Sato, Susumu Kitagawa, Ryotaro Matsuda und Josef Breu zur Verfassung des Manuskriptes beigetragen und standen für Diskussionen und Korrekturen des Manuskriptes zur Verfügung. Ich habe hauptsächlich zur Erarbeitung, Analyse und Interpretation der Daten und wesentlich zur Ausformulierung und kritischen Überarbeitung des Manuskriptes beigetragen.

Mein Eigenanteil beträgt ca. 35 %

7.2.1 Constant Volume Gate-Opening by Freezing Rotational Dynamics in Microporous Organically Pillared Layered Silicates

Constant Volume Gate-Opening by Freezing Rotational Dynamics in Microporous Organically Pillared Layered Silicates

Kilian Bärwinkel,^{||} Markus M. Herling,[†] Martin Rieß,[†] Hiroshi Sato,[‡] Liangchun Li,[§] Yamini S. Avadhut,^{||} Tobias W. Kemnitz,^{||} Hussein Kalo,[†] Jürgen Senker,^{*,||} Ryotaro Matsuda,^{*,§,⊥} Susumu Kitagawa,^{*,§} and Josef Breu^{*,†,⊙}

[†]Bavarian Polymer Institute and Inorganic Chemistry I, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

[‡]Department of Chemistry and Biotechnology, School of Engineering, the University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

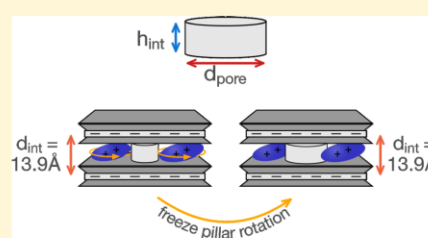
[§]Institute for Integrated Cell-Material Sciences (WPI-iCeMS), Kyoto University, Kyoto 615-8510, Japan

^{||}Inorganic Chemistry III, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

[⊥]Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, School of Engineering bldg. 1, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

Supporting Information

ABSTRACT: Microporous organically pillared layered silicates (MOPS) are a class of microporous hybrid materials that, by varying pillar density, allows for optimization of guest recognition without the need to explore different framework topologies. MOPS are found to be capable of discriminating two very similar gases, carbon dioxide and acetylene, by selective gate-opening solely through quenching pillar dynamics. Contrary to conventional gate-opening in metal organic frameworks, the additional adsorption capacity is realized without macroscopic volume changes, thus avoiding mechanical stress on the framework. Of the two gases studied, only CO₂ can accomplish freezing of pillar dynamics. Moreover, the shape of the slit-type micropores in MOPS can easily be fine-tuned by reducing the charge density of the silicate layers. This concomitantly reduces the Coulomb attraction of cationic interlayer space and anionic host layers. Surprisingly, we found that reducing the charge density then alters the gate-opening mechanism to a conventional structural gate-opening involving an increase in volume.



INTRODUCTION

Energy efficient gas separation is a key process in manufacturing of bulk chemicals made from gaseous starting materials.^{1,2} Size-related sieving,^{3–6} reversible chemical binding,^{5–9} or gate-opening¹⁰ in flexible microporous frameworks represent the corresponding main mechanisms. For the latter, the volume change associated with breathing or contraction¹¹ of the flexible lattice represents a serious limitation. In conventional gate-opening in metal organic frameworks (MOFs),^{3,12,13} the additional adsorption capacity is realized with macroscopic volume changes, thus creating mechanical stress on the framework.

Microporous organically pillared layered silicates (MOPS) represent a largely unnoticed^{1,14} class of microporous hybrid materials that are prepared by intercalation of cationic molecules, such as metal complexes or organocations, in the interlayer space of layered silicates. These molecular “pillars” may be varied in charge, size, and shape, and may be decorated with functional groups for improving selectivity. In MOPS, the pillars are held in place by nondirectional electrostatic interactions allowing for both pillar rotation and framework

flexibility, which in turn permits breathing and gate-opening similar to porous coordination polymers (PCPs) and (MOFs).

Narrow pore size distributions and a high degree of long-range order of the pillar arrays^{15,16} require layered silicates with homogeneous charge densities as recently made accessible on a large scale by an expeditious melt synthesis.¹⁷ MOPS are thermally and hydrolytically stable as the stability is only limited by that of the pillars, which is typically well above 250 °C.

The electrostatic attraction between pillars and host layers thrives to minimize the height of the interlayer space. Consequently elliptical pillars will orient with their longer principal axis in the plane of the interlayer space and the micropores of MOPS are of slit shape (Figure 1). While the width of the slits is defined by the free volume between the pillars, the height is defined by the shorter principal axis of the pillar and corresponds to the height of the interlayer space (h_{int}). The interlayer distance as determined by X-ray

Received: October 30, 2016

Published: December 19, 2016

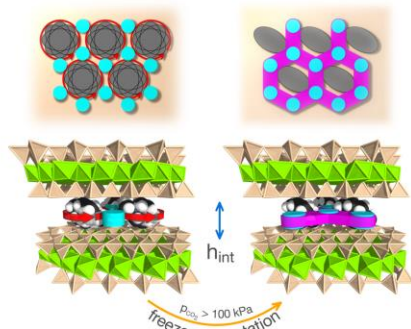


Figure 1. Constant volume gate-opening in MOPS by freezing pillar rotation. Mobil pillars (left) occupy a larger interlayer volume (gray area) that limits adsorption to the blue cylindrical micropores between three adjacent pillars. By freezing pillar rotation additionally, the pink volume becomes accessible.

diffraction measurements is the sum of h_{int} and the thickness of the silicate layer (0.97 nm).

We present herein two MOPS (MOPS-5, MOPS-6) that differ in the magnitude of the negative layer charge and therefore in density of the same organic pillar.

RESULTS AND DISCUSSION

A synthetic stevensite ($\text{Na}_{(x+2y)}[\text{Mg}_{6(x+y)}\text{Li}_x]_2\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_4$) with charge densities $x = 0.44\text{--}0.49$ (MOPS-5) and $x = 0.36\text{--}0.40$ (MOPS-6) was intercalated with 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyclo [2.2.2]octane ($\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$). The charge densities of the layers were determined by the so-called Lagaly method.¹⁸ As determined by Ar physisorption analysis, both MOPS show narrow pore size distributions with d_{50} -micropore widths increasing from 4.8 Å for MOPS-5 to 5.5 Å for MOPS-6 (Figure S1 and S2). A similar trend with somewhat larger absolute values is observed based on the ^{129}Xe MAS spectra (Figure S3). For the high temperature limit, both compounds feature sharp resonances at 138.3 ppm (MOPS-5) and 122.0 ppm (MOPS-6) and a spectral width of 11 ppm corresponding to mean diameters of 6.0 Å (MOPS-5) and 6.4 Å (MOPS-6) with a distribution of roughly ± 0.5 Å assuming cylindrical pore characteristic and applicability of the Fraissard model.^{19,20} The downfield tail of the ^{129}Xe resonance of MOPS-6, additionally, suggests that the charge reduction induces some heterogeneity with smaller pores stretching down to 5.9 Å. The X-ray diffraction pattern of MOPS-5 and MOPS-6 both showed a rational $00l$ -series with an interlayer distance of 13.9(1) Å (Figure S4) indicating a strictly uniform h_{int} . Moreover, both MOPS exhibit the same interlayer distance h_{int} as determined by the shorter principal axis of $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$, whereas the pillar separation is increased when the charge density is reduced from MOPS-5 to MOPS-6.

Despite the lack of a rigid linkage between interlayer space and silicate layers, the pillars seem to be regularly distributed resulting in two-dimensional pore networks. This two-dimensionality of the pore structure of MOPS-5 and MOPS-6 is furthermore confirmed by the anisotropic chemical shift lineshapes of the wide-line ^{129}Xe spectra (Figure S3), which change from a deshielded to a shielded characteristic with

decreasing temperature.²⁰ Regularity in pillar separation is driven by the repulsive forces between the cationic pillars.

Reducing the charge density as with MOPS-6 not only increases the pillar separation but concomitantly reduces the Coulomb attraction between pillars and silicate layers rendering expansion of the interlayer height more feasible. Although translational movements of pillars within the interlayer space are strongly retarded by electrostatics, pillars might show a high rotational mobility. Consequently, nonspherical pillars will occupy a dynamic volume (Figure 1) that might indeed decrease effective micropore volume accessible to adsorbents. Our concept is based on creating additional free volume for adsorption by freezing pillar rotation (Figure 1).

The adsorption isotherm of MOPS-5 for C_2H_2 exhibits a normal type I shape (Figure 2a) with a total uptake of 36

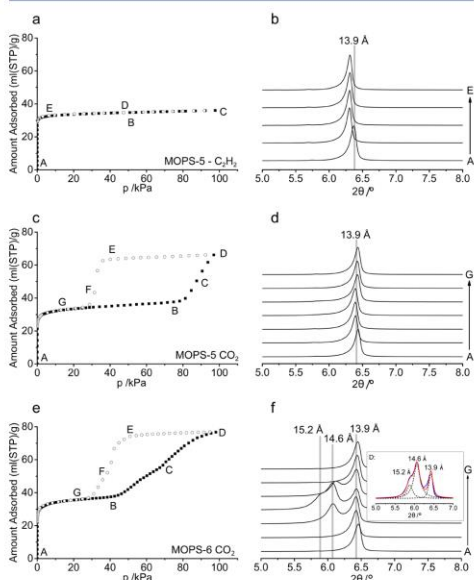


Figure 2. Adsorption isotherms measured at 195 K and in situ measured X-ray diffraction patterns in the basal reflection region for (top) C_2H_2 on MOPS-5, (middle) CO_2 on MOPS-5, and (bottom) CO_2 on MOPS-6.

$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ and a constant d_{001} -value (Figure 2b) over the entire pressure range. In contrast, the corresponding adsorption isotherm for CO_2 shows a stepwise adsorption, which is unusual for common microporous materials. In the low pressure range, an initial uptake of $33.5 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ of CO_2 at 20.6 kPa is observed associated with a first plateau (Figure 2c). Beyond a threshold pressure of about 80 kPa, a gate-opening is observed, approximately doubling the total amount of adsorbed CO_2 to $66 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ at 100 kPa. Lineshape analyses of wide-line ^{13}C NMR spectra measured at 195 K prove that the pillars undergo a fast rotational motion with jump rates around $2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ at $p(\text{CO}_2) = 0$ (Figure 3a blue inset, 3c). The adsorption of the first lot of CO_2 ($p(\text{CO}_2) = 55 \text{ kPa}$) does not restrict the pillar dynamics significantly, which is

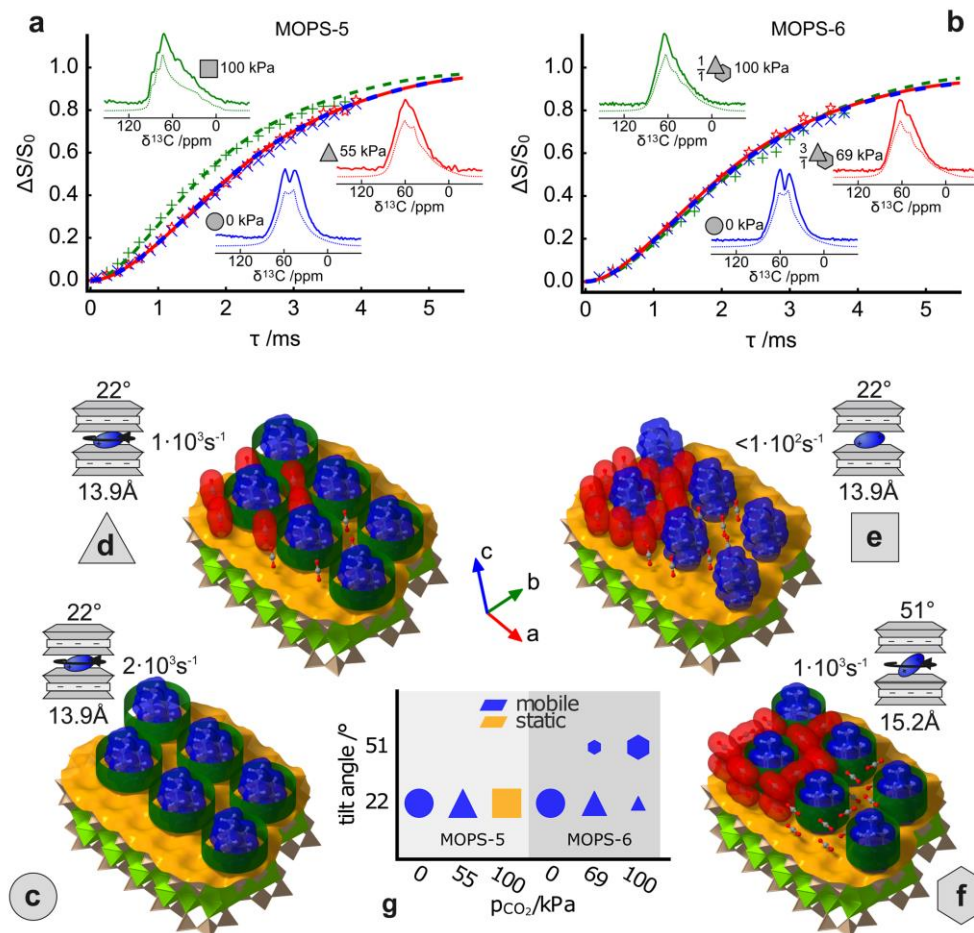


Figure 3. (a,b) Wideline 1D ^{13}C NMR spectra and distance measurements via $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ NMR CP-SEDOR dephasing curves at 195 K to assess both orientation and mobility of the pillars. (c–f) Volume plots of van der Waals surfaces of silicate layers (yellow), pillars (blue), and the borders of the dynamic volume occupied by the rotating pillar (green) to estimate the accessible pore volume and packing of CO₂ molecules (red) in the course of CO₂ adsorption. Panel g assigns these states to the measurements in panels a and b. The ratio of the phases is indicated in the insets in panels a and b in the case of more than one contributing structure. All NMR measurements were carried out with Me₂-DABCO²⁺ ions carbon-13 enriched at both methyl groups in order to restrict the NMR simulations to the latter. The labeling of the axes refers to the conventional monoclinic unit cell although the clay basal surfaces display pseudo-hexagonal symmetry.

still faster than $1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ (Figure 3a red inset, 3d). This suggests that CO₂ is adsorbed predominantly in permanent voids between rotating pillars. It might have appeared obvious for an intrinsically two-dimensional microporous material that the extra pore volume, which is filled for MOPS-5 beyond $p(\text{CO}_2) = 80 \text{ kPa}$ partial pressure, is generated by expanding the interlayer space against the Coulomb attraction. According to the classification suggested by Schneemann et al.,²¹ this would be related to an interdigitated layer type of gate-opening. *In situ* powder X-ray diffraction (PXRD) measurements, however, show no significant increase of the initial d_{001} -value

of 13.9 Å (Figure 2d) over the complete pressure range. Consequently, the additional volume observed in CO₂ adsorption must have been created without expanding the interlayer space. As indicated by significantly broadened wide-line ^{13}C NMR spectra at $p(\text{CO}_2) = 100 \text{ kPa}$ (Figure 3a green inset), the pillar rotation is frozen (jump rates $< 10^2 \text{ s}^{-1}$) by CO₂ blocking, thereby reducing the effective dynamic radius of the pillar, making space for additional CO₂ molecules. According to the classification suggested by Schneemann et al.,²¹ this result suggests that contrary to expectations, the mechanism resembles a linker rotation type of gate-opening.

Given the van der Waals length of a CO₂ molecule of 5.3 Å, one molecule each can be accommodated in a slightly inclined upright orientation in voids between three adjacent pillars in a pseudohexagonal packing (Figure 3d). With rotationally mobile pillars, the small gap between pillars adjacent along the pseudohexagonal *a* axes is, however, too narrow to accommodate CO₂ molecules. At gate-opening pressure, CO₂ molecules become then capable to squeeze into this gap while concomitantly blocking rotational motion (Figure 3e) and consequently doubling the adsorption capacity.

The gate-opening mechanism somewhat resembles phase transition related to configurational changes in linkers of MOFs²² and of the zeolite imidazolate framework ZIF-7.²³ In these two cases, changes happen in the covalently linked framework whereas here the cooperative freezing is transmitted via nondirectional electrostatic interactions only.

The CO₂ adsorption of MOPS-5 is fully reversible and desorption involves, however, significant hysteresis. Contrary to MOPS behavior, gate-opening related to configurational changes in linkers of MOFs²² and of the zeolite imidazolate framework ZIF-7²³ involved little to small hysteresis. This suggests a strong coupling of adsorption and structural changes due to the smaller additional pores generated by freezing pillar rotation (Figure 3e).

As to the nature of the restriction of the gate-opening phenomenon for CO₂ versus C₂H₂, we can only speculate. Structural (length, kinetic diameter: 3.3 Å for both) and physical properties (b.p.) are very similar, and MOPS-5 lacks specific functionality allowing for selective interactions. The two adsorbents, however, have quadrupole moments of opposite sign (-14.9×10^{-40} C m² and $+25.1 \times 10^{-40}$ C m²).¹⁰ The interaction of the basal oxygen atoms of the silicate layers with the hydrogen atoms of C₂H₂ versus the oxygen atoms of CO₂ molecules will therefore be quite different. The same applies to the lateral interaction with adjacent pillars. Because of the small differences between both adsorbates and the consequently quite similar host–guest interactions, we expect a high degree of correlation when separating both species from gas mixtures. The prediction of separation coefficients based on ideal absorbed solution theory would thus be meaningless and competition or break through experiments need to be carried out. In particular, parasitic uptake of C₂H₂ during the gate opening triggered by CO₂ might lead to significant deviations from ideal behavior. Because such experiments are quite demanding in time and amount of material needed, we refrain from presenting separation coefficients for the current work.

Pillar alignment and orientation in MOPS-5 were additionally probed as a function of CO₂ partial pressure at 195 K by determining carbon fluorine distances from the intercalated Me₂DABCO²⁺ cations (¹³C enriched at the methyl groups) to the fluorine atoms in the silicate layers. To this end, solid-state NMR ¹³C{¹⁹F}SEDOR dephasing curves $\Delta S/S_0$ (Figure 3a) at three CO₂ partial pressures (0, 55, and 100 kPa) were analyzed.^{24,25} The simulations employed extended ¹³C¹⁹F spin systems derived from an ordered pseudohexagonal arrangement of Me₂DABCO²⁺ cations in the interlayer space,^{15,26} an interlayer distance of 13.9 Å (Figure 2d), and including the pillar dynamics derived from the ¹³C wide-line NMR spectra. In all three cases, the simulations reproduce the trend for $\Delta S/S_0$ very well. The tilt angle of the Me₂DABCO²⁺ ions with respect to the silicate layers is determined to be roughly 22° for all CO₂ partial pressures. However, although a fast pillar reorientation is

observed for $p(\text{CO}_2) = 0$ and 55 kPa, the pillars are immobilized for $p(\text{CO}_2) = 100$ kPa (Figure 3g).

As mentioned in the introduction, the shape of the slit-type micropores may easily be fine-tuned by reducing the charge density of the silicate layers. This of course concomitantly reduces the Coulomb attraction of cationic interlayer space and anionic host layers. Surprisingly, we found that reducing the charge density alters the gate-opening mechanism to a conventional structural gate-opening involving an increase in volume.

The adsorption isotherm for CO₂ of low charge MOPS-6 resembles the one of MOPS-5 in the low pressure range where an initial uptake of 35 cm³(STP)/g is observed at 20 kPa and a plateau is reached (Figure 2e). The gate-opening for MOPS-6 commences, however, at a much lower CO₂ pressure (>30 kPa) as compared to MOPS-5 (>80 kPa). Moreover, a discontinuity is observed in the adsorption isotherm with an inflection point at 69 kPa and a corresponding adsorption volume of 57 cm³(STP)/g. The total adsorption capacity for MOPS-6 is considerably larger (76 cm³(STP)/g) as compared to MOPS-5 (66 cm³(STP)/g at 100 kPa) (Figure 2e). As with MOPS-5, the basal spacing of MOPS-6 does not change significantly upon adsorption to the first plateau (Figure 2f, B). At the inflection point (Figure 2f, C) two interlayer distances are observed at 13.9 and 14.6 Å. At 100 kPa (Figure 2f, D), three distinct interlayer distances are observed at 13.9, 14.6, and 15.2 Å (inset Figure 2f). In contrast to MOPS-5, partial expansion against the Coulomb attraction becomes feasible for the charge reduced MOPS-6 and the interlayer distance increases during CO₂ adsorption beyond gate-opening pressure. As for MOPS-5, for MOPS-6 gate-opening is restricted to CO₂ and no shift of the d_{001} -value was observed for the adsorption of C₂H₂ at 195 K (Figure S5).

The three PXRD peaks can be assigned to a nonexpanded (13.9 Å) and an expanded (15.2 Å) phase, as well as a regular interstratification of the two. The d_{001} -reflex (29.1 Å) of the latter is expected outside the accessible measurement range for the in situ PXRD and 14.6 Å corresponds to the d_{002} -value. In line with the higher total adsorption capacity of MOPS-6 as compared to MOPS-5, upon expansion of h_{int} CO₂ needs to be adsorbed in a bilayer to fill completely the available pore space (Figure 3f). During the transition from point B to D in the adsorption isotherm, mixtures of expanded and nonexpanded interlayer structures at varying ratios are realized. As expected for an intrinsically two-dimensional pore system, adsorption in individual interlayers is not correlated and the total adsorption may be viewed as an overlay of the adsorption of the two types of interlayer arrangements. The ordered interstratification is, however, known to be a local thermodynamic minimum,^{27,28} which explains the discontinuity in the isotherm at 69 kPa.

As for MOPS-5, pillar mobility, alignment and orientation were again probed by solid-state NMR techniques. Contrary to MOPS-5, for MOPS-6 line shape analyses of the wide-line ¹³C NMR spectra (Figure 3b insets) reveal jump rates for the pillar rotation on the order of 1×10^3 s⁻¹ for 0, 69, and 100 kPa CO₂ partial pressure indicating that contrary to MOPS-5, for MOPS-6 pillar rotation is not significantly hampered over the complete range of CO₂ pressures. Nevertheless, for 69 and 100 kPa the spectra consist of a superposition of two individual components, which we attribute to Me₂DABCO²⁺ ions in interlayer spaces of two different heights (Figure 2f). Moreover, the dephasing curves $\Delta S/S_0$ at $p(\text{CO}_2) = 0$ kPa, $p(\text{CO}_2) = 69$ kPa, and $p(\text{CO}_2) = 100$ kPa all showed the same shape. This

indicates similar apparent distances between the methyl groups and the fluorine atoms in the silicate layers. Because at the same time PXRD showed that the interlayer distance partially increased by 1.1 Å at $p(\text{CO}_2) > 30$ kPa, this implies that the pillars in the expanded interlayers must have increased their tilt angle. Simulations of $\Delta S/S_0$ curves were achieved by superposition of varying ratios (Figure 3g) of nonexpanded and expanded interlayers (3:2 at 69 kPa and 2:3 at 100 kPa, respectively) and suggested a tilt angle of 50° for the latter (Figure 3f).

CONCLUSION

In summary, we found a new mechanism for gate-opening based on freezing pillar dynamics in MOPS. The mechanism is restricted to CO_2 and is not observed for C_2H_2 . The mechanism underlying the additional CO_2 adsorption and the total adsorption capacity beyond gate-opening pressure can, moreover, be altered by tuning the charge density of the host layers (Figure 3g). With high charge density (MOPS-5), additional volume is created solely by freezing pillar rotation; whereas for low charge densities (MOPS-6), interlayers partially expand against the Coulomb attraction and concomitantly the tilt angle of elliptical pillars is increased.

Tuning the pillar density of MOPS allows for optimization of guest recognition without the need to explore different framework topologies, allowing for a straightforward rational design of microporous materials tailored for various industrially relevant gas mixtures in the future.

EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis of MOPS-5 and MOPS-6. The stevensite $[\text{Na}_{0.47(3)}]_{\text{int}}^{[\text{Mg}_{2.59(5)}\text{Li}_{0.17(3)}]_{\text{int}}[\text{Si}_4]_{\text{tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2}$ used was synthesized via melt synthesis.^{26,29} The high purity reagents (in total ~45 g) of SiO_2 (Merck, fine granular, calcined), MgF_2 (Chempur, 99.99%), MgO (Alfa Aesar 99.95%), Li_2SiO_3 (Alfa Aesar 99.95%), and $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -glass were weighed into a molybdenum crucible in an Ar atmosphere in accordance with a stoichiometric composition of $[\text{Na}_{0.6}]_{\text{int}}^{[\text{Mg}_{2.6}\text{Li}_{0.2}]_{\text{int}}[\text{Si}_4]_{\text{tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2}$ (target composition). $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -glass was produced by melting Na_2CO_3 (Aldrich, 99.9%) and SiO_2 (Merck, fine granular, calcined) in a 1:2 molar ratio at 1050 °C for 10 h to ensure complete release of carbon dioxide. The molybdenum crucible was sealed so as to be gastight using the procedure described elsewhere.³⁰ The crucible was heated in a graphite furnace (Graphit HT-1900, Linn High Therm) for the synthesis. To prevent inhomogeneity of the product owing to gravity segregation in the melt, the crucible was positioned horizontally in the furnace and rotated at 50 rpm. The crucible was heated from room temperature to 1750 °C (20 °C/min), left at 1750 °C for 1 h, then cooled to 1300 °C with a cooling rate of 50 °C/min, followed by a cooling rate of 10 °C/min from 1300 to 1050 °C, and finally it was quenched by switching off the power. The crucible was opened under an Ar atmosphere and the synthetic stevensite was stored in a Glovebox.

MOPS-5 was synthesized by pillaring stevensite (100 mg) hydrothermally four times for 12 h at 120 °C using 30 mg of $\text{Me}_2\text{DABCOCl}_2$ in 15 mL H_2O . For MOPS-6 the charge density was reduced prior to pillaring by first ion-exchanging the stevensite with Mg^{2+} . During annealing of Mg-stevensite at 250 °C for 12 h, part of the Mg^{2+} moves from the interlayer to the octahedral vacancies and thus the charge density of the silicate layers is reduced.¹⁶

Powder X-ray Diffraction and Physisorption. The powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of the dry samples were recorded with a STOE Stadi P powder diffractometer (transmission geometry, $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.54056$ Å), Ge monochromator, MYTHEN 1K detector) in a sealed capillary (Hilgenberg, diameter 0.5 mm). Prior to measurement, samples were dried for 24 h at 120 °C in high vacuum (10^{-6} mbar).

Argon adsorption measurements were performed using a Quantachrome Autosorb 1 at Ar(l) temperature (87.35 K) with Ar employing samples dried for 24 h at 100 °C in high vacuum. The pore sizes and volumes were calculated using a nonlocal DFT model (software version 2.11, Ar on zeolite/silica, cylindrical pores, equilibrium model). The volume-weighted median micropore width corresponds to the point where the total pore volume in the micropore regime (<2 nm) was half filled.

The adsorption isotherms for C_2H_2 (KOATSU GAS KYOGYO CO. LTD, ≥ 99.9999 vol %) and CO_2 (TAIYO NIPPON SANSO, ≥ 99.995 vol %) were performed using an automatic volumetric adsorption apparatus (BELSORP-18PLUS or BELSORP-max, Bel-Japan, Inc.) connected to a cryostat system. The samples were dried under high vacuum (below 10^{-2} Pa) at 100 °C for 12 h.

The coincident PXRD/adsorption measurements were carried out using a Rigaku UltimaV with Cu $K\alpha$ radiation connected to a BELSORP-18PLUS volumetric adsorption apparatus (Bel Japan, Inc.). Those apparatuses were synchronized with each other and PXRD patterns were obtained at each equilibrium point of the sorption isotherms.

Solid-State NMR. To restrict the analysis to the methyl groups, all NMR measurements were carried out with $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$ ions that were carbon-13 enriched at both methyl groups. All wide-line ^{13}C -cross-polarization (CP) and $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F},^1\text{H}\}$ cross-polarization spin echo double resonance (CP-SEDOR) experiments^{24,25} were carried out on an Avance II 300 FT NMR spectrometer (Bruker) with resonance frequencies of 300.13, 75.47, and 282.40 MHz for ^1H , ^{13}C , and ^{19}F , respectively. Saturation combs were applied prior to the experiments and during the acquisition period proton broadband decoupling with a continuous wave sequence and a nutation frequency of 83.33 kHz was applied. The CP experiments were performed using squared ^1H lock pulses with lengths (τ_{CP}) of 5.0 and 3.0 ms, nutation frequencies for ^{13}C and ^1H of 60.5 kHz and a recycle delay of 1.5 s. All $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ CP-SEDOR measurements were performed at 195 K. The nutation frequencies of the 180° pulses during the CP-SEDOR pulse train were adjusted to 50 and 65 kHz for ^{19}F and ^{13}C , respectively. For the CP block, similar conditions as for the individual CP measurements were used. Each experimental data point was recorded at a dephasing time, τ , which was incremented in 80 μs steps. 800 and 1024 repetitions were accumulated for each FID for the unloaded and the fully loaded sample, respectively. A total of 104 rows/FIDs were recorded with alternating between a dephasing and a reference experiments after each step. The sample was packed in a home-built 3.0 mm inner diameter PEEK sample holder in a closed loop with either a fully loaded CO_2 or with He for unloaded CO_2 to prevent the moisture adsorption. The sample was heated to 150 °C for 12 h in the NMR probe under vacuum to remove adsorbed water molecules. The CP-SEDOR data were plotted as $\Delta S/S_0 = (S_0 - S)/S_0$ against the dephasing time τ with S_0 and S being the spectral intensity of the reference and dephased data set for each τ . Simulations of the CP-SEDOR curves were carried out using the program package SIMPSON³¹ and an in-house Python library based on analytic solutions. The library also implements the simulation of one-dimensional (1D) spectra under the influence of jump motion³² and SEDOR curves based on refs 33, 34. The spin systems up to eight spins have been created with the Python library using the crystal structure of Na-Stevensite and a geometry-optimized structure of $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$. Simulations include the carbon-fluorine dipolar couplings and take into account fluorine homonuclear couplings as well as a correction for residual molecular motion and spin-system size cutoff effects.

Hyperpolarized ^{129}Xe NMR. All hyperpolarized ^{129}Xe NMR experiments were acquired using a home-built polarizer. A gas mixture composed of 1% (Xe):3% (N_2):96% (He) (by volume) was used to polarize ^{129}Xe using 80 W of diode laser power tuned to the Rb D_1 line ($\lambda \cong 794$ nm), providing about 5% total polarization. The total overpressure of 4 bar was maintained throughout static as well as MAS experiments.

The static 1D variable temperature HP ^{129}Xe NMR spectra were recorded on a Bruker Avance II-300 spectrometer operating at a frequency of 83.47 MHz. A commercial wide-line double resonance

probe (Bruker) was used. HP ^{129}Xe was incorporated through a home-built 3.0 mm inner diameter PEEK sample holder. The HP Xe-gas chemical shift (0 ppm) was used as an internal standard reference for all experiments. One-dimensional ^{129}Xe static NMR spectra were acquired with a 90° pulse length of 4.5 μs , and a recycle delay of 1.0 s. The flow rates of the Xe/N₂/He gas mixture in the circulating loop were adjusted to around 700 sccm for all static measurements.

One-dimensional ^{129}Xe MAS NMR spectra were performed using a commercial 7 mm MASCAT probe (Bruker) utilizing a stream of CF-HP ^{129}Xe gas mixture. However, the gas mixture is vented to the atmosphere instead of circulating in a closed loop. The gas flow is created by a pressure difference between the pumping cell ($p \sim 4.0$ bar) and atmosphere, i.e., at the rotor. The ^{129}Xe MAS NMR spectra were acquired with a single pulse sequence, a 90° pulse length of 4.5 μs , and a recycle delay of 1.0 s.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/jacs.6b11124.

Figure S1–S5, showing Ar physisorption isotherms and pore size distributions for MOPS-5 and 6; MAS and wide-line ^{129}Xe -NMR spectra; X-ray diffraction patterns for MOPS-5 and 6; and C₂H₂ adsorption isotherm of MOPS-6 (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*juergen.senker@uni-bayreuth.de
 *ryotaro.matsuda@apchem.nagoya-u.ac.jp
 *kitagawa@icems.kyoto-u.ac.jp
 *josef.breu@uni-bayreuth.de

ORCID

Josef Breu: 0000-0002-2547-3950

Author Contributions

M.M.H. and J.B. designed synthesis and characterization of the materials. M.M.H., M.R., K.B., J. S., H.S., S.K., R.M., and J.B. contributed to the paper. H.S., L.L., M.M.H., and R.M. performed the in situ combined physisorption and PXRD experiments. Y.S.A., T.W.K., K.B., and J.S. designed and performed the solid-state NMR experiments and the corresponding analysis.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the German Research Foundation (SFB 840). This work was also supported by the ERATO, PRESTO, and ACCEL project of the Japan Science and Technology Agency (JST), and JSPS KAKENHI Grant-in-Aid for Young Scientists (A) (Grant No. 16748054) and for Specially Promoted Research (Grant No. 25000007). iCeMS is supported by the World Premier International Research Initiative (WPI) of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology, Japan (MEXT).

■ REFERENCES

- (1) Slater, A. G.; Cooper, A. I. *Science* **2015**, *348*, aaa8075.
- (2) Schoedel, A.; Ji, Z.; Yaghi, O. M. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16034.
- (3) Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477.
- (4) Zhang, X. Y.; Liu, D. X.; Xu, D. D.; Asahina, S.; Cychosz, K. A.; Agrawal, K. V.; Al Wahedi, Y.; Bhan, A.; Al Hashimi, S.; Terasaki, O.; Thommes, M.; Tsapatsis, M. *Science* **2012**, *336*, 1684.
- (5) Liu, Y.; Pan, J. H.; Wang, N. Y.; Steinbach, F.; Liu, X. L.; Caro, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 3028.
- (6) Cui, X.; Chen, K.; Xing, H.; Yang, Q.; Krishna, R.; Bao, Z.; Wu, H.; Zhou, W.; Dong, X.; Han, Y.; Li, B.; Ren, Q.; Zaworotko, M. J.; Chen, B. *Science* **2016**, *353*, 141.
- (7) Bloch, E. D.; Queen, W. L.; Krishna, R.; Zadrozny, J. M.; Brown, C. M.; Long, J. R. *Science* **2012**, *335*, 1606.
- (8) Zhang, Z. J.; Xiang, S. C.; Chen, B. L. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5983.
- (9) Matsuda, R.; Kitaura, R.; Kitagawa, S.; Kubota, Y.; Belosludov, R. V.; Kobayashi, T. C.; Sakamoto, H.; Chiba, T.; Takata, M.; Kawazoe, Y.; Mita, Y. *Nature* **2005**, *436*, 238.
- (10) Eguchi, R.; Uchida, S.; Mizuno, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1635.
- (11) Krause, S.; Bon, V.; Senkovska, I.; Stoeck, U.; Wallacher, D.; Többs, D. M.; Zander, S.; Pillai, R. S.; Maurin, G.; Couder, F.-X.; Kaskel, S. *Nature* **2016**, *532*, 348.
- (12) Sato, H.; Kosaka, W.; Matsuda, R.; Hori, A.; Hijikata, Y.; Belosludov, R. V.; Sakaki, S.; Takata, M.; Kitagawa, S. *Science* **2014**, *343*, 167.
- (13) Alhamami, M.; Doan, H.; Cheng, C. H. *Materials* **2014**, *7*, 3198.
- (14) Herling, M. M.; Breu, J. Z. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 547.
- (15) Baumgartner, A.; Sattler, K.; Thun, J.; Breu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1640.
- (16) Herling, M. M.; Kalo, H.; Seibt, S.; Schobert, R.; Breu, J. *Langmuir* **2012**, *28*, 14713.
- (17) Stöter, M.; Kunz, D. A.; Schmidt, M.; Hirsemann, D.; Kalo, H.; Putz, B.; Senker, J.; Breu, J. *Langmuir* **2013**, *29*, 1280.
- (18) Mermut, A. R.; Lagaly, G. *Clays Clay Miner.* **2001**, *49*, 393.
- (19) Demarquay, J.; Fraissard, J. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *136*, 314.
- (20) Keenan, C. D.; Herling, M. M.; Siegel, R.; Petzold, N.; Bowers, C. R.; Rössler, E. A.; Breu, J.; Senker, J. *Langmuir* **2013**, *29*, 643.
- (21) Schneemann, A.; Bon, V.; Schwedler, I.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Fischer, R. A. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6062.
- (22) Yang, W.; Davies, A. J.; Lin, X.; Suyetin, M.; Matsuda, R.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Lewis, W.; Parker, J. E.; Tang, C. C.; George, M. W.; Hubberstey, P.; Kitagawa, S.; Sakamoto, H.; Bichoutskaia, E.; Champness, N. R.; Yang, S.; Schröder, M. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2993.
- (23) Gücüyener, C.; van den Bergh, J.; Gascon, J.; Kapteijn, F. J. J. *Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17704.
- (24) Emshwiller, M.; Hahn, E. L.; Kaplan, D. *Phys. Rev.* **1960**, *118*, 414.
- (25) Kaplan, D. E.; Hahn, E. L. *J. Phys. Radium* **1958**, *19*, 821.
- (26) Stöcker, M.; Seidl, W.; Seyfarth, L.; Senker, J.; Breu, J. *Chem. Commun.* **2008**, 629.
- (27) Stöter, M.; Biersack, B.; Rosenfeldt, S.; Leitl, M. J.; Kalo, H.; Schobert, R.; Yersin, H.; Ozin, G. A.; Förster, S.; Breu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 4963.
- (28) Stöter, M.; Biersack, B.; Reimer, N.; Herling, M.; Stock, N.; Schobert, R.; Breu, J. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5412.
- (29) Kalo, H.; Möller, M. W.; Kunz, D. A.; Breu, J. *Nanoscale* **2012**, *4*, 5633.
- (30) Breu, J.; Seidl, W.; Stoll, A. J.; Lange, K. G.; Probst, T. U. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4213.
- (31) Bak, M.; Rasmussen, J. T.; Nielsen, N. C. J. *J. Magn. Reson.* **2000**, *147*, 296.
- (32) Vold, R. L.; Hoatson, G. L. *J. Magn. Reson.* **2009**, *198*, 57.
- (33) Goetz, J. M.; Schaefer, J. J. *J. Magn. Reson.* **1997**, *127*, 147.
- (34) Mueller, K. T. *J. Magn. Reson., Ser. A* **1995**, *113*, 81.

7.2.2 Supplemental Information

Supporting Information

Constant Volume Gate-opening by Freezing Rotational Dynamics in Microporous Organically Pillared Layered Silicates

Kilian Bärwinkel^{||}, Markus M. Herling[†], Martin Rieß[†], Hiroshi Sato[‡], Liangchun Li[§], Yamini S. Avadhut^{||}, Tobias W. Kemnitzer^{||}, Hussein Kalo[†], Jürgen Senker^{*||}, Ryotaro Matsuda^{*§,≡}, Susumu Kitagawa^{*§} and Josef Breu^{**†}

[†] Bavarian Polymer Institute and Inorganic Chemistry I, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

[‡] Department of Chemistry and Biotechnology, School of Engineering, the University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

[§] Institute for Integrated Cell-Material Sciences (WPI-iCeMS), Kyoto University, Kyoto 615-8510, Japan

^{||} Inorganic Chemistry III, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

[≡] Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, School of Engineering bldg. 1, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

*e-mail: juergen.senker@uni-bayreuth.de; ryotaro.matsuda@apchem.nagoya-u.ac.jp;

kitagawa@icems.kyoto-u.ac.jp; josef.breu@uni-bayreuth.de

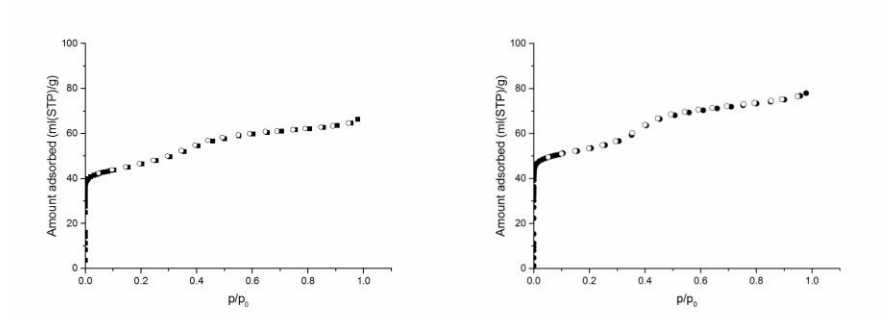


Figure S1: Ar physisorption isotherm at 87.3 K for MOPS-5 (left) and MOPS-6 (right).

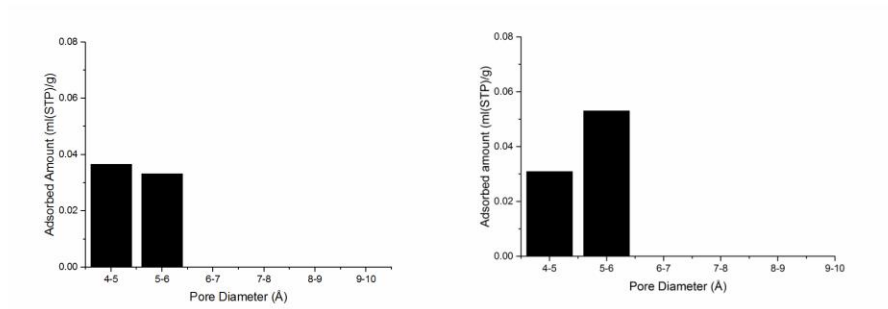


Figure S2: Pore size histogram of MOPS-5 (left) and MOPS-6 (right).

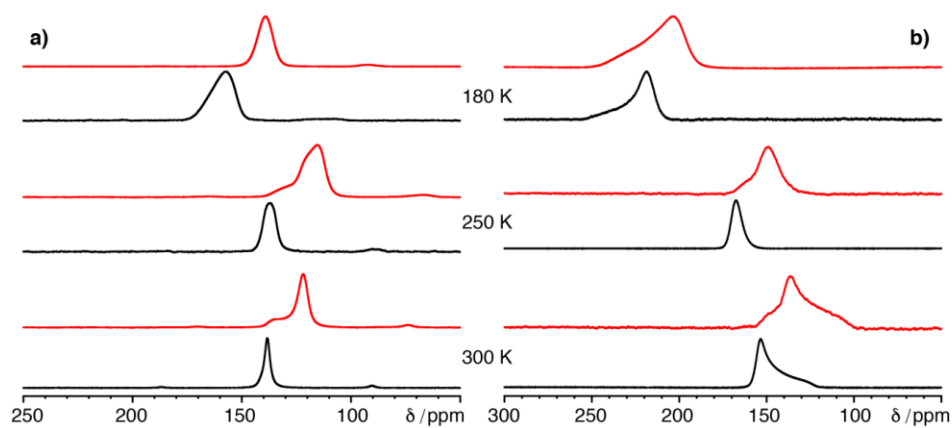


Figure S3: MAS (a) as well as wideline (b) ^{129}Xe NMR spectra of Xe adsorbed within the micropores of MOPS-5 (black) and MOPS-6 (red) as function of temperature. The ^{129}Xe resonances within the MAS spectra (left) show only a negligible temperature dependence indicating that, in the case of the MAS experiments, the high temperature limit is already reached at room temperature. All spectra were acquired using hyperpolarized ^{129}Xe gas and a spinning speed of 4 kHz was used for the MAS experiments.

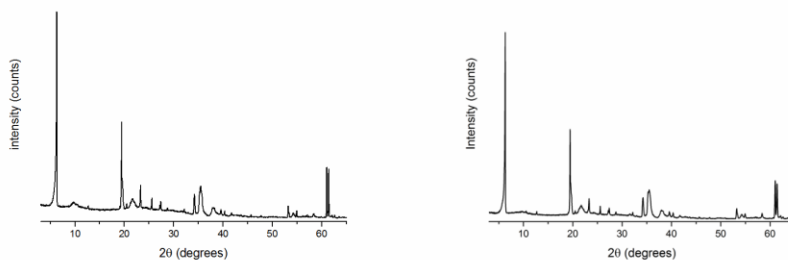


Figure S4. X-ray diffraction pattern of dry MOPS-5 (left) and MOPS-6 (right).

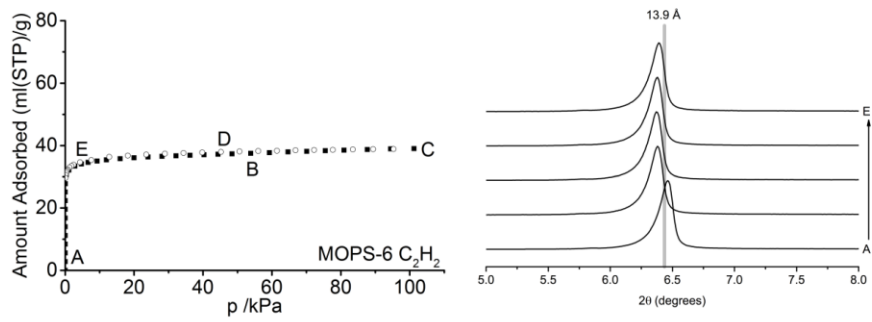


Figure S5: Adsorption isotherms measured at 195 K and in situ measured X-ray diffraction patterns in the basal reflection region for C_2H_2 on MOPS-6.

7.3 CO-selektiver, rein auf Physisorption basierender Atmungsprozess in MOPS

Purely Physisorption-based CO-Selective Gate-Opening in Microporous Organically Pillared Layered Silicates

Markus M. Herling,^{[a],+} Martin Rieß,^{[a],+} Hiroshi Sato,^[b] Liangchun Li,^[c] Thomas Martin,^[a]
Hussein Kalo,^[a] Ryotaro Matsuda,^[d] Susumu Kitagawa,^[c] and Josef Breu^[a]

^[a] Bavarian Polymer Institute and Department of Chemistry, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

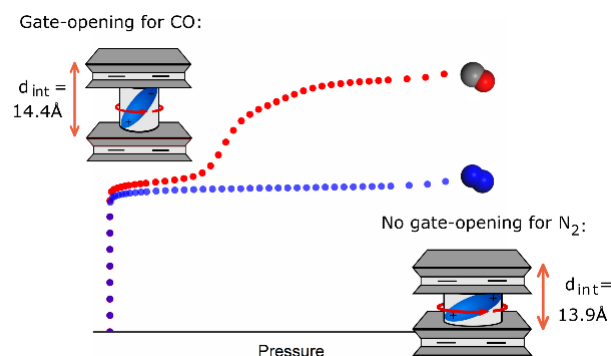
^[b] Department of Chemistry and Biotechnology, School of Engineering, the University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

^[c] Institute for Integrated Cell-Material Sciences (WPI-iCeMS), Kyoto University, Kyoto 615-8510, Japan

^[d] Department of Chemistry and Biotechnology, School of Engineering, Nagoya University, School of Engineering bldg. 1, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

Erschienen in: *Angewandte Chemie*, **2018**, *130*, 573-577.

© 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Reprinted with permission.



Darstellung des Eigenanteils:

Markus Herling und Josef Breu haben zur Konzeption bzw. zum Design der Experimente beigetragen. Markus Herling und ich synthetisierten und charakterisierten die MOPS. Hussein Kalo war an der Synthese des hierzu verwendeten Ausgangsmaterials beteiligt. Markus Herling trug zur Messung und Auswertung der Diffraktogramme und der verschiedenen Isothermen bei. Hiroshi Sato und Liangchun Li führten die in-situ XRD Messungen der CO und N₂ Physisorptionsisothermen durch und standen für Diskussionen zur Verfügung. Susumu Kitagawa, Ryotaro Matsuda und Josef Breu haben zur Verfassung des Manuskriptes beigetragen und standen für Diskussionen und Korrekturen des Manuskriptes zur Verfügung. Ich habe wesentlich zur Erarbeitung, Analyse und Interpretation der Daten und zur Ausformulierung, kritischen Überarbeitung und Finalisierung des Manuskriptes beigetragen. Markus Herling und ich haben für diese Arbeit zu gleichen Teilen beigetragen.

Mein Eigenanteil beträgt ca. 40 %

7.3.1 Purely Physisorption-Based CO-Selective Gate-Opening in Microporous Organically Pillared Layered Silicates



Purely Physisorption-Based CO-Selective Gate-Opening in Microporous Organically Pillared Layered Silicates

Markus M. Herling[†], Martin Rieß[†], Hiroshi Sato, Liangchun Li, Thomas Martin, Hussein Kalo, Ryotaro Matsuda,* Susumu Kitagawa,* and Josef Breu*

Abstract: Separation of gas molecules with similar physical and chemical properties is challenging but nevertheless highly relevant for chemical processing. By introducing the elliptically shaped molecule, 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, into the interlayer space of a layered silicate, a two-dimensional microporous network with narrow pore size distribution is generated (MOPS-5). The regular arrangement of the pillar molecules in MOPS-5 was confirmed by the occurrence of a 10 band related to a long-range pseudo-hexagonal superstructure of pillar molecules in the interlayer space. Whereas with MOPS-5 for CO₂ adsorption, gate-opening occurs at constant volume by freezing pillar rotation, for CO the interlayer space is expanded at gate-opening and a classical interdigitated layer type of gate-opening is observed. The selective nature of the gate-opening might be used for separation of CO and N₂ by pressure swing adsorption.

Microporous materials were initially dominated by zeolites, which concomitantly exhibit narrow pore size distributions and large surface areas with superb stabilities in respect to temperature and hydrolysis.^[1] Microporous hybrid materials in turn were dominated by porous coordination polymers (PCPs),^[2] while more recently they were supplemented by the largely unnoticed class of microporous organically pillared layered silicates (MOPS).^[3] Pore sizes of MOPS can be tailored in the sub-Ångström range, which proved crucial for

efficient chiral discrimination of guest molecules. Moreover, MOPS were found to be capable of discriminating carbon dioxide and acetylene by a unique selective gate-opening that, in contrast to flexible microporous frameworks,^[4] does not employ macroscopic volume changes and thus avoids mechanical stress on the framework.

While for both zeolites and PCPs the framework is built by strong (covalent, coordination, or ionic) bonds, there is no rigid linkage between the silicate layers and the pillars in MOPS. Pillars are rather held in place by non-directional electrostatic interactions.^[5] For this reason, the charge density of the host must be homogenous to obtain narrow pore size distributions. Given that this requirement is met, in turn the two-dimensional (2D) pore system of MOPS can be fine-tuned by adjusting the layer charge of host layers and the charge, size, and shape of the pillar.^[3a,c,6] Pore surface properties such as hydrophobicity and adsorption enthalpy for a particular guest can be designed by the choice of the molecular pillar.

Frameworks constructed by interpenetration and interdigitation are characteristic of PCPs and render the framework dynamic. Adsorption of guest molecules gives rise to structural transformations through slipping motions of the interpenetrated layers. The breathing and gate-opening motions are observed at characteristic pressures for different gases and allow for gas separation.^[7]

In many large-scale industrial oxidation processes, CO is produced, which has to be separated from N₂ for chemical processing. CO is mainly used for the synthesis of different carbon-based products, such as plastics, medicines, and carbon fibers.^[8] This separation process is challenging owing to the similar physical properties of both gases. For separation of CO, a highly selective but nevertheless reversible adsorption is needed. Size-related sieving,^[2d,9] gate-opening^[10] in flexible microporous frameworks, or reversible chemical binding^[9c,11] are the main mechanisms for discrimination. To date CO is mostly separated by chemisorption on transition-metal ions such as Cu⁺, which however requires a cost-intensive, endergonic release of CO.^[12] Sato et al. for example recently reported a self-accelerating CO sorption in a soft nanoporous material with selective CO adsorption on a Cu²⁺-PCP.^[13] Long et al. published MOFs with coordinatively unsaturated iron(II) sites capable to selectively adsorb CO by a cooperative spin transition mechanism.^[14]

A synthetic stevensite with a homogeneous charge density (formula unit: Na_{0.94(6)}[Mg_{5.18(10)}Li_{0.34(6)}]Si₈O₂₀F₄)^[3] was pillared with 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (Me₂DABCO²⁺) to obtain the microporous hybrid material (MOPS-5) with a narrow pore size distribution and micro-

[*] Dr. M. M. Herling,^[1] M. Rieß,^[1] Dr. T. Martin, Dr. H. Kalo, Prof. Dr. J. Breu
Bavarian Polymer Institute and Department of Chemistry
University of Bayreuth
Universitätsstr. 30, 95440 Bayreuth (Germany)
E-mail: josef.breu@uni-bayreuth.de

Dr. H. Sato
Department of Chemistry and Biotechnology, School of Engineering
The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656 (Japan)

Dr. L. Li, Prof. Dr. S. Kitagawa
Institute for Integrated Cell-Material Sciences (WPI-iCeMS)
Kyoto University; Kyoto 615-8510 (Japan)
E-mail: kitagawa@icems.kyoto-u.ac.jp

Prof. Dr. R. Matsuda
Department of Chemistry and Biotechnology, School of Engineering
Nagoya University, School of Engineering bldg. 1
Fuoro-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603 (Japan)
E-mail: ryotaro.matsuda@chembio.nagoya-u.ac.jp

[†] These authors contributed equally to this work.

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
<https://doi.org/10.1002/anie.201710717>.

pores between 4–6 Å (Supporting Information, Figures S1, S2). Resembling the breathing mode of PCPs, upon CO adsorption, at a certain gate pressure the height of the interlayer space of MOPS-5 is expanded and by this the pore volume is extended allowing for accommodation of additional gas molecules. The selective nature of the gate-opening may be used for separation of CO and N₂ by pressure swing adsorption once selectivity is confirmed in competitive adsorption experiments.

The electrostatic attraction between negatively charged silicate host and positively charged pillars in the interlayer space of MOPS will in any case thrive to minimize the interlayer distance.^[31] Elliptical pillars will therefore arrange with their longer principal axis oriented in or slightly tilted to the plane of the interlayer space and the micropores of MOPS are of slit shape (Figure 1a). While the width of the slits is

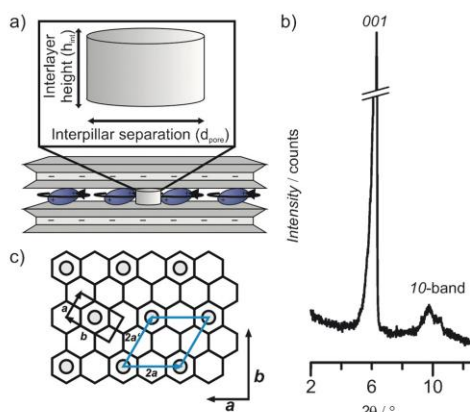


Figure 1. a) Pore characteristics of MOPSs. Width and height of cylindrical pores are determined by interpillar separation in combination with pillar dynamics and interlayer height, respectively. b) X-ray diffraction pattern of dry MOPS-5 with the 001-reflection and the 10-band of the superlattice of pillars. c) The $2a \times 2a'$ superlattice of the pillars.

defined by the free volume between the pillars (d_{pore}), the height is defined by the shorter principal axis of the pillar, which is related to the height of the interlayer space (h_{int}). The X-ray diffraction pattern of MOPS-5 shows a rational 001 series with an interlayer distance of 13.9(1) Å, indicating a strictly uniform height of the interlayer space (Supporting Information, Figure S3). The interlayer distance as determined by X-ray diffraction measurements (Supporting Information, Figure S3) is the sum of the height of the interlayer space ($h_{\text{int}} = 4.3$ Å) and the thickness of the silicate layer (9.6 Å).^[15]

Apart from the 001 series, a superstructure reflex at 9.1(1) Å (10 band) is observed (Figure 1b). The λ -shape is typical for 2D interference^[3c,16] and can be indexed with a hexagonal cell of $a = 10.5(1)$ Å (Figure 1, inset) which corresponds to a pseudo-hexagonal superstructure of the host lattice (Figure 1c). The observation of the 10 band is

indicative of a 2D long range ordering of pillars in the plane of the interlayer space. As observed previously,^[31] the superstructure of the pillars is commensurable with the host lattice. Given a layer charge of 0.94 (0.47 Me₂DABCO²⁺ molecules) per formula unit, 6% of the pillar positions in the 2D superstructure remain unoccupied to assure charge neutrality. The pseudo-hexagonal arrangement of the pillar molecules arises from cation–cation repulsion that maximizes the inter-pillar distance while at the same time optimizing the guest–host interaction.^[3c] Adjacent interlayers have no fixed phase relationship limiting the interference to two dimensions. The uniform height in combination with a 2D long range order of the pillars assures the well-defined micropore space resulting in a narrow pore size distribution as determined by Ar physisorption analysis (Supporting Information, Figure S1).

The adsorption isotherm of MOPS-5 for CO is showing a stepwise adsorption, unusual for common microporous materials. In the low pressure range, an initial uptake of 37.2 cm³(STP) g⁻¹ of CO at 10 kPa is observed that is associated with a first plateau (Figure 2a). Contrary to CO,

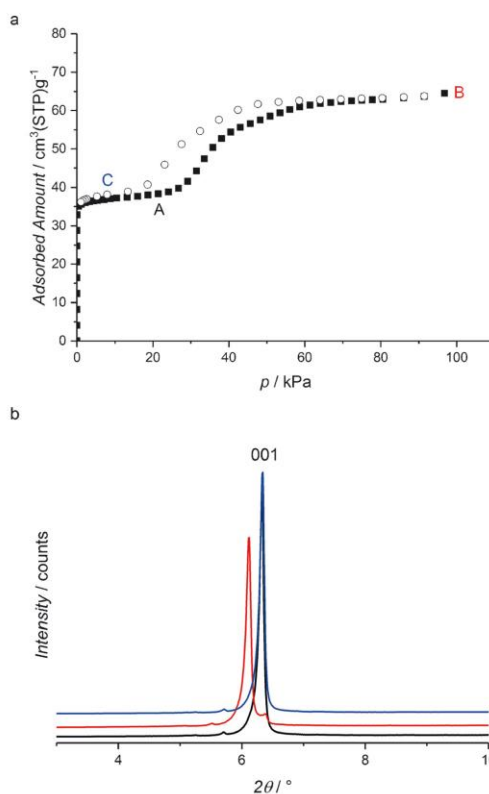


Figure 2. a) CO physisorption isotherm of MOPS-5 at 82 K. Points A, B, and C correlate to the colors used for the X-ray diffraction traces shown in (b). b) In situ X-ray diffraction traces of MOPS-5 upon CO adsorption in the range $2\theta = 3\text{--}10^\circ$ at different CO partial pressures.

for N_2 , a normal Type I adsorption isotherm (Figure 3a) is observed with a total adsorption capacity comparable to what was observed in the first step of CO adsorption ($37.6 \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \text{ g}^{-1}$ at 97 kPa). The basal spacing of MOPS-5 does not change significantly upon adsorption to the first plateau (Figure 2b). At the threshold pressure ($> 20 \text{ kPa}$) for CO, partial expansion against the Coulomb attraction becomes feasible and the interlayer distance increases reversibly by 0.5 \AA to $14.4(1) \text{ \AA}$ during additional CO adsorption beyond the gate-opening pressure. Upon gate-opening, the adsorption capacity roughly doubles from $37.2 \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \text{ g}^{-1}$ to $64.5 \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \text{ g}^{-1}$. This gate-opening is restricted to CO as no additional adsorption and no shift of the d_{001} value was observed for the adsorption of N_2 (Figure 3b).

Pillars in the interlayer space show a high rotational mobility. Consequently, non-spherical pillars will occupy a dynamic volume (Figure 1a) that will decrease effective micropore volume accessible to adsorbents. Retarding or

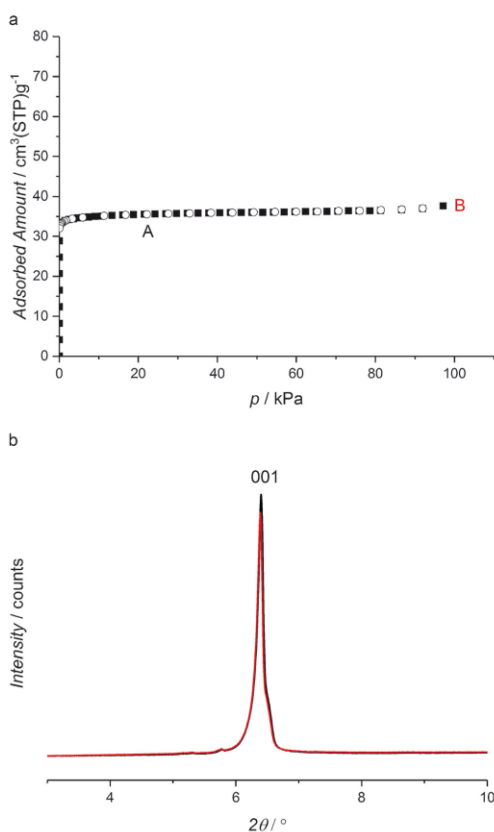


Figure 3. a) N_2 physisorption isotherm of MOPS-5 at 77 K. Points A and B correlate to colors used for the X-ray diffraction patterns shown in (b). b) In situ X-ray diffraction pattern of MOPS-5 upon N_2 adsorption in the range $2\theta = 3\text{--}10^\circ$.

freezing the dynamics will create additional adsorption volume.^[31] Alternatively, the intrinsically 2D microporous material may gain extra pore volume by expanding the interlayer space against the Coulomb attraction,^[31] a breathing motion that resembles the responsive transformation in PCPs.^[7a,b,17]

For MOPS-5 and adsorption of CO_2 , a gate-opening mechanism ($> 75 \text{ kPa}$) was found that solely employs freezing pillar rotation.^[31] Upon this constant volume gate-opening, the adsorption capacity increased from $33.5 \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \text{ g}^{-1}$ to $66.2 \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \text{ g}^{-1}$. Only when the charge density of the clay was reduced and hence the electrostatic attraction was diminished (MOPS-6), was CO_2 capable of expanding the gallery height.^[31] The latter type of gate-opening was observed at significantly lower gate pressure ($> 30 \text{ kPa}$) as compared to the constant volume type gate opening and a larger increase of the adsorption volume from $35.5 \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \text{ g}^{-1}$ to $76.7 \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \text{ g}^{-1}$ was observed.

As compared to CO_2 adsorption on MOPS-5, the threshold pressure for CO is found to be considerably lower ($> 20 \text{ kPa}$) while the maximum adsorption capacity is similar (64.5 to $66.2 \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \text{ g}^{-1}$) although CO adsorption contrary to CO_2 adsorption involves an expansion of the interlayer space (Figure 2b; Supporting Information, Figure S4). The adsorption isotherm of CO on MOPS-5 therefore rather resembles the adsorption isotherm of CO_2 on the charge reduced material (MOPS-6) with a threshold pressure of $> 30 \text{ kPa}$ and a maximum adsorption capacity of $76.7 \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \text{ g}^{-1}$.

Apparently, the dipolar character of CO (dipole moment:^[10a] 0.112 D) assists in expanding the interlayer space against the Coulomb pressure suggesting that a permanent dipole moment acts in the same direction as the reduction of the layer charge of the clay layers. With increasing CO partial pressure at a certain threshold pressure, the adsorption enthalpy becomes large enough to render the free energy of additional adsorption negative.

Contrary to CO, adsorption of N_2 is limited to filling the initial micropore volume between rotationally mobile pillars, and no gate-opening triggered by expansion of the interlayer space is observed (Figure 3b; Supporting Information, Figure S5). This would suggest that in the pressure range studied, the adsorption enthalpy of N_2 is insufficient to overcome the Coulomb attraction. Since CO is the larger molecule with a kinetic diameter of 3.76 \AA as compared to 3.64 \AA for N_2 ,^[10a] it is unlikely that the selectivity is related to size or shape. While for Cu^{2+} -PCP^[13] the selectivity was attributed to a synergetic effect of local bonding interactions between CO and accessible metal sites and a global transformation of the framework, for MOPS-5 an alteration of the non-directional Coulomb attraction between silicate layers and pillars by the presence of the initially adsorbed gas molecules would have to be postulated. CO has both a larger dipole (0.112 D) and quadrupole moment ($-8.2 \times 10^{-40} \text{ Cm}^2$) than N_2 (0 D , $-4.9 \times 10^{-40} \text{ Cm}^2$, respectively),^[10a] which apparently fosters the expansion of the interlayer space. Moreover, the higher polarizability of CO as compared to N_2 may have an influence since the adsorbates are residing between charged silicate layers.

For safety reasons, it is virtually impossible to probe pillar orientation and pillar dynamics by solid-state NMR spectroscopy. A closer examination of interlayer volume and adsorption capacities observed nevertheless allows for conclusive statements (for details, see the Supporting Information). A structure-based rationalization of observed adsorption capacities suggests that after gate-opening, precession of the pillar is not stopped or hampered; rather it continues with a smaller angle between the molecular axis of the pillar and the stacking direction of the clay layers and thus reducing the volume occupied by the dynamically rotating pillar (Supporting Information, Figure S6). The gate-opening of MOPS-5 for CO adsorption can thus be classified according to Schneemann et al.^[18] as an interdigitated layer type of gate-opening.

Much similar to PCP frameworks constructed by interpenetration and interdigitation, breathing structures and gate-opening effects seem to be a general phenomenon with the new class of microporous hybrid materials called MOPS. Moreover, gate-opening is only observed for selected gases and should allow for gas separation. The highly modular character of constructing MOPS will allow for fine-tuning the distinct adsorption modes by optimizing the charge density of the clay and the shape anisotropy of the pillar. Additionally, pillars capable of CO-bonding might be applied in the future to further push selectivity. Pillaring itself is straightforward.

Acknowledgements

This work was supported by the German Research Foundation (SFB 840) and by the PRESTO (Grant No. JPMJPR141C) and ACCEL project (Grant No. JPMJAC1302) of the Japan Science and Technology Agency (JST), and JSPS KAKENHI Grant-in-Aid for Young Scientists (A) (Grant No. 16H06032).

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: CO adsorption · gas separation · gate-opening · microporous materials · physisorption

How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 564–568
Angew. Chem. **2018**, *130*, 573–577

- [1] a) A. G. Slater, A. I. Cooper, *Science* **2015**, *348*, aaa8075; b) F. Schüth, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2005**, *35*, 209–238; c) J. Weitkamp, *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175–188; d) S. I. Zones, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *144*, 1–8; e) A. Corma, *J. Catal.* **2003**, *216*, 298–312.
- [2] a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; b) O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714; c) A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284–1293; d) J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477–1504; e) L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248–1256; f) Y. Liu, W. Xuan, Y. Cui, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4112–4135; g) S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739–1753; h) G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1380–1399.
- [3] a) A. Baumgartner, K. Sattler, J. Thun, J. Breu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1640–1644; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1664–1668; b) M. Stöcker, W. Seidl, J. Breu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2140–2140; c) M. M. Herling, H. Kalo, S. Seibt, R. Schobert, J. Breu, *Langmuir* **2012**, *28*, 14713–14719; d) W. Seidl, J. Breu, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 169–176; e) M. Stöcker, L. Seyfarth, D. Hirsemann, J. Senker, J. Breu, *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48*, 146–153; f) M. Stöcker, W. Seidl, L. Seyfarth, J. Senker, J. Breu, *Chem. Commun.* **2008**, 629–631; g) M. M. Herling, J. Breu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 547–560; h) M. M. Herling, U. Lacher, M. Rieß, S. Seibt, M. Schwedes, H. Kalo, R. Schobert, J. Breu, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1072–1075; i) K. Bärwinkel, M. M. Herling, M. Rieß, H. Sato, L. Li, Y. S. Avadhut, T. W. Kemnitz, H. Kalo, J. Senker, R. Matsuda, S. Kitagawa, J. Breu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 904–909.
- [4] S. Krause, V. Bon, I. Senkovska, U. Stöck, D. Wallacher, D. M. Többs, S. Zander, R. S. Pillai, G. Maurin, F.-X. Coudert, S. Kaskel, *Nature* **2016**, *532*, 348–352.
- [5] M. Stöter, D. A. Kunz, M. Schmidt, D. Hirsemann, H. Kalo, B. Putz, J. Senker, J. Breu, *Langmuir* **2013**, *29*, 1280–1285.
- [6] A. Baumgartner, F. E. Wagner, M. Herling, J. Breu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *123*, 253–259.
- [7] a) R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 428–431; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 444–447; b) G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubarak, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* **2002**, *298*, 1762–1765; c) D. Tanaka, K. Nakagawa, M. Higuchi, S. Horike, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, M. Takata, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3914–3918; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3978–3982; d) S. Shimomura, M. Higuchi, R. Matsuda, K. Yoneda, Y. Hijikata, Y. Kubota, Y. Mita, J. Kim, M. Takata, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 633–637.
- [8] a) K. Weissermehl, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 3rd, completely revised ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) A. Haynes, *Adv. Catal.* **2010**, *53*, 1–45; c) K. C. Waugh, *Catal. Today* **1992**, *15*, 51–75; d) F. E. Paulik, J. F. Roth, *Chem. Commun.* **1968**, 1578a–1578a; e) D. A. Reed, D. J. Xiao, M. I. Gonzalez, L. E. Darago, Z. R. Herm, F. Grandjean, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5594–5602; f) Y. Huang, Y. Tao, L. He, Y. Duan, J. Xiao, Z. Li, *Adsorption* **2015**, *21*, 373–381.
- [9] a) X. Zhang, D. Liu, D. Xu, S. Asahina, K. A. Cychoz, K. V. Agrawal, Y. Al Wahedi, A. Bhan, S. Al Hashimi, O. Terasaki, M. Thommes, M. Tsapatsis, *Science* **2012**, *336*, 1684–1687; b) Y. Liu, J. H. Pan, N. Wang, F. Steinbach, X. Liu, J. Caro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3028–3032; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3071–3075; c) X. Cui, K. Chen, H. Xing, Q. Yang, R. Krishna, Z. Bao, H. Wu, W. Zhou, X. Dong, Y. Han, B. Li, Q. Ren, M. J. Zaworotko, B. Chen, *Science* **2016**, *353*, 141–144.
- [10] a) R. Eguchi, S. Uchida, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1635–1639; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1667–1671; b) M. L. Foo, R. Matsuda, Y. Hijikata, R. Krishna, H. Sato, S. Horike, A. Hori, J. Duan, Y. Sato, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3022–3030; c) S. Sakaida, K. Otsubo, O. Sakata, C. Song, A. Fujiwara, M. Takata, H. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 377–383.
- [11] a) E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown, J. R. Long, *Science* **2012**, *335*, 1606–1610; b) Z. Zhang, S. Xiang, B. Chen, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5983–5992; c) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature* **2005**, *436*, 238–241.
- [12] J. A. Hogendoorn, W. P. M. van Swaaij, G. F. Versteeg, *Chem. Eng. J.* **1995**, *59*, 243–252.

- [13] H. Sato, W. Kosaka, R. Matsuda, A. Hori, Y. Hijikata, R. V. Belosludov, S. Sakaki, M. Takata, S. Kitagawa, *Science* **2014**, *343*, 167–170.
- [14] D. A. Reed, B. K. Keitz, J. Oktawiec, J. A. Mason, T. Runčevski, D. J. Xiao, L. E. Darago, V. Crocellà, S. Bordiga, J. R. Long, *Nature* **2017**, *550*, 96–100.
- [15] J. Breu, W. Seidl, A. J. Stoll, K. G. Lange, T. U. Probst, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4213–4220.
- [16] J. Breu, A. Stoll, K. G. Lange, T. Probst, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1232–1235.
- [17] a) L. C. Tabares, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 383–387; b) C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. Férey, *Science* **2007**, *315*, 1828–1831; c) D. Bradshaw, J. E. Warren, M. J. Rosseinsky, *Science* **2007**, *315*, 977–980; d) B. D. Chandler, G. D. Enright, K. A. Udachin, S. Pawsey, J. A. Ripmeester, D. T. Cramb, G. K. Shimizu, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 229–235; e) J. Rabone, Y. F. Yue, S. Y. Chong, K. C. Stylianou, J. Bacsá, D. Bradshaw, G. R. Darling, N. G. Berry, Y. Z. Khimyak, A. Y. Ganin, P. Wiper, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, *Science* **2010**, *329*, 1053–1057.
- [18] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6062–6096.

Manuscript received: October 17, 2017
Accepted manuscript online: November 27, 2017
Version of record online: December 8, 2017

7.3.2 Supplemental Information

Angewandte Chemie

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Supporting Information

Purely Physisorption-Based CO-Selective Gate-Opening in Microporous Organically Pillared Layered Silicates

*Markus M. Herling⁺, Martin Rieß⁺, Hiroshi Sato, Liangchun Li, Thomas Martin, Hussein Kalo,
Ryotaro Matsuda,^{*} Susumu Kitagawa,^{*} and Josef Breu^{*}*

anie_201710717_sm_miscellaneous_information.pdf

SUPPORTING INFORMATION

Table of Contents

Experimental Procedures	2
Synthesis of MOPS-5.....	2
Powder X-ray diffraction measurements.....	2
Argon physisorption measurements	2
In-situ physisorption and X-ray diffraction measurements.....	2
Figure S1. Ar physisorption isotherm of MOPS-5	3
Figure S2. Pore size histogram of MOPS-5.....	3
Figure S3. X-ray diffraction pattern of MOPS-5	3
Figure S4. In-situ X-ray diffraction pattern of MOPS-5 upon CO adsorption	4
Figure S5. In-situ X-ray diffraction pattern of MOPS-5 upon N ₂ adsorption.....	4
Rationalization of interlayer volume and adsorption capacities of MOPS-5	5
Figure S6. Schematic representation of the occupied volume in MOPS-5.....	5
References	6
Author Contributions	6

SUPPORTING INFORMATION

Experimental Procedures**Synthesis of MOPS-5**

The stevensite $[\text{Na}_{0.47(3)}]^{inter}[\text{Mg}_{2.59(5)}\text{Li}_{0.17(3)}]^{occ}[\text{Si}_4]^{tet}\text{O}_{10}\text{F}_2$ used was synthesized via melt synthesis.^[1] The high purity reagents (in total ~45 g) of SiO_2 (Merck, fine granular, calcined), MgF_2 (Chempur, 99.99%), MgO (Alfa Aesar 99.95%), Li_2SiO_3 (Alfa Aesar 99.95%), and $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ -glass were weighed into a molybdenum crucible in an Ar atmosphere in accordance with a stoichiometric composition of $[\text{Na}_{0.6}]^{inter}[\text{Mg}_{2.6}\text{Li}_{0.2}]^{occ}[\text{Si}_4]^{tet}\text{O}_{10}\text{F}_2$ (target composition). $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ -glass was produced by melting Na_2CO_3 (Aldrich, 99.9%) and SiO_2 (Merck, fine granular, calcined) in a 1:2 molar ratio at 1050 °C for 10 h to ensure complete release of carbon dioxide. The molybdenum crucible was sealed so as to be gas-tight using the procedure described elsewhere.^[2] The crucible was heated in a graphite furnace (Graphit HT-1900, Linn High Therm) for the synthesis. To prevent inhomogeneity of the product owing to gravity segregation in the melt, the crucible was positioned horizontally in the furnace and rotated at 50 rpm. The crucible was heated from room temperature to 1750 °C (20 °C min⁻¹), left at 1750 °C for 1 h, then cooled to 1300 °C with a cooling rate of 50 °C min⁻¹, followed by a cooling rate of 10 °C min⁻¹ from 1300 °C to 1050 °C, and finally it was quenched by switching off the power. The crucible was opened under an Ar atmosphere and the synthetic stevensite was stored in a Glovebox. For pillaring, the stevensite (100 mg) was treated hydrothermally four times for 12 h at 120 °C using 30 mg of $\text{Me}_2\text{DABCOCl}_2$ in 15 mL H_2O .

Powder X-ray diffraction measurements

Powder X-Ray Diffraction (PXRD) patterns of dry samples were recorded with a STOE Stadi P powder diffractometer (transmission geometry, $\text{CuK}\alpha 1$ radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), Ge monochromator, MYTHEN 1K detector) in a sealed capillary (Hilgenberg, diameter 0.5 mm). The samples were dried for 24 h at 120 °C in high vacuum (10^{-6} mbar).

Argon physisorption measurements

Argon adsorption measurements were performed using a Quantachrome Autosorb 1 at Ar(l) temperature (87.35 K) with Ar employing samples dried for 24 h at 100 °C in high vacuum. The pore sizes and volumes were calculated using a non-local DFT model (software version 2.11, Ar on zeolite/silica, cylindrical pores, equilibrium model).

In-situ physisorption and X-ray diffraction measurements

The sorption isotherm measurements for N_2 (99.9999%) and CO (99.996%) were performed using an automatic volumetric adsorption apparatus (BELSORP-18PLUS or BELSORP-max; Bel Japan, Inc.) connected to a powder X-ray diffractometer with a cryostat system (SmartLab, Rigaku). Those apparatuses were synchronized with each other and each PXRD pattern was obtained at each equilibrium point of the sorption isotherms.

A known weight (~100 mg) of the as-synthesized MOPS-5 was placed on a copper plate, then, the sample was dried under high vacuum (below 10^{-2} Pa) at 120 °C for 12 h to remove the guest molecules.

SUPPORTING INFORMATION

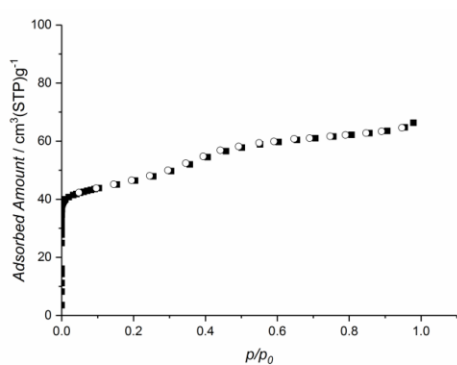


Figure S1. Ar physisorption isotherm of MOPS-5 at 87.3K.

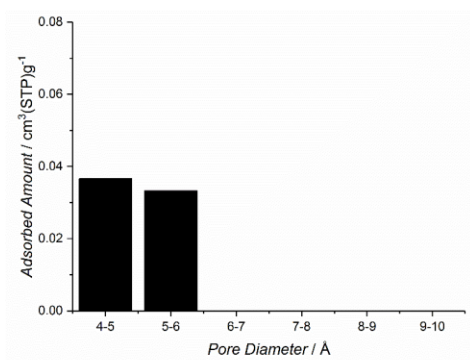


Figure S2. Pore size histogram of MOPS-5.

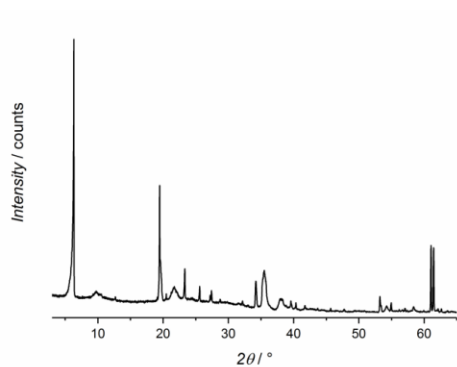


Figure S3. X-ray diffraction pattern of dry MOPS-5.

SUPPORTING INFORMATION

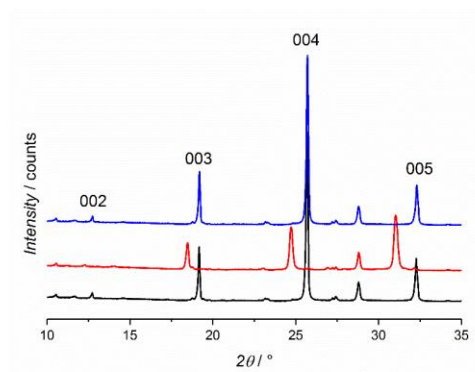


Figure S4. In-situ X-ray diffraction pattern of MOPS-5 upon CO adsorption in the ranges of 10-35° 2θ showing the 00l-series at point A (black), B (red) and C (blue).

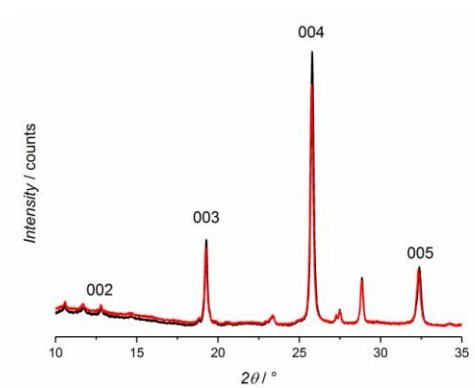


Figure S5. In-situ X-ray diffraction pattern of MOPS-5 upon N₂ adsorption in the ranges of 10-35° 2θ showing the 00l-series at point A (black) and B (red).

SUPPORTING INFORMATION

Rationalization of interlayer volume and adsorption capacities of MOPS-5

MOPS-5 shows an interlayer distance of 13.9(1) Å (Figure S3). This interlayer distance is consistent with $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$ being tilted by ca. 20°. [3] The height of the interlayer space is obtained as 4.3 Å by subtracting the thickness of the silicate layer of 9.6 Å from the interlayer distance. Given the unit cell dimension of the host material [4] and the gallery height of 4.3 Å before gate-opening, a Conolly volume of 244.4 Å³ can be derived per formula unit. Subtracting the Conolly volume (167.5 Å³) of 0.47 $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$ molecules (78.7 Å³) and normalizing to the weight of the unit cell, a micropore volume of 0.12 cm³g⁻¹ can be estimated. Assuming a packing density for intercalated CO to be comparable to liquid CO ($\delta = 0.79 \text{ g/cm}^3$ at the boiling temperature [5]) this would correspond to an adsorption capacity of 77.4 cm³(STP)g⁻¹ for CO. This is significantly more than the experimentally observed value (37.2 cm³(STP)g⁻¹, Figure 2a) indicating that the effective pore volume is indeed significantly reduced by the rotational motion of the pillar as observed before for CO₂ adsorption before gate-opening. [3b] At gate-opening, the adsorption capacity for CO increases from 37.2 cm³(STP)g⁻¹ to 64.5 cm³(STP)g⁻¹. The expansion of the interlayer height by 0.5 Å involved with gate-opening (Figure 2b) corresponds to an increase of the Conolly volume (270.4 Å³) of 26 Å³ per unit cell. On one hand this expansion creates an additional adsorption capacity of only 12 cm³(STP)g⁻¹ CO – much less than the additional volume of 27 cm³(STP)g⁻¹ observed experimentally. On the other hand, when assuming a static pillar, the adsorption capacity would be much larger than observed: Subtracting the Conolly volume (167.5 Å³) of 0.47 $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$ molecules (78.7 Å³) and normalizing to the weight of the unit cell, a micropore volume of 0.14 cm³g⁻¹ can be estimated. Assuming again a packing density for intercalated CO to be comparable to liquid CO ($\delta = 0.79 \text{ g/cm}^3$ at the boiling temperature [5]) this would correspond to an adsorption capacity of 89.5 cm³(STP)g⁻¹ for CO.



Figure S6. Schematic representation of the occupied volume of the dynamically rotating pillar before (left) and after gate-opening (right).

WILEY-VCH

SUPPORTING INFORMATION

References

- [1] a) M. Stöcker, W. Seidl, L. Seyfarth, J. Senker, J. Breu, *Chem. Commun.* **2008**, 0, 629-631; b) H. Kalo, M. W. Möller, D. A. Kunz, J. Breu, *Nanoscale* **2012**, 4, 5633-5639.
- [2] J. Breu, W. Seidl, A. J. Stoll, K. G. Lange, T. U. Probst, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4213-4220.
- [3] a) A. Baumgartner, K. Sattler, J. Thun, J. Breu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1640-1644; b) K. Bärwinkel, M. M. Herling, M. Rieß, H. Sato, L. Li, Y. S. Avadut, T. W. Kemnitzer, H. Kalo, J. Senker, R. Matsuda, S. Kitagawa, J. Breu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 904-909.
- [4] H. Kalo, W. Milius, J. Breu, *RSC Adv.* **2012**, 2, 8452-8459.
- [5] *1 x 1 der Gase. Physikalische Daten für Wissenschaft und Praxis*, 1. Auflage ed., AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, Düsseldorf, **2005**.

Author Contributions

Markus M. Herling and Martin Rieß contributed equally to this work.

7.4 Diammonium interkalierter MOPS mit hoher CO₂-Trennleistung

Diammonium-Pillared MOPS with Dynamic CO₂ Selectivity

Martin Rieß,¹ Renée Siegel,² Jürgen Senker,² and Josef Breu^{1,3}

¹Bavarian Polymer Institute and Department of Chemistry, University of Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth, Germany

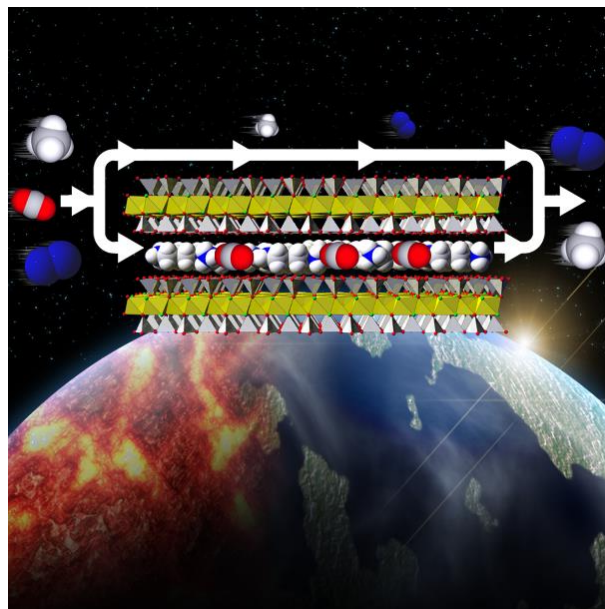
²Inorganic Chemistry III, University of Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth, Germany

³Lead Contact

Erschienen in: *Cell Reports Physical Science*, 1, 100210, October 21, 2020,

<https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100210>

Open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



Darstellung des Eigenanteils:

Die konzeptuelle Entwicklung und das Design der Experimente führte ich durch. Die Recherche der aktuellen Literatursituation führte ich durch. Die Synthese der Materialien, deren Charakterisierung, Analyse und Interpretation führte ich durch. Renée Siegel und Jürgen Senker haben die Festkörper NMR Experimente designt und zu deren Interpretation beigetragen. Der Originalentwurf des Manuskriptes stammt von mir. Die graphische Darstellung realisierte ich. Revision, Diskussion und Bearbeitung des Manuskriptes wurden von mir und Prof. Dr. Josef Breu durchgeführt.

Mein Eigenanteil beträgt ca. 90 %

7.4.1 Diammonium-Pillared MOPS with Dynamic CO₂ Selectivity

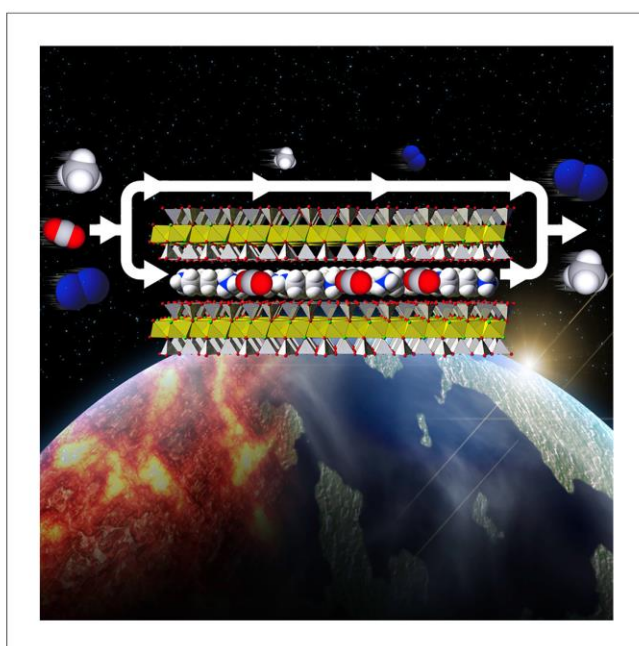
Cell Reports
Physical Science

CellPress
OPEN ACCESS



Article

Diammonium-Pillared MOPS with Dynamic CO₂ Selectivity



Rieß et al. report a diammonium-pillared clay (MOPS-7) with pore size, shape, and polarity tailored to dovetail CO₂ that proves to be a promising physisorbent. Performance parameters such as selectivity, breakthrough time, and breakthrough capacity meet industrial specifications. The simple synthesis and its budget-priced components may make MOPS-7 of technological interest for gas separations.

Martin Rieß, Renée Siegel,
Jürgen Senker, Josef Breu

joesef.breu@uni-bayreuth.de

HIGHLIGHTS

MOPS-7 represents an easy-to-synthesize, budget-priced physisorbent

Pore size, shape, and polarity are tailored for superior CO₂ selectivity

Molecular sieving properties accompanied by low regeneration energy penalty

Industrial valuable CO₂/CH₄ and near-ideal CO₂/N₂ selectivity

Rieß et al., Cell Reports Physical Science 1,
100210
October 21, 2020 © 2020 The Author(s).
<https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100210>





Article

Diammonium-Pillared MOPS with Dynamic CO₂ Selectivity

Martin Rieß,¹ Renée Siegel,² Jürgen Senker,² and Josef Breu^{1,3,*}

SUMMARY

The climate challenge calls for the design of energy-efficient CO₂-separation materials. CO₂-selective solid physisorbents are characterized by a low energy penalty and enable the most promising and energy-efficient CO₂ separation technologies by applying vacuum swing adsorption (VSA). Here, we show that a diammonium-pillared microporous organically pillared layered silicate 7 (MOPS-7) represents a CO₂-selective physisorbent, synthesized by simple ion exchange of an inexpensive clay. This MOPS provides high dynamic, reversible, and reproducible CO₂ uptakes and selectivities proven in dynamic breakthrough experiments mimicking flue gas, natural gas, and biogas conditions. The selective interaction with CO₂ is dominated by the multipole interactions with the microporous hybrid material. Thus, the energy penalty attributed to regeneration is intrinsically reduced. The simplicity and modularity of pillaring low-budget and environmentally friendly clays, combined with industrially capable performance with respect to thermal stability, high dynamic CO₂ adsorption selectivity, and energy-efficient restoration renders MOPS-7 a highly attractive CO₂ adsorbent.

INTRODUCTION

Downstream or upstream CO₂ capture and separation are vital tasks in many industrial settings ranging from reforming to post-combustion processing.^{1,2} This challenge is brought on by the ever-increasing level of atmospheric CO₂, which changes the energy balance of the climate and leads to global warming.³ Fossil-fuel power plants are the largest contributor to anthropogenic CO₂ emissions, being responsible for some 30%–40% of total CO₂ emissions.^{4–7} Capturing CO₂ at such point sources, which along with flue gas streams also include industrial process streams such as reforming, is the most obvious means to mitigate this emission.^{8,9} Moreover, Hepburn et al.² point out that captured CO₂ could be used in various ways—for instance, in power to gas (P2G) technology, which would contribute to its economic feasibility.²

Of all the fossil fuels, methane (CH₄) offers the lowest carbon footprint and the highest heat of combustion per mass.^{10–13} Depending on the CH₄ source, its CO₂ content can fluctuate greatly,¹⁴ which reduces the specific heating value. In addition, the acidic nature of CO₂ causes severe pipeline corrosion.^{15–18} Sweetening of natural gas is required in certain industrial process streams. Biogas contains up to 50% CO₂, and upgrading this biogas to renewable natural gas, appropriate for combustion or reforming, is compulsory.^{19–21}

Hydrogen economy is a key technology for the transition to a carbon-neutral economy, but most likely will only be gradually decarbonized,^{2,19,22,23} using blue

¹Bavarian Polymer Institute and Department of Chemistry, University of Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth, Germany

²Inorganic Chemistry III, University of Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth, Germany

³Lead Contact

*Correspondence: josef.breu@uni-bayreuth.de
<https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100210>




Table 1. Physical Properties of CO₂, CH₄, and N₂

	Kinetic Diameter (nm)	Dipole Moment (×10 ¹⁸ cm)	Quadrupole Moment (×10 ⁴⁰ cm ²)	Polarizability (×10 ⁻²⁵ cm ³)
CO ₂	0.330	0	13.4	29.1
CH ₄	0.380	0	0	25.9
N ₂	0.364	0	4.7	17.4

hydrogen as a transient technology. Blue hydrogen is produced from both natural and preferentially renewable natural gas in which the CO₂ emitted in reforming is captured and possibly used.^{2,24} Therefore, CH₄ is generally considered the large-scale bridge fuel, since green H₂ obtained by water electrolysis using renewable energy sources will not be available in sufficient quantities and commercially competitive prices in the near future.^{10,23,25,26}

The most mature and selective process to capture CO₂ emissions is alkanolamine scrubbing.^{6,27} Considerable economic and ecological issues of amine scrubbing include thermal and oxidative degradation of the amines, disposal of the liquid waste, and equipment corrosion triggered by the basicity. Moreover, and most severe, is the high energy penalty associated with regeneration (>100°C–120°C), which can amount to up to 40% of the total energy output of a power plant.^{25,27–30}

More recently, diamine-functionalized metal-organic frameworks (MOFs) have been proposed to replace liquid alkanolamine solutions.^{8,30,31} They use the high selectivity of amines for CO₂ while showing a much-reduced energy penalty since the concentration of the active amine ingredient in the solid framework is much higher as compared to solutions.^{8,32–34} Furthermore, the activation energy for carbamate or carbamic acid formation and decomposition is lowered by cooperativity, which allows regeneration temperatures of <100°C.^{32,35–39} Nevertheless, these diamine-appended MOFs still require parasitic energy input for regeneration related to the breakage of the carbamate bonds.

Improvements in energy efficiency are desperately needed for this technology to be economically feasible. CO₂-selective solid physisorbents are characterized by a low energy penalty as compared to chemisorption. In addition, physisorption is compatible with technically benign pressure swing adsorption (PSA) technology. The challenge for physisorption-based CO₂ adsorption and separation is selectivity.⁴⁰ In particular, the very similar kinetic diameters and physical properties render CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation the most challenging task (Table 1).^{41,42}

A plethora of (ultra-) microporous CO₂-physisorptive materials have been described in the literature. In regard to capacity, Zeolite 13X and Mg-MOF-74 represent the current benchmark, with CO₂ uptakes at 298 K and 1 bar of ~6 and 7 mmol/g, respectively.^{11,43,44} However, they show limited selectivity for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ mixtures.⁴⁵ Recently, the new class of hybrid ultramicroporous materials (HUMs) emerged, setting the benchmark with respect to CO₂ selectivity.^{11,43–50} HUMs are characterized by 2 key features enhancing CO₂ selectivity: optimum pore size distribution (<0.7 nm) and strong electrostatic interaction with this sorbent. For instance, at 1 bar and 298 K, SIFSIX-2-Cu, TIFSIX-3-Ni, NbOFFIVE-1-Ni, SIFSIX-3-Ni, and TIFSIX-2-Cu-i showed CO₂ saturation capacities of 1.8, 2.2, 2.3, 2.67, and 4.23 mmol/g, respectively.⁴⁴ As calculated by ideal adsorption theory (IAST) for a CO₂ partial pressure of 0.01 bar, the best selectivity was found for NbOFFIVE-1-Ni and TIFSIX-3-Ni with CO₂/CH₄ separations of 8,482 and 3,501, respectively.⁴⁴

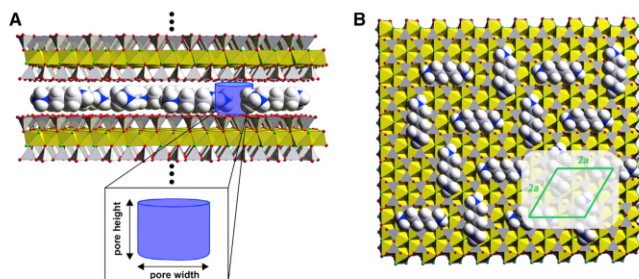


Figure 1. Schematic Representation of the Pore Characteristics in MOPS-7

The scheme displays a typical detail of the structure of MOPS-7. The cationic molecular pillars (here: DAB) are sandwiched between 2 rigid silicate layers. One silicate layer consists of 2 tetrahedral sheets (gray) condensed to 1 octahedral sheet (yellow).

(A) Side view: width and height of the slit pores in MOPS-7.

(B) Top view: schematic representation of the pillar distribution in MOPS-7 based on the $2a' \times 2a$ superlattice of the pillars. The charged amine-head groups of the DAB pillars are on average ~ 7 Å apart.

More recently, a new class of microporous hybrid material has emerged, microporous organically pillared layered silicate (MOPS).⁵¹ MOPSs are synthesized by an easy-to-handle one-pot ion exchange of (metal-) organic cations into very affordable layered silicates (clays). Within MOPSs, the (ultra-) micropore size is tunable in the sub-angstrom range.^{51–54} The pillars contribute directly to the inner pore surface, allowing adapting the chemical environment in between layers. MOPSs are characterized by non-spherical, slit-type pores, in which pore width and slit height can be addressed independently (Figure 1). For $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$ pillared MOPSs (MOPS 5 + 6), selective physisorptions of CO_2 versus C_2H_2 and CO versus N_2 have been reported.^{53,54}

Here, as an experimental proof of concept, we demonstrate that a MOPS pillared with 1,4-diammoniumbutane dication (MOPS-7) possesses superior CO_2 -selective dynamic separation performance. The performance relies purely on physisorption, allowing for regeneration by helium flushing. MOPS may thus represent viable and eco-friendly solid adsorbents for CO_2 .

RESULTS AND DISCUSSION

Structural Characterization of the Diammonium-Pillared MOPS

MOPS-7 is obtained as a microcrystalline product by the topotactic pillaring of fluorohectorite (nominal composition: $[\text{Na}_{0.5}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}]^{\text{oct}}[\text{Si}_4]^{\text{tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2$ ^{55,56} [Na-Hec]) with 1,4-diaminobutane dihydrochloride (DAB). Typically, MOPS-7 showed a platy morphology with an ≈ 20 - μm diameter and a 0.5 - μm thickness (Figure S1).⁵⁵ The completeness of the ion exchange was confirmed by energy-dispersive X-ray analysis (EDX) (Figure S1) and elemental analyses (CHN) (Table S1). As indicated by the infrared (IR) spectra of MOPS-7 obtained, the pillar integrity is preserved upon intercalation (Figure S2). As tested by thermogravimetric analysis (TGA), MOPS-7 provides structural integrity well above 200°C in oxidative as well as non-oxidative environments (Figure S3).

A special feature of MOPSs is their anisotropic micropore shape defined by a height and a width that can be adjusted separately (Figure 1). The separation of adjacent



CellPress
OPEN ACCESS

Cell Reports
Physical Science
Article

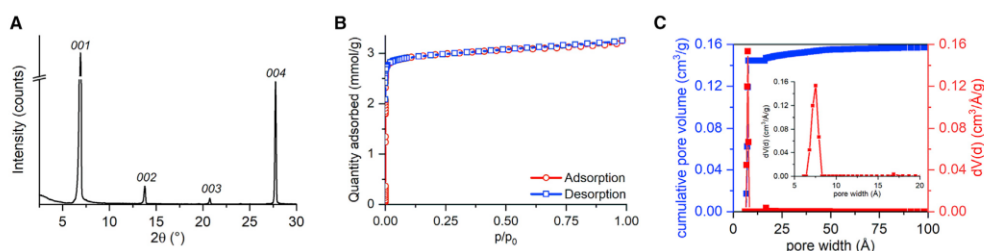


Figure 2. Structural Characterization of MOPS-7

(A) X-ray diffraction pattern of textured MOPS-7 recorded in reflection mode in the range of 2.5° – 30° 2θ .

(B) Argon physisorption isotherm of MOPS-7 measured at 87.3 K.

(C) Calculated cumulative pore volume and pore size distribution of MOPS-7 according to non-local density functional theory. Inset: differential pore volume in the micropore width range ≤ 20 Å.

silicate layers corresponding to the height of the slit pores is defined by the interlayer space, which in turn is fixed by the shortest main axis of the pillar molecule (Figure 1A). The powder X-ray diffraction (PXRD) pattern of MOPS-7 reveals a highly rational $00l$ series with a basal spacing of 12.8 Å (Figure 2A). Subtracting the van der Waals thickness of the silicate layer (9.6 Å), the height of the slit amounted to 3.2 Å, a value very similar to the kinetic diameter of CO_2 , but significantly smaller than that of CH_4 and N_2 . The periodic homogeneity of MOPS-7 was further confirmed by cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) images (Figure S4).

In the plane of the pillars, the void volume between contiguous pillars limits the lateral pore dimensions.^{51–54} The pillar concentration, and thus the average distance, is controlled by the charge density of the silicate layers. In the PXRD patterns, recorded in transmission geometry (Figure S5), in addition to hkl reflections related to the silicate structure, asymmetric hk bands were observed which relate to the 2-dimensional ordering of DAB in the plane of the interlayer (Figures 1B and S5). The bands could be indexed with a supercell of the parent silicate unit cell, indicating that the pillar ordering is commensurate (Figure S5) with the corrugated surface of the silicate structure, as observed previously for other MOPS.^{54,57,58}

^{15}N , ^1H , and ^{13}C solid-state NMR experiments (Figures S6–S8) proved that the structural integrity of DAB was preserved during the pillaring process. The DAB pillar resides as a fully protonated, all-dicationic pillar in the interlayer space, not allowing for carbamate formation. Furthermore, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ rotational-echo double resonance (REDOR) dephasing curves of the ^{13}C NMR resonances under the influence of the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ heteronuclear interaction proves that the DAB pillar is immobile at room temperature (Figure S9). Despite the lack of a covalent linkage between pillar and silicate layers, the hexagonal in-plane pillar ordering is ensured by repulsive forces between all-cationic pillars.

Ar/Ar(l) physisorption experiments showed a type I isotherm without any signs of hysteresis, which is typical for purely microporous materials (Figures 2B and 2C). The shape of the isotherm indicates a uniform pore size distribution with a d_{50} micropore width of 7.3 Å (calculated by non-local density functional theory [NLDFT]; Figure S10). Although the applied NLDFT kernel certainly was not calculated for slit-type hybrid micropores, the derived pore size corresponds well to our PXRD-derived

**Table 2. Specific Surface Area (S_{BET}), Total (V_{total}) and Micropore Volume (V_{micro}), and d_{50} Pore Diameter for MOPS-7 as Derived from Ar/Ar(I) Physisorption Measurement**

	S_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	d_{50} (\AA)
MOPS-7	237	0.160	0.148	7.26

in-plane structural model (Figure 1). Micropores account for 93% of the total pore volume (Table 2). The specific surface area (S_{BET}) was calculated from the argon adsorption isotherm, according to Rouquerol and coworkers,⁵⁹ in a valid relative pressure range of 0.005–0.020. S_{BET} of MOPS-7 was thus determined to be 237 m^2/g . The corresponding calculated Rouquerol et al. and linear Brunauer-Emmett-Teller (BET) plots are shown in Figures S11 and S12.

As expected for a silicate with layers composed of relatively heavy atoms, MOPS-7 does not reach the record BET surface areas of $>6,000 \text{ m}^2/\text{g}$ or the micropore volumes ($>1 \text{ cm}^3/\text{g}$) that have been reported for MOFs.^{47,60} In general, a lower S_{BET} will reflect smaller static CO_2 uptakes. High S_{BET} surface areas, however, do not necessarily imply higher CO_2 selectivities since selectivities are determined at low kinetic uptake capacities.^{61,62} For addressing the separations in applications mentioned above— CO_2 separation from flue gas, (renewable) natural gas, biogas—the ideal sorbent should exhibit large CO_2 adsorption capacities and selectivities at relatively low pressures or even ambient conditions.^{5,29,42} Oschatz and Antonietti⁶² have identified key properties leading to high CO_2 selectivity through statistical data analysis. They found that a high CO_2 uptake at low partial pressures (0.1–0.15 bar) is directly correlated with high CO_2 selectivity. Accordingly, they inferred that high CO_2 selectivity is mainly generated by very small pores of uniform size, which provide additional sweet spots for CO_2 through basicity and high polarizing power.⁶² Since it has been proven that adsorbates/adsorbent interactions dominate in low-pressure applications, for improved selectivity it is clearly more relevant to generate a specific and strong interaction of the pore system with CO_2 rather than striving for ever-higher S_{BET} or adsorption volumes.⁴²

Li et al.⁶³ proposed that 2 positively charged groups (“anchors”) separated from each other by $\sim 6.4\text{--}8.0 \text{ \AA}$ pose an ideal geometry for trapping CO_2 solely by multipole interactions. They also showed that additional electron-withdrawing functionalities surrounding the partially positively charged carbon atom of CO_2 further increases the selectivity for CO_2 , since they act in the same way as the positive anchor groups.

In light of the above findings, the pore size and environment of MOPS-7 appear perfectly tailored to dovetail CO_2 . In MOPS-7 in the plane of the pillars, the quaternary cationic amine groups (anchors) are separated by $\sim 7.3 \text{ \AA}$. Furthermore, the CO_2 trap is tightly sandwiched between negatively charged silicate layers, separated by nearly the van der Waals diameter of carbon ($\sim 3.4 \text{ \AA}$).⁶⁴

Lastly, the slit height of MOPS-7 represents a pore entrance size that is similar to what is found in ultramicropores. This aperture size should therefore allow for molecular sieving since CO_2 should be able to penetrate into the 2-dimensional pore network of MOPS-7, while larger N_2 and CH_4 are excluded.

Single-Gas Sorption Studies

MOPS-7 showed significantly different adsorption behavior for CO_2 as compared to CH_4 or N_2 . While MOPS-7 revealed a fully reversible type I isotherm for CO_2 , CH_4 and N_2 were almost completely excluded (Figures 3A and S13). The uptake capacity

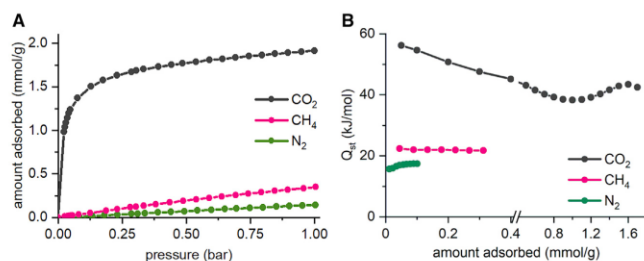


Figure 3. Single-Gas Adsorption Isotherms of MOPS-7 and Isosteric Heats of Adsorption
 (A) CO₂, CH₄, and N₂ single-component adsorption isotherms of MOPS-7 at 298 K and 1 bar.
 (B) Isosteric heat of adsorption (Q_{st}) for CO₂, CH₄, and N₂, calculated from the single-gas isotherms at 273, 298, and 313 K applying the Clausius-Clapeyron equation.
 See also [Figures S13–S16](#) and [Tables S2–S10](#).

for all 3 gases increased with decreasing temperature, while the much larger uptake capacity of CO₂ over CH₄ or N₂ was maintained at different temperatures ([Figures S13–S15](#)). This temperature trend and the completely reversible isotherm behavior indicated that the adsorption process in MOPS-7 relies purely on physisorption. Clearly, the high adsorption capacity of CO₂ as compared to CH₄ or N₂ is not related to carbamate formation. This is a first indication that CO₂ separation with MOPS-7 will not require complex and expensive thermal regeneration steps.

At 298 K and 1 bar, MOPS-7 adsorbs 1.91 mmol/g CO₂ corresponding to ~3 CO₂ molecules adsorbed per 2a superlattice cell, which is in line with the micropore volume determined by argon physisorption. The negligible hysteresis ([Figure S13](#)) indicates no significant kinetic hindrance. The CH₄ and N₂ adsorption capacities at 298 K and 1 bar are, however, more or less negligible at 0.35 and 0.15 mmol/g, respectively ([Table 3](#)).

Fortunately, the steep slopes seen on the adsorption isotherms lead up to remarkably high CO₂ adsorption capacities at partial pressures that are highly relevant for technical gas separations. MOPS-7 reaches 66% (1.26 mmol/g at 298 K) of its adsorption capacity at only 0.05 bar, a partial pressure that is typically encountered in natural gas sweetening. At 0.15 bar, a pressure that is similar to the CO₂ partial pressure in post-combustion flue gas mixtures, 80% (1.54 mmol/g at 298 K) of the pore system is filled. Lastly, at a partial pressure of 0.5 bar, which is relevant for the treatment of biogas, 93% (1.78 mmol/g at 298 K) of the CO₂ adsorption sites in MOPS-7 are filled. The adsorption behavior of MOPS-7 thus resembles that of ultramicroporous HUMs at low partial pressures of CO₂.^{11,44}

Affinity and ease of the regeneration of an adsorbent are reflected in the isosteric heat of adsorption (Q_{st}).⁴⁹ [Figure 3B](#) shows Q_{st} of CO₂ in comparison to CH₄ and N₂ for MOPS-7. Q_{st} was calculated by applying the Clausius-Clapeyron equation (see the [Supplemental Experimental Procedures](#) for calculation details) to the respective equilibrium isotherms recorded at variable temperatures ([Figures S13–S16](#); [Tables S2–S10](#)). Consistent with the steepness of the CO₂ isotherms at near-zero coverage, it is here that the highest Q_{st} for CO₂ (56 kJ/mol) was observed. At medium loading, Q_{st} decreases to the lowest observed value of 38 kJ/mol, while at high loadings, Q_{st} increases again to 43 kJ/mol. The increase of Q_{st} at high loadings can be attributed to intermolecular CO₂-CO₂ interactions, typical for narrow

**Table 3. Single-Gas and Breakthrough Data for MOPS-7**

Single-gas data	
Q_{st} (kJ/mol)	56
CO ₂ uptake at 0.05 bar (mmol/g)	1.26
CO ₂ uptake at 0.15 bar (mmol/g)	1.54
CO ₂ uptake at 0.5 bar (mmol/g)	1.78
CO ₂ uptake at 1 bar (mmol/g)	1.91
CH ₄ uptake at 1 bar (mmol/g)	0.35
N ₂ uptake at 1 bar (mmol/g)	0.15
Breakthrough data	
Breakthrough capacity @ 1% breakthrough	
CO ₂ (N ₂) uptake at 15/85 (mmol/g)	1.27 (0.06)
CO ₂ (CH ₄) uptake at 5/95 (mmol/g)	0.81 (0.09)
CO ₂ (CH ₄) uptake at 50/50 (mmol/g)	1.54 (0.07)
Saturation capacity @ 100% breakthrough	
CO ₂ (N ₂) uptake at 15/85 (mmol/g)	1.32 (NM)
CO ₂ (CH ₄) uptake at 5/95 (mmol/g)	0.85 (0.04)
CO ₂ (CH ₄) uptake at 50/50 (mmol/g)	1.60 (0.22)
Selectivity at 1 bar: CO ₂ /N ₂ : 15/85	NM
Selectivity at 1 bar: CO ₂ /CH ₄ : 5/95	395
Selectivity at 1 bar: CO ₂ /CH ₄ : 50/50	7.25
Regenerability R (%)	
CO ₂ /N ₂ : 15/85	97
CO ₂ /CH ₄ : 5/95	95
CO ₂ /CH ₄ : 50/50	96

NM, not measurable with the resolution of our measurement setup.

pore systems.^{65,66} The Q_{st} values for CO₂ are thus within the optimum operating window for highly efficient, yet reversible, CO₂ separation over the entire CO₂ loading range (i.e., the interactions are sufficiently strong but still readily reversible).^{49,67} To better assess the Q_{st} for CO₂ adsorption in MOPS-7, we can compare them with some known MOFs and HUMs in the following. While Tb-FTZB-MOF and rht-MOF-7 showed remarkably high Q_{st} (58 and 45 kJ/mol, respectively) at low loading, the adsorption sites become filled quickly, leading to a dramatic decrease into a pseudo-plateau (<30 kJ/mol) of Q_{st} at high loading.^{68,69} For the MOF Mg-MOF-74, a "loading stable" Q_{st} of 42 kJ/mol has been reported.^{29,44} Among the HUMs, the SIFSIX-3-M platform has attracted attention for selectively separating CO₂ due to its high Q_{st} ranging from 42 kJ/mol for SIFSIX-3-Fe up to 54 kJ/mol for SIFSIX-3-Cu.⁴⁷⁻⁴⁹ For NbOFFIVE-1-Ni, a Q_{st} of 52 kJ/mol is reported in the literature.⁴⁶ MOPS-7 is therefore competitive with MOFs and HUMs, with the low- and mid-loading Q_{st} being within the range of these materials, while the Q_{st} at near-zero loading outperforms these other known physisorbents.

The high Q_{st} in MOPS-7 is most likely attributable to a synergistic interplay of attractive interactions with its pore chemistry and its optimal pore size. In contrast to CO₂, CH₄ and N₂ maintain very low Q_{st} over the entire adsorption range, with ~22 and 17 kJ/mol (16 kJ/mol at near-zero coverage), respectively (Figure 3B). These low Q_{st} values are in line with kinetic-based molecular sieving. The higher Q_{st} and loadings for CH₄ can be attributed to its much higher polarizability as compared to N₂

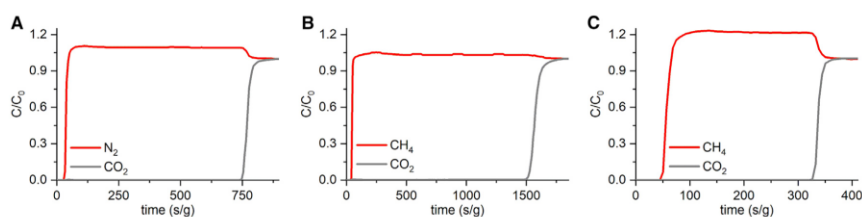


Figure 4. Breakthrough Experiments

Dynamic column breakthrough measurements of binary gas mixtures differing in CO_2 partial pressure to investigate the dynamic CO_2 separation performance of MOPS-7 for industrial relevant large-scale applications under simulated conditions of flue gas (CO_2/N_2 , 15:85) (A), natural gas sweetening (CO_2/CH_4 , 5:95) (B), and biogas treatment (CO_2/CH_4 , 50:50) (C) at a total system flow of 32 mL/min, 1 bar system pressure, and 298 K.

(Table 1). The difference in Q_{st} of a factor of 3–4 is the second indication for a potentially high dynamic selectivity of MOPS-7 for CO_2 over CH_4 and N_2 .

Breakthrough Experiments

Industrially relevant separation efficiency was evaluated by performing breakthrough experiments. This concomitantly considers co-adsorption phenomena, intermolecular interactions, displacements phenomena, and modulations of sorption capacity under dynamic adsorption.⁷⁰

Breakthrough experiments are sensitive to the geometry of adsorber columns, gas velocities or gas flows, detection methods, and dead volumes. Unfortunately, most breakthrough experiments are carried out with self-made devices,^{15–17,47,67,70–76} which somewhat limits comparability.

We applied a commercial instrument recently launched by 3P Instruments, the MixSorb S, to address industrially relevant CO_2 separations. The performance of MOPS-7 was evaluated in dynamic breakthrough experiments at pressures and CO_2 fugacities that mimic 3 industrially encountered processing conditions: specifically, the separation of CO_2 in flue gas (CO_2/N_2 15:85), in biogas (CO_2/CH_4 50:50), and in natural gas sweetening (CO_2/CH_4 , 5:95) at 298 K and 1 bar (Figures 4 and S17–S19; Tables S11–S13 provide the exact feed gas compositions).

A breakthrough experiment is a time-resolved measurement of the effluent concentration of the adsorptives (Figure 4). One of the main evaluation criteria for breakthrough experiments is the breakthrough time of the individual components. All of the breakthrough experiments (Figure 4) showed a spontaneous and very fast breakthrough for N_2 and CH_4 after 28, 37, and 45 s/g for CO_2/N_2 (15:85), CO_2/CH_4 (5:95), and CO_2/CH_4 (50:50) mixtures, respectively. For all of the mixtures, CO_2 eluted significantly later (747, 1,491, and 327 s/g for CO_2/N_2 [15:85], CO_2/CH_4 [5:95], and CO_2/CH_4 [50:50], respectively) providing a very large time lag for the selective separation of CO_2 . During this period, the downstream side virtually consists of pure N_2 or CH_4 . As expected, the breakthrough is faster the higher the CO_2 concentration in the feed gas, since the adsorption sites are filled faster.

Another key quality feature is the saturation capacity (SC).⁷ While MOPS-7 showed high dynamic SCs for CO_2 (Table 3), CH_4 and N_2 showed significantly lower adsorbed amounts (Table 3), as already indicated by static equilibrium isotherms and Q_{st} for the single-gas isotherms. The dynamic behaviors clearly indicate that



MOPS-7 provides high dynamic (kinetic) selectivity for CO₂, which most likely can be attributed to the narrow pore aperture of 3.2 Å in MOPS-7 promoting a kinetic separation effect of the larger CH₄ and N₂.

For all three experiments, the typical “roll-up” of the less adsorbed gas (CH₄ or N₂) was found. By conducting molar flux analysis, we were able to attribute these overshoots mainly to concentration effects due to the lack of CO₂ in the gas outlet, rather than on the replacement effects of preadsorbed CH₄ or N₂, which is again in line with the size sieving of N₂ and CH₄.

Adsorbent Evaluation Criteria

Based on the SC, the adsorption selectivity for MOPS-7 ($\alpha_{\text{CO}_2, \text{CH}_4 \text{ or } \text{N}_2}$) was calculated as the ratio of the SC uptakes to the molar ratio in the feed gas stream. MOPS-7 showed high dynamic selectivities of ~7 and 400 for CO₂/CH₄ 50:50 and 5:95, respectively. For CO₂/N₂, we were not able to calculate selectivity since N₂ uptake has been below the detection limit, suggesting a near-perfect CO₂/N₂ selectivity in MOPS-7 (Table 3).

From an industrial point of view, the SC is actually of lesser interest. An industrial-scale separation process will never wait long enough to achieve saturation (equilibrium) capacity in the adsorber bed. Therefore, breakthrough capacity (BC), defined as adsorption capacity at 1% breakthrough, is a more meaningful benchmark to characterize adsorbent performance.⁷⁷ The BC is only accessible by dynamic methods. The CO₂-BCs of MOPS-7 for flue gas, biogas, and natural gas were 1.27, 1.54, and 0.81 mmol/g, respectively (Table 3).

Moreover, CO₂ breakthrough in all three cases is exceptionally sharp, displaying a very narrow mass transfer zone during dynamic adsorption. This indicates that there is no kinetic hindrance to CO₂ in penetrating the 2-dimensional pore network of MOPS-7, while at the same time, the industrially relevant BC is almost at the level of SC (Table 3).

The separation environments considered here operate at atmospheric pressure. Consequently, vacuum swing adsorption (VSA) is the method of choice for upscaling. For evaluation of VSA conditions, an adequate adsorption selectivity, as discussed earlier, is not sufficient. Instead, the working capacity ΔN_1 and the regenerability R are the decisive performance parameters.^{7,11}

Since the breakthrough curves are available and complete reversibility was observed for MOPS-7, BC was taken as the working capacity to calculate the regenerability. MOPS-7 provides outstandingly high theoretical regenerabilities of 97%, 95%, or 96% for CO₂/N₂ (15:85), CO₂/CH₄ (5:95), and CO₂/CH₄ (50:50) mixtures, respectively (Table 3).

As mentioned above, the non-standardized setups used by various groups in breakthrough experiments severely limit comparability between published results, allowing only for a semiquantitative assessment. Compared to reported systems that typically operate at low volumetric flow rates (≤ 10 mL/min),^{12,44,47,67,75,76} the commercial device applied in this work for breakthrough measurements operates at much higher total flow rates (32 mL/min). Consequently, adsorption sites were filled much faster, and saturation was achieved more quickly. Thus, kinetics play a more prominent role, which is detrimental to BC and SC. Breakthrough performance observed at 32 mL/min therefore reflects a conservative lower limit. For details of the instrumentation and reasoning for the choice of flow rate see the 3P website (<https://www.3p-instruments.com/analyzers/mixsorb-s/>).

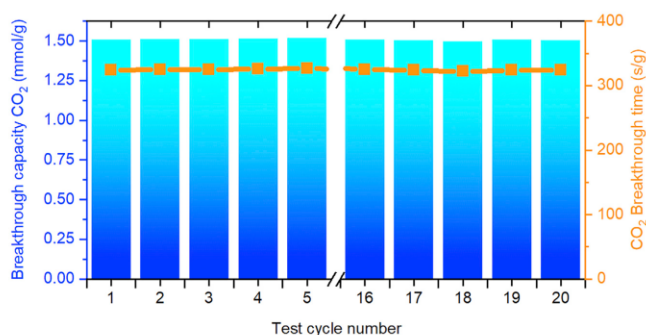


Figure 5. Regenerability Study

CO₂ separation performance of MOPS-7 over 20 consecutive adsorption/desorption cycles under conditions mimicking biogas (CO₂/CH₄, 50:50) at 1 bar and 298 K. The x axis is split to show the first 5 and the last 5 cycles from the experiment.

Regarding performance, the absolute advantage of MOPS-7 is related to the near-rectangular-shaped, baseline-separated breakthrough curves of the individual components, which allow for cost-efficient and easy purification of CO₂. In comparison, the CO₂/CH₄ breakthrough curves of both MIP-202⁷⁵ and PCN-222¹⁶ show a rather short time lag of a few seconds between the mass transfer zones of the individual components, severely limiting the time period in which a pure effluent can be harvested.

For microporous Co-MOF IITKGP-11, high CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ breakthrough times of >60 and 40 min/g, respectively, were reported, although measured at a very low flow rate of 2 mL/min.⁷⁶

Similar to MOPS-7, HUMs, including SIFSIX-14-Cu-I, also showed kinetic hindrance for CH₄ adsorption in mixtures with CO₂, resulting in a breakthrough at 35 min/g, which was measured at a very low flow rate of 1.5 mL/min.⁵⁰ Since lower flow rates are advantageous for breakthrough times, the performance of MOPS-7 (≈ 12 min/g for CO₂/N₂ [15:85] and ≈ 5 min/g for CO₂/CH₄ [50:50] mixtures) measured at up to 20 times higher flow rates may be regarded competitive with these contemporary record materials.

Economically, the absolute advantage of MOPS-7 is the low price and ease of synthesis. MOFs with good CO₂ selectivities suffer from high linker costs. Lv et al.⁷⁵ cite the following US prices: SIFSIX-14-Cu-i (\$774/kg), Cu-BTC (\$121/kg), Mg-MOF-74 (\$2,836/kg), NOTT-300 (\$561,396/kg), Qc-5-Cu-sql-β (\$45,537/kg), [Cd₂L(H₂O)]₂·5H₂O (\$1,975/kg), and ZU-66 (\$386,902/kg). According to our best estimates, natural or synthetic clays such as montmorillonite or laponite cost \$5–\$10/kg, 1,4-diaminobutane dihydrochloride is priced at ~\$550/kg, but MOPS-7 contains only 5.4 wt% of the pillar, resulting in a total price of ~\$40/kg. Clearly, MOPS-7 is a low-budget, top-performing physisorbent.

Regenerability

Cycling stability is the final vital criteria to address for a commercially relevant physisorbent. Therefore, MOPS-7 was subjected to 20 successive adsorption/desorption cycles for a CO₂/CH₄ stream (50:50) at 298 K and atmospheric pressure (Figures 5, S20, and S21 for the underlying breakthrough experiments). No significant drop in dynamic adsorptive capacity was observed for CH₄ (Figure S20 and S21) or for



CO₂ (Figure 5). Furthermore, the CO₂ breakthrough in the 20 cycles was constant, having variations <1.5 s/g, on average (324.85 ± 1.33 s/g).

Most important, the regeneration of MOPS-7 between the adsorption cycles could be achieved simply by flushing with a helium flow (250 mL/min, 298 K, 1 bar). The mild regeneration conditions are related to the appropriately balanced Q_{st} for CO₂, which makes MOPS-7 perfectly suited for VSA processes.

To further test the easy regenerability of MOPS-7, MOPS-7 was regenerated in a proof-of-concept regeneration experiment by temperature swing without helium flow (Figure S22). Adsorption capacity and CO₂ breakthrough time decreased slightly by only 2%, proving ease of regeneration of MOPS-7 in different conditions.

Finally, MOPS-7 is a recyclable and even moisture-stable solid adsorbent. The stability of MOPS-7 was inferred from the PXRD performed after all associated breakthrough tests of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ adsorption and breakthrough runs (including the cycle tests) and after exposing MOPS-7 for several weeks to ambient conditions (Figure S23).

In summary, diammonium-pillared MOPS-7 showed enhanced CO₂ affinity in dynamic process conditions due to its optimum pore features that combine advantageous size and polarity. At the same time, CH₄ and N₂ are excluded by the narrow pore height. This leads to a substantial time lag to breakthrough for the various gases, despite having very similar sizes and physical properties, therefore demonstrating the high selectivity of this physisorbent.

All relevant performance parameters such as selectivity, breakthrough (working) capacity, and regenerability were found to be highly favorable for applying MOPS-7 in VSA separations. While the clay framework is stable up to 800°C, the thermal stability of MOPS-7 is solely limited by the decomposition of the DAB pillar used, which is found to be significantly more stable in the intercalated state as compared to ordinary salts. Finally, as we demonstrated, MOPS-7 is a recyclable and moisture-stable MOPS. The more-than-simple synthesis and the very affordable price foster the technological and economic prospects of MOPS-7.

The highly modular nature of MOPS will allow for optimization of their separation performance in future works.

By varying the diameter of the pillar, the gallery height can be tuned. A subtle balance of charge density of the clay and the size of the pillar will allow for modulation of the pore size in sub-angstrom steps.^{52,53} Both parameters may be varied independently, addressing the pore entrance and the shape selectivity.

The chemical nature of the pillar surface may be altered by substitutions such as perfluorination, which will make the pore walls more hydrophobic. This will allow the optimization of adsorption enthalpies and thus improve selectivity. This clearly is most important for the remaining not-yet-addressed barrier on the way to application: separation of humid gas streams.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

Resource Availability

Lead Contact

Further information and requests for resources should be directed to and will be fulfilled by the Lead Contact, Prof. Dr. Josef Breu (josef.breu@uni-bayreuth.de).



Materials Availability

Na-Hec generated in this study will be made available on request, but we may require a payment and/or a completed Materials Transfer Agreement if there is potential for commercial application.

Data and Code Availability

All of the data associated with the study are included in the article and the [Supplemental Information](#).

Synthesis of MOPS-7

Sodium fluorohectorite with nominal composition $[\text{Na}_{0.5}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}]^{\text{oct}}[\text{Si}_4]^{\text{tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2$ (Na-Hec) and a cation exchange capacity of 118 mEq/100 g were obtained by melt synthesis in a closed molybdenum crucible, according to a previously published procedure.⁵⁶ MOPS-7 was obtained by ion exchange at room temperature of Na-Hec suspended in water with DAB. Typically, 1.02 g Na-Hec was suspended in 4 mL Milli-Q H_2O and a 25% excess of DAB powder (134 mg) was added. The product was thoroughly washed with Milli-Q H_2O .

General

The [Supplemental Experimental Procedures](#) include the experimental details for scanning electron microscopy (SEM), IR spectroscopy, TEM, elemental analysis, TGA, and solid-state NMR spectroscopy.

Powder X-Ray Diffraction

For textured samples ([Figure 2](#)), PXRD patterns were recorded applying an EMPYREAN diffractometer (PANalytical) in Bragg-Brentano geometry operated with nickel-filtered $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ radiation ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) and a PIXcel 1D-Medipix3 detector. Textured samples were prepared by casting suspensions of MOPS-7 onto microscope slides (Menzel Gläser), followed by subsequent drying at 80°C for at least 24 h. The samples were then equilibrated at 43% relative humidity (saturated K_2CO_3 solution) at room temperature before measurement.

For statistically oriented samples ([Figure S5](#)), PXRD patterns were recorded by applying a STOE Stadi P powder diffractometer (transmission geometry, $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ radiation [$\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$]) and a germanium monochromator, MYTHEN 1K detector). Before measurement, the sample was dried in vacuum at 80°C for at least 48 h and then sealed in a capillary (Hilgenberg, inner diameter 0.5 mm)

All of the X-ray patterns were analyzed using the Highscore Plus software provided by PANalytical.

Argon Physisorption Measurements

Argon physisorption isotherms were recorded using a Quantachrome Autosorb 1 at Ar(l) temperature (87.35 K). The Autosorb 1 was equipped with the CryoSync cryostat (Quantachrome). The samples were dried for 24 h at 80°C in high vacuum before measuring. The data were analyzed using the ASiQwin software package (version 5.2). Pore sizes and volumes were derived using NLDFT based on spherical/cylindrical pore models for zeolite/silica materials ([Figure S10](#)).

Single-Gas Sorption Isotherms

CO_2 , CH_4 , and N_2 adsorption isotherms were measured on a Quantachrome Nova surface analyzer at 273, 298, and 313 K, respectively. The data were analyzed using the ASiQwin software package (version 5.2).

Breakthrough Measurements

Breakthrough experiments were carried out with a mixSorb S (3P Instruments). The gas phase at the adsorber column outlet was analyzed by an online mass selective detector. The mass spectrometer used was an Omnistar GSD 320 from Pfeiffer Vacuum. All of the data were analyzed with a combination of the mixSorb Manager software package and the QUADERA software package (Pfeiffer Vacuum).

A typical experimental procedure consisted of the following steps: MOPS-7 (dry weight: 667 mg) was loaded in a micro column (filling height ~5 cm). Before analysis, the filled column was regenerated at 353 K for 6 h by flushing with 50 mL min⁻¹ helium. After regeneration, the adsorber column was equilibrated at measurement temperature applying a circulating bath (PolyScience).

Measurements began by dosing the desired gas mixture into the system, and the gas composition at the outlet of the adsorber column was recorded over time. Helium was used as internal standard and carrier gas to dilute the CO₂/CH₄ or CO₂/N₂ mixtures. Helium was considered non-absorbable in all of the experiments. In addition, the dilution with helium makes displacement and rollover phenomena observable. The measurements were finished after reaching steady state. Between each breakthrough experiment, the samples were flushed at the temperature of measurement with helium until adsorbed gases could no longer be eluted. Breakthrough curves were corrected by subtracting the corresponding dead times. The dead times were determined by integrating a measured breakthrough experiment on an inert fixed bed (glass beads with a diameter of 2 mm; Merck) under the same conditions applied during the experiment. All of the experiments were carried out with a system pressure of 1 bar. Details of the derivation of uptake capacities and gas compositions and flow rates (Tables S11–S13) are provided in the [Supplemental Experimental Procedures](#).

SUPPLEMENTAL INFORMATION

Supplemental Information can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100210>.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the financial support of this work by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 840). We thank Marco Schwarzmann for preparing and measuring the TEM cross-sectional images and performing the TGA experiments and Lena Geiling for taking the SEM images. We thank Beate Bojer for carrying out the NMR experiments. We appreciate the support of the Keylab for Optical and Electron Microscopy of the Bavarian Polymer Institute (BPI). We also thank Daniel Wagner for the graphical abstract and Renee Timmins for English proofreading.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

Conceptualization, M.R. and J.B.; Methodology, M.R.; Investigation, M.R. and R.S.; Writing – Original Draft, M.R.; Writing – Review & Editing, M.R., J.S., and J.B.; Visualization, M.R.

DECLARATION OF INTERESTS

The authors declare no competing interests.

Received: June 17, 2020

Revised: July 27, 2020

Accepted: August 27, 2020

Published: September 16, 2020



REFERENCES

- Sholl, D.S., and Lively, R.P. (2016). Seven chemical separations to change the world. *Nature* 532, 435–437.
- Hepburn, C., Adlen, E., Beddington, J., Carter, E.A., Fuss, S., Mac Dowell, N., Minx, J.C., Smith, P., and Williams, C.K. (2019). The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal. *Nature* 575, 87–97.
- Keith, D.W. (2009). Why capture CO₂ from the atmosphere? *Science* 325, 1654–1655.
- Liang, W., Bhatt, P.M., Shkurenko, A., Adil, K., Mouchaham, G., Aggarwal, H., Mallick, A., Jamal, A., Belmabkhout, Y., and Eddaoudi, M. (2019). A Tailor-Made Interpenetrated MOF with Exceptional Carbon-Capture Performance from Flue Gas. *Chem* 5, 950–963.
- Liang, L., Liu, C., Jiang, F., Chen, Q., Zhang, L., Xue, H., Jiang, H.L., Qian, J., Yuan, D., and Hong, M. (2017). Carbon dioxide capture and conversion by an acid-base resistant metal-organic framework. *Nat. Commun.* 8, 1233.
- Haszeldine, R.S. (2009). Carbon capture and storage: how green can black be? *Science* 325, 1647–1652.
- Bae, Y.S., and Snurr, R.Q. (2011). Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 50, 11586–11596.
- Ünveren, E.E., Monkul, B.Ö., Sarıođlan, Ş., Karademir, N., and Alper, E. (2017). Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: a review. *Petroleum* 3, 37–50.
- Hamon, L., Jolimaître, E., and Pirngruber, G.D. (2010). CO₂ and CH₄ Separation by Adsorption Using Cu-BTC Metal-Organic Framework. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 7497–7503.
- He, Y., Zhou, W., Qian, G., and Chen, B. (2014). Methane storage in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 43, 5657–5678.
- Khraishah, M., Mukherjee, S., Kumar, A., Al Mornani, F., Walker, G., and Zaworotko, M.J. (2020). An overview on trace CO₂ removal by advanced physisorbent materials. *J. Environ. Manage.* 255, 109874.
- Mohideen, M.I.H., Pillai, R.S., Adil, K., Bhatt, P.M., Belmabkhout, Y., Shkurenko, A., Maurin, G., and Eddaoudi, M. (2017). A Fine-Tuned MOF for Gas and Vapor Separation: A Multipurpose Adsorbent for Acid Gas Removal, Dehydration, and BTX Sieving. *Chem* 3, 822–833.
- Duan, J., Higuchi, M., Horike, S., Foo, M.L., Rao, K.P., Inubushi, Y., Fukushima, T., and Kitagawa, S. (2013). High CO₂/CH₄ and C₂ Hydrocarbons/CH₄ Selectivity in a Chemically Robust Porous Coordination Polymer. *Adv. Funct. Mater.* 23, 3525–3530.
- Falbo, F., Brunetti, A., Barbieri, G., Drioli, E., and Tasselli, F. (2016). CO₂/CH₄ separation by means of Matrimid hollow fibre membranes. *Appl. Petrochem. Res.* 6, 439–450.
- Liang, W., Liu, Z., Peng, J., Zhou, X., Wang, X., and Li, Z. (2018). Enhanced CO₂ Adsorption and CO₂/N₂/CH₄ Selectivity of Novel Carbon Composites CPDA@A-Cs. *Energy Fuels* 33, 493–502.
- Lu, D., Shi, R., Chen, Y., Chen, Y., Wu, H., Zhou, X., Xi, H., Li, Z., and Xia, Q. (2018). Selective Adsorptive Separation of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ by a Water Resistant Zirconium–Porphyrin Metal–Organic Framework. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 12215–12224.
- Gladysiak, A., Deeg, K.S., Dovgaliuk, I., Chidambaram, A., Ordiz, K., Boyd, P.G., Moosavi, S.M., Ongari, D., Navarro, J.A.R., Smit, B., and Stylianou, K.C. (2018). Biporous Metal–Organic Framework with Tunable CO₂/CH₄ Separation Performance Facilitated by Intrinsic Flexibility. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 36144–36156.
- Yuan, B., Wang, J., Chen, Y., Wu, X., Luo, H., and Deng, S. (2016). Unprecedented performance of N-doped activated hydrothermal carbon towards C₂H₂/CH₄, CO₂/CH₄, and CO₂/H₂ separation. *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 4, 2263–2276.
- Walker, S.B., Sun, D., Kidon, D., Siddiqui, A., Kuner, A., Fowler, M., and Simakov, D.S.A. (2018). Upgrading biogas produced at dairy farms into renewable natural gas by methanation. *Int. J. Energy Res.* 42, 1714–1728.
- Montanari, T., Finocchio, E., Salvatore, E., Garuti, G., Giordano, A., Pitarino, C., and Busca, G. (2011). CO₂ separation and landfill biogas upgrading: A comparison of 4A and 13X zeolite adsorbents. *Energy* 36, 314–319.
- Hrycak, B., Czynkowski, D., Jasiński, M., Dors, M., and Mizeraczyk, J. (2019). Hydrogen Production via Synthetic Biogas Reforming in Atmospheric-Pressure Microwave (915 MHz) Plasma at High Gas-Flow Output. *Plasma Chem. Plasma Process.* 39, 695–711.
- Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R., and Kolb, T. (2016). Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renew. Energy* 85, 1371–1390.
- Safari, A., Das, N., Langhelle, O., Roy, J., and Assadi, M. (2019). Natural gas: A transition fuel for sustainable energy system transformation? *Energy Sci. Eng.* 7, 1075–1094.
- Kritzinger, N., Ravikumar, R., Singhal, S., Johnson, K., and Singh, K. (2019). Blue hydrogen production: a case study to quantify the reduction in CO₂ emission in a steam methane reformer based hydrogen plant. *APPEA J.* 59, 619–623.
- Schoedel, A., Ji, Z., and Yaghi, O.M. (2016). The role of metal–organic frameworks in a carbon-neutral energy cycle. *Nat. Energy* 1, 16034.
- Chen, Z., Li, P., Anderson, R., Wang, X., Zhang, X., Robison, L., Redfern, L.R., Moribe, S., Islamoglu, T., Gómez-Gualdrón, D.A., et al. (2020). Balancing volumetric and gravimetric uptake in highly porous materials for clean energy. *Science* 368, 297–303.
- Rochelle, G.T. (2009). Amine scrubbing for CO₂ capture. *Science* 325, 1652–1654.
- Bae, T.-H., Hudson, M.R., Mason, J.A., Queen, W.L., Dutton, J.J., Sumida, K., Micklash, K.J., Kaye, S.S., Brown, C.M., and Long, J.R. (2013). Evaluation of cation-exchanged zeolite adsorbents for post-combustion carbon dioxide capture. *Energy Environ. Sci.* 6, 128–138.
- Xiang, S., He, Y., Zhang, Z., Wu, H., Zhou, W., Krishna, R., and Chen, B. (2012). Microporous metal-organic framework with potential for carbon dioxide capture at ambient conditions. *Nat. Commun.* 3, 954.
- Jahandar Lashaki, M., Khavi, S., and Sayari, A. (2019). Stability of amine-functionalized CO₂ adsorbents: a multifaceted puzzle. *Chem. Soc. Rev.* 48, 3320–3405.
- Lin, Y., Kong, C., and Chen, L. (2016). Amine-functionalized metal–organic frameworks: structure, synthesis and applications. *RSC Advances* 6, 32598–32614.
- Forse, A.C., Milner, P.J., Lee, J.H., Redfean, H.N., Oktawiec, J., Siegelman, R.L., Martell, J.D., Dinakar, B., Porter-Zasada, L.B., Gonzalez, M.I., et al. (2018). Elucidating CO₂ Chemisorption in Diamine-Appended Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 140, 18016–18031.
- Lin, L.C., Berger, A.H., Martin, R.L., Kim, J., Swisher, J.A., Jariwala, K., Rycroft, C.H., Bhowm, A.S., Deem, M.W., Haranczyk, M., and Smit, B. (2012). In silico screening of carbon-capture materials. *Nat. Mater.* 11, 633–641.
- Choi, S., Drese, J.H., and Jones, C.W. (2009). Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem* 2, 796–854.
- McDonald, T.M., Mason, J.A., Kong, X., Bloch, E.D., Gygi, D., Dani, A., Crocella, V., Giordanino, F., Odoh, S.O., Drisdell, W.S., et al. (2015). Cooperative insertion of CO₂ in diamine-appended metal-organic frameworks. *Nature* 519, 303–308.
- Siegelman, R.L., McDonald, T.M., Gonzalez, M.I., Martell, J.D., Milner, P.J., Mason, J.A., Berger, A.H., Bhowm, A.S., and Long, J.R. (2017). Controlling Cooperative CO₂ Adsorption in Diamine-Appended Mg₂(dobpdc) Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 10526–10538.
- Milner, P.J., Siegelman, R.L., Forse, A.C., Gonzalez, M.I., Runčevski, T., Martell, J.D., Reimer, J.A., and Long, J.R. (2017). A Diaminopropane-Appended Metal-Organic Framework Enabling Efficient CO₂ Capture from Coal Flue Gas via a Mixed Adsorption Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 13541–13553.
- Flaig, R.W., Osborn Popp, T.M., Fracaroli, A.M., Kapustin, E.A., Kalmutzki, M.J., Altamimi, R.M., Fathieh, F., Reimer, J.A., and Yaghi, O.M. (2017). The Chemistry of CO₂ Capture in an Amine-Functionalized Metal-Organic Framework under Dry and Humid Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 12125–12128.
- Couck, S., Denayer, J.F.M., Baron, G.V., Rémy, T., Gascon, J., and Kapteijn, F. (2009). An amine-functionalized MIL-53 metal-organic framework with large separation power for CO₂ and CH₄. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6326–6327.
- Sumida, K., Rogow, D.L., Mason, J.A., McDonald, T.M., Bloch, E.D., Herm, Z.R., Bae, T.H., and Long, J.R. (2012). Carbon dioxide

- capture in metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* 112, 724–781.
41. Rallapalli, P., Prasanth, K.P., Patil, D., Somani, R.S., Jasra, R.V., and Bajaj, H.C. (2010). Sorption studies of CO₂, CH₄, N₂, CO, O₂ and Ar on nanoporous aluminum terephthalate. *J. Porous Mater.* 18, 205–210.
 42. Zhao, Y., Liu, X., and Han, Y. (2015). Microporous carbonaceous adsorbents for CO₂ separation via selective adsorption. *RSC Advances* 5, 30310–30330.
 43. Mukherjee, S., Sikdar, N., O’Nolan, D., Franz, D.M., Gascon, V., Kumar, A., Kumar, N., Scott, H.S., Madden, D.G., Kruger, P.E., et al. (2019). Trace CO₂ capture by an ultramicroporous physisorbent with low water affinity. *Sci. Adv.* 5, eaax9171.
 44. Madden, D.G., O’Nolan, D., Chen, K.J., Hua, C., Kumar, A., Pham, T., Forrest, K.A., Space, B., Perry, J.J., Khraisheh, M., and Zaworotko, M.J. (2019). Highly selective CO₂ removal for one-step liquefied natural gas processing by physisorbents. *Chem. Commun. (Camb.)* 55, 3219–3222.
 45. Kumar, A., Madden, D.G., Lusi, M., Chen, K.J., Daniels, E.A., Curtin, T., Perry, J.J., 4th, and Zaworotko, M.J. (2015). Direct Air Capture of CO₂ by Physisorbent Materials. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 54, 14372–14377.
 46. Kumar, A., Hua, C., Madden, D.G., O’Nolan, D., Chen, K.J., Keane, L.J., Perry, J.J., and Zaworotko, M.J. (2017). Hybrid ultramicroporous materials (HUMs) with enhanced stability and trace carbon capture performance. *Chem. Commun. (Camb.)* 53, 5946–5949.
 47. Nugent, P., Belmabkhout, Y., Burd, S.D., Cairns, A.J., Luebke, R., Forrest, K., Pham, T., Ma, S., Space, B., Wojtas, L., et al. (2013). Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO₂ separation. *Nature* 495, 80–84.
 48. Forrest, K.A., Pham, T., Elsaidi, S.K., Mohamed, M.H., Thallapally, P.K., Zaworotko, M.J., and Space, B. (2019). Investigating CO₂ Sorption in SIFSIX-3-M (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) through Computational Studies. *Cryst. Growth Des.* 19, 3732–3743.
 49. Belmabkhout, Y., Guillerm, V., and Eddaoudi, M. (2016). Low concentration CO₂ capture using physical adsorbents: are metal-organic frameworks becoming the new benchmark materials? *Chem. Eng. J.* 296, 386–397.
 50. Jiang, M., Li, B., Cui, X., Yang, Q., Bao, Z., Yang, Y., Wu, H., Zhou, W., Chen, B., and Xing, H. (2018). Controlling Pore Shape and Size of Interpenetrated Anion-Pillared Ultramicroporous Materials Enables Molecular Sieving of CO₂ Combined with Ultrahigh Uptake Capacity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 16628–16635.
 51. Rieß, M., Senker, J., Schobert, R., and Breu, J. (2019). Microporous Organically Pillared Layered Silicates (MOPS): A Versatile Class of Functional Porous Materials. *Chemistry* 25, 2103–2111.
 52. Herling, M.M., Lacher, U., Rieß, M., Seibt, S., Schwedes, M., Kalo, H., Schobert, R., and Breu, J. (2017). Sub-micron pore size tailoring for efficient chiral discrimination. *Chem. Commun. (Camb.)* 53, 1072–1075.
 53. Bärwinkel, K., Herling, M.M., Rieß, M., Sato, H., Li, L., Avadhut, Y.S., Kennitzer, T.W., Kalo, H., Senker, J., Matsuda, R., et al. (2017). Constant Volume Gate-Opening by Freezing Rotational Dynamics in Microporous Organically Pillared Layered Silicates. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 904–909.
 54. Herling, M.M., Rieß, M., Sato, H., Li, L., Martin, T., Kalo, H., Matsuda, R., Kitagawa, S., and Breu, J. (2018). Purely Physisorption-Based CO₂-Selective Gate-Opening in Microporous Organically Pillared Layered Silicates. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 57, 564–568.
 55. Stöter, M., Kunz, D.A., Schmidt, M., Hirsemann, D., Kalo, H., Putz, B., Senker, J., and Breu, J. (2013). Nanoplatelets of sodium hectorite showing aspect ratios of ≈20,000 and superior purity. *Langmuir* 29, 1280–1285.
 56. Breu, J., Seidl, W., Stoll, A.J., Lange, K.G., and Probst, T.U. (2001). Charge homogeneity in synthetic fluorohectorite. *Chem. Mater.* 13, 4213–4220.
 57. Stöcker, M., Seyfarth, L., Hirsemann, D., Senker, J., and Breu, J. (2010). Microporous PILCs - synthesis, pillaring mechanism and selective cation exchange. *Appl. Clay Sci.* 48, 146–153.
 58. Breu, J., Stoll, A., Lange, K.G., and Probst, T. (2001). Two-dimensional diffraction from enantiopure and racemic monolayers of [Ru(bpy)₃]²⁺ intercalated into synthetic fluorohectorite. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 1232–1235.
 59. Rouquerol, J., Llewellyn, P., and Rouquerol, F. (2007). Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Stud. Surf. Sci. Catal.* 160, 49–56.
 60. Li, B., Wang, H., and Chen, B. (2014). Microporous metal-organic frameworks for gas separation. *Chem. Asian J.* 9, 1474–1498.
 61. Hu, Z., Wang, Y., Shah, B.B., and Zhao, D. (2019). CO₂ Capture in Metal-Organic Framework Adsorbents: An Engineering Perspective. *Adv. Sustain. Syst.* 3, 1800080.
 62. Oschatz, M., and Antonietti, M. (2018). A search for selectivity to enable CO₂ capture with porous adsorbents. *Energy Environ. Sci.* 11, 57–70.
 63. Li, J.R., Yu, J., Lu, W., Sun, L.B., Sculley, J., Balbuena, P.B., and Zhou, H.C. (2013). Porous materials with pre-designed single-molecule traps for CO₂ selective adsorption. *Nat. Commun.* 4, 1538.
 64. Batsanov, S.S. (2001). Van der Waals Radii of Elements. *Inorg. Mater.* 37, 871–885.
 65. Wang, H.-H., Shi, W.-J., Hou, L., Li, G.-P., Zhu, Z., and Wang, Y.-Y. (2015). A Cationic MOF with High Uptake and Selectivity for CO₂ due to Multiple CO₂-Phylic Sites. *Chemistry* 21, 16525–16531.
 66. Liu, X.-T., Jia, Y.-Y., Zhang, Y.-H., Ren, G.-J., Feng, R., Zhang, S.-Y., Zaworotko, M.J., and Bu, X.-H. (2016). A new Co(II) metal-organic framework with enhanced CO₂ adsorption and separation performance. *Inorg. Chem. Front.* 3, 1510–1515.
 67. Shekhah, O., Belmabkhout, Y., Chen, Z., Guillerm, V., Cairns, A., Adil, K., and Eddaoudi, M. (2014). Made-to-order metal-organic frameworks for trace carbon dioxide removal and air capture. *Nat. Commun.* 5, 4228.
 68. Xue, D.-X., Cairns, A.J., Belmabkhout, Y., Wojtas, L., Liu, Y., Alkordi, M.H., and Eddaoudi, M. (2013). Tunable rare-earth fcu-MOFs: a platform for systematic enhancement of CO₂ adsorption energetics and uptake. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 7660–7667.
 69. Luebke, R., Eubank, J.F., Cairns, A.J., Belmabkhout, Y., Wojtas, L., and Eddaoudi, M. (2012). The unique rht-MOF platform, ideal for pinpointing the functionalization and CO₂ adsorption relationship. *Chem. Commun. (Camb.)* 48, 1455–1457.
 70. Britt, D., Furukawa, H., Wang, B., Glover, T.G., and Yaghi, O.M. (2009). Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 106, 20637–20640.
 71. Noro, S., Mizutani, J., Hijikata, Y., Matsuda, R., Sato, H., Kitagawa, S., Sugimoto, K., Inubushi, Y., Kubo, K., and Nakamura, T. (2015). Porous coordination polymers with ubiquitous and biocompatible metals and a neutral bridging ligand. *Nat. Commun.* 6, 5851.
 72. Kim, A.-R., Yoon, T.-U., Kim, S.-I., Cho, K., Han, S.-S., and Bae, Y.-S. (2018). Creating high CO/CO₂ selectivity and large CO working capacity through facile loading of Cu(I) species into an iron-based mesoporous metal-organic framework. *Chem. Eng. J.* 348, 135–142.
 73. Elsaidi, S.K., Mohamed, M.H., Schaefer, H.T., Kumar, A., Lusi, M., Pham, T., Forrest, K.A., Space, B., Xu, W., Halder, G.J., et al. (2015). Hydrophobic pillared square grids for selective removal of CO₂ from simulated flue gas. *Chem. Commun. (Camb.)* 51, 15530–15533.
 74. Je, S.H., Buyukcakir, O., Kim, D., and Coskun, A. (2016). Direct Utilization of Elemental Sulfur in the Synthesis of Microporous Polymers for Natural Gas Sweetening. *Chem* 1, 482–493.
 75. Lv, D., Chen, J., Yang, K., Wu, H., Chen, Y., Duan, C., Wu, Y., Xiao, J., Xi, H., Li, Z., et al. (2019). Ultrahigh CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ adsorption selectivities on a cost-effectively L-aspartic acid based metal-organic framework. *Chem. Eng. J.* 375, 122074.
 76. Pal, A., Chand, S., Madden, D.G., Franz, D., Ritter, L., Johnson, A., Space, B., Curtin, T., and Das, M.C. (2019). A Microporous Co-MOF for Highly Selective CO₂ Sorption in High Loadings Involving Aryl C-H...O=C=O Interactions: Combined Simulation and Breakthrough Studies. *Inorg. Chem.* 58, 11553–11560.
 77. Evans, A.D., Cummings, M.S., Luebke, R., Brown, M.S., Favero, S., Atfield, M.P., Siperstein, F., Fairen-Jimenez, D., Hellgardt, K., Purves, R., et al. (2019). Screening Metal-Organic Frameworks for Dynamic CO/N₂ Separation Using Complementary Adsorption Measurement Techniques. *Ind. Eng. Chem. Res.* 58, 18336–18344.

7.4.2 Supplemental Information

Cell Reports Physical Science, Volume 1

Supplemental Information

**Diammonium-Pillared MOPS
with Dynamic CO₂ Selectivity**

Martin Rieß, Renée Siegel, Jürgen Senker, and Josef Breu



SEM-EDX analysis

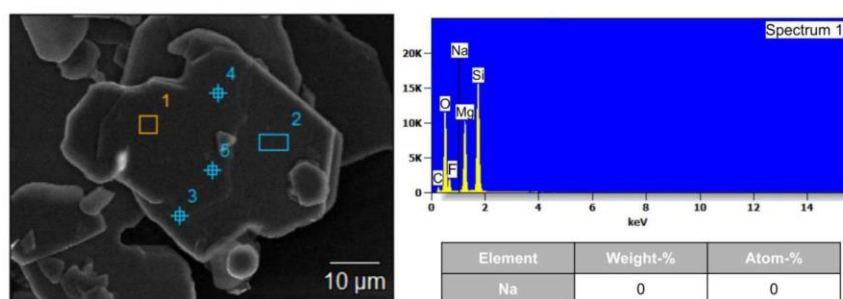


Figure S1. SEM image and corresponding EDX analysis of MOPS-7

Left: Representative SEM image of MOPS-7 with Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis of MOPS-7. Five different spots on the particle were chosen for the EDX analysis. Right: Representative EDX spectrum corresponding to spot 1 of the left image. It is clearly demonstrated that there are no residual Na^+ ions, originating from the melt synthesis of the silicate, residing in the particle indicating a complete ion exchange with 1,4-diammoniumbutane in MOPS-7.

Infrared Spectroscopy

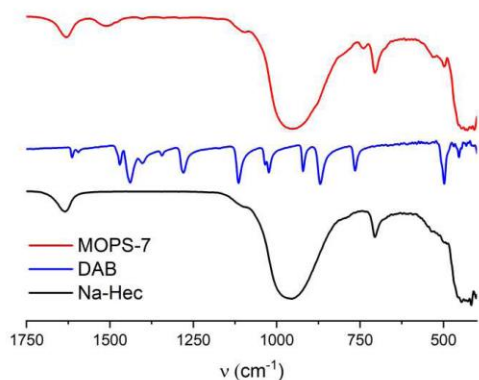


Figure S2. Infrared spectra

Infrared spectra before of 1,4-diaminobutane dihydrochloride (DAB), MOPS-7 and Na-Hec proving preservation of integrity of pillars upon intercalation.



Thermogravimetric Analysis

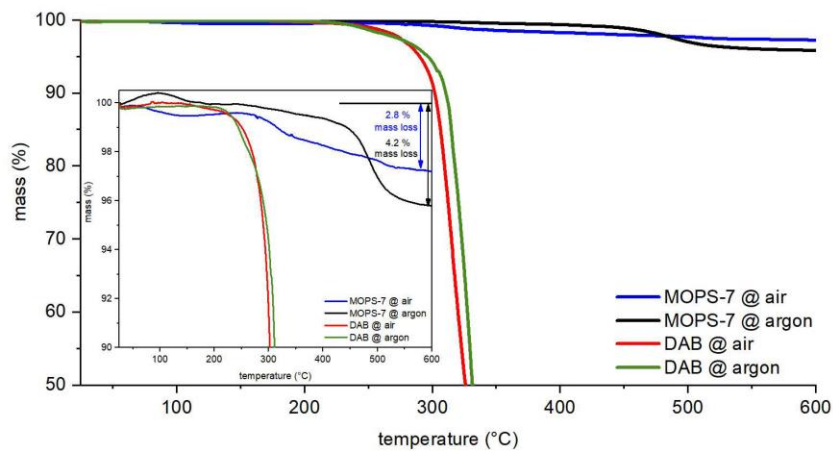


Figure S3. TGA data measured under air and under argon for MOPS-7 as well for the pure DAB pillar. It is clearly observable that the decomposition for MOPS-7 starts in an oxidative as well in a non-oxidative environment well-above 200°C.

Cross section TEM analysis

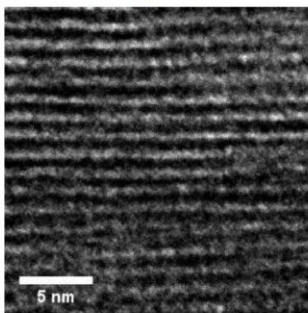


Figure S4. Cross section TEM image of MOPS-7

The basal spacing of MOPS-7 amounts to be 12.82 ± 0.04 Å, as analyzed per grey scale analysis. For the calculation of the basal spacing, 20 successive layers were measured in three different spots of the TEM image of MOPS-7 using ImageJ. This received value is in good agreement with the basal spacing measured by X-ray spectroscopy (12.8 Å).

Powder X-ray Diffraction – Transmission Geometry

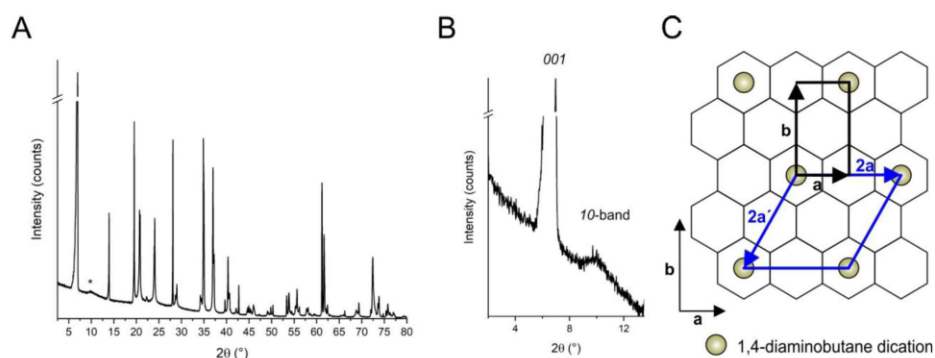


Figure S5. X-ray diffraction pattern of dry MOPS-7 measured in transmission geometry and corresponding pillar superstructure

(A) X-ray diffraction pattern of dry MOPS-7. The asterisk (*) tags the 10-band originating from the two-dimensional long range order of the intercalated dicationic 1,4-diammoniumbutane pillar.

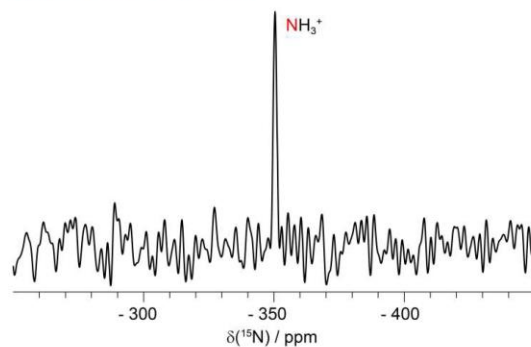
(B) Enlarged section of the 10-band of the superlattice of the pillars.

(C) Scheme of the unit cell of the parent fluorohectorite (black) and scheme of the $2a \times 2a'$ supercell of the dicationic 1,4-diammoniumbutane pillar (blue). A line resembles schematically a Si-O-Si bond of the tetrahedral basis layer seen from top. The two-dimensional superlattice of the pillar could be indexed with a hexagonal cell with $2a = 2a' = 10.42$ Å.

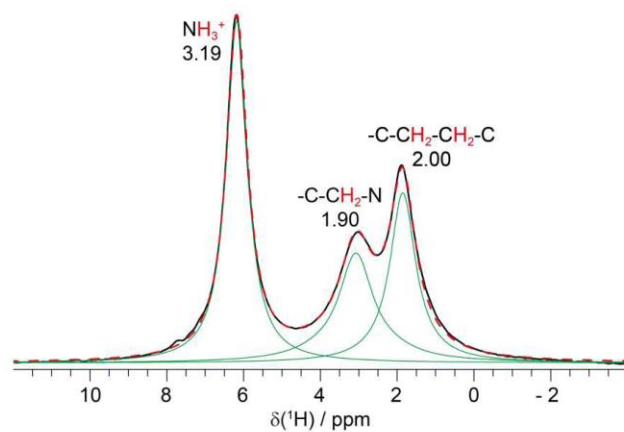
Given unit cell parameters of the fluorohectorite ($a = 5.25$ Å, $b = 9.08$ Å) and a layer charge of 0.96 per unit cell, a charge density of 49.66 Å²/+ can be calculated.¹

The charge density of the hexagonal basal plane of the pillar unit cell can be calculated to 48.87 Å²/+, which is in very good agreement with the parent fluorohectorite cell.

Solid-State NMR spectroscopy

**Figure S6. ^{15}N CP MAS spectrum of MOPS-7**

The ^{15}N NMR spectrum shows one sharp resonance at -350.5 ppm, typical for NH_3^+ . (Reference values: aliphatic $\text{NH}_3^+ \approx -349.0$ ppm; aliphatic $\text{NH}_2 \approx -359.5$ ppm).

**Figure S7. ^1H single-pulse MAS NMR spectrum and deconvolution of MOPS-7**

Experimental ^1H single-pulse MAS NMR spectrum of MOPS-7 (black) along with the deconvolution for each resonances (green) and their sum (red dashed line). Signals at 6.2, 3.0 and 1.9 ppm, including the intensity ratios of $\approx 3:2:2$, are typical for $[(\text{NH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8]^{2+}$. The assignment and relative integrals are displayed on the top of each peak.

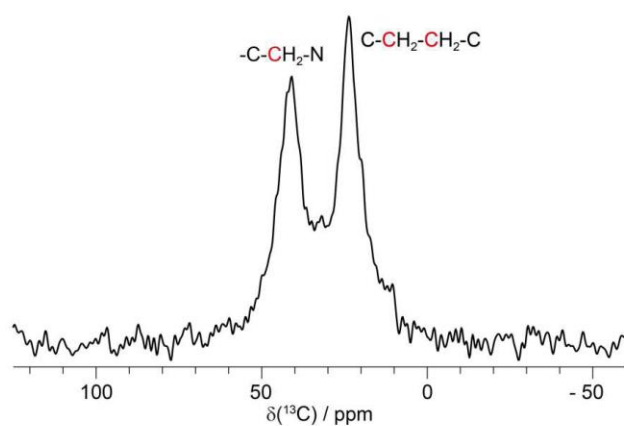


Figure S8. ^{13}C CP MAS spectra of MOPS-7

^{13}C CP MAS spectrum of MOPS-7 at RT with assignment on top of each peak. The two resonances at 41.4 and 23.4 ppm are assigned to $[(\text{NH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8]^{2+}$.

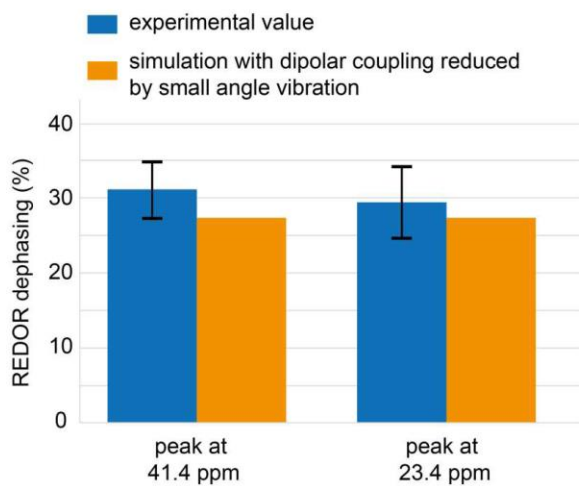


Figure S9. Experimental and simulated $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ REDOR dephasing for the two CH_2 units

The $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ REDOR dephasing of the two ^{13}C NMR resonances at 41.4 and 23.4 ppm under the influence of the ^{13}C - ^1H heteronuclear interaction proves that $[(\text{NH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8]^{2+}$ dications are immobile at RT.



Argon physisorption

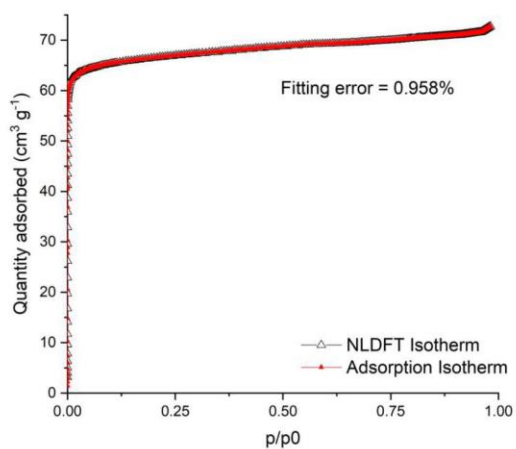


Figure S10. Comparison of the Argon adsorption isotherm of MOPS-7 with the calculated NLDFT isotherm

Argon isotherm of MOPS-7 used for NLDFT modelling and calculation of the pore size distribution. The NLDFT isotherm was calculated using the Ar@87K zeolites/silicas (spher./cylindr. pores, NLDFT ads.) model in the software ASiQWin Version 5.2 provided by Quantachrome Instruments.

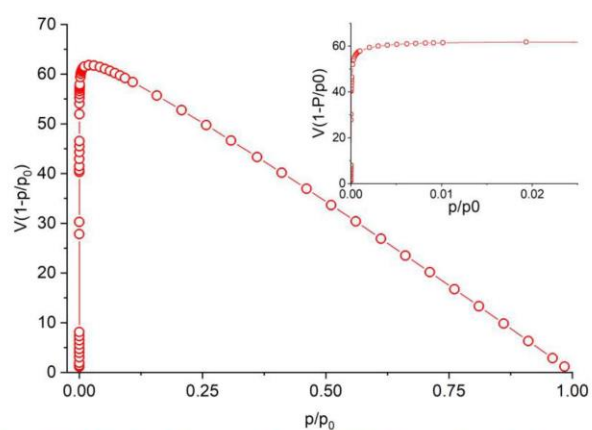


Figure S11. Calculated Rouquerol plots of MOPS-7. Inset: Expanded region up to $p/p_0 = 0.025$

As outlined by Rouquerol and coworkers² we calculated the BET surface area by only using the relative pressure range where the term $V(1-p/p_0)$ is continuously increasing with p/p_0 . Following this, we chose the relative pressure range of 0.005 – 0.02 to calculate the BET surface area of MOPS-7.

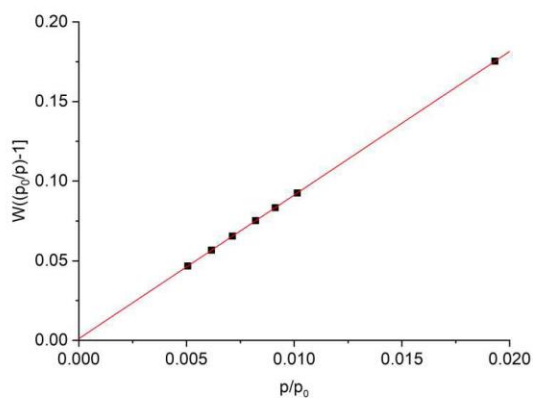


Figure S12. Linear BET plot of MOPS-7

The linear BET plots of MOPS-7 were obtained from the corresponding Argon physisorption adsorption branch, measured at 87.35 K. The relative pressure ranges were determined from the corresponding Rouquerol plots (see Figure S11).



Pure component CO₂, CH₄ and N₂ physisorption isotherms

CO₂ sorption

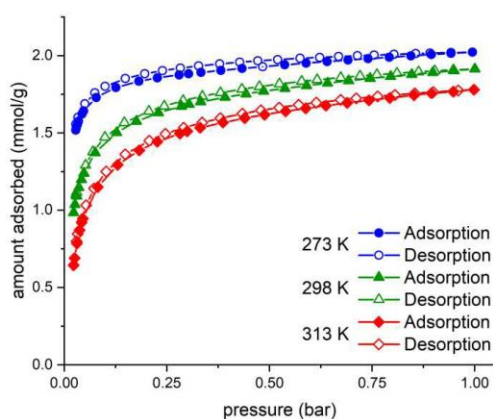


Figure S13. Absolute adsorption isotherms for CO₂ on MOPS-7 at different temperatures @STP

CH₄ sorption

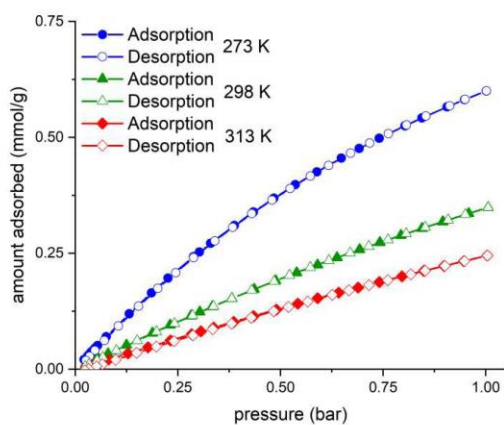


Figure S14. Absolute adsorption isotherms for CH₄ on MOPS-7 at different temperatures @STP

N₂ sorption

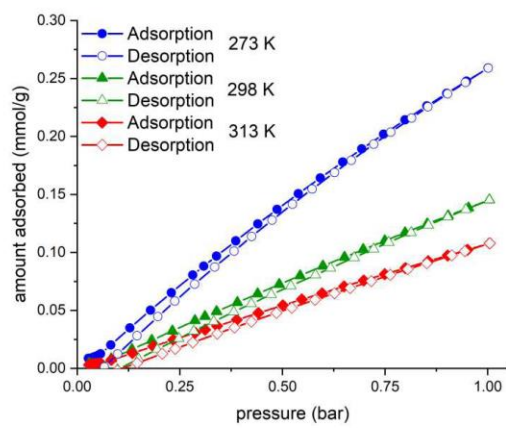


Figure S15. Absolute adsorption isotherms for N₂ on MOPS-7 at different temperatures @STP



Fits of the pure component isotherms

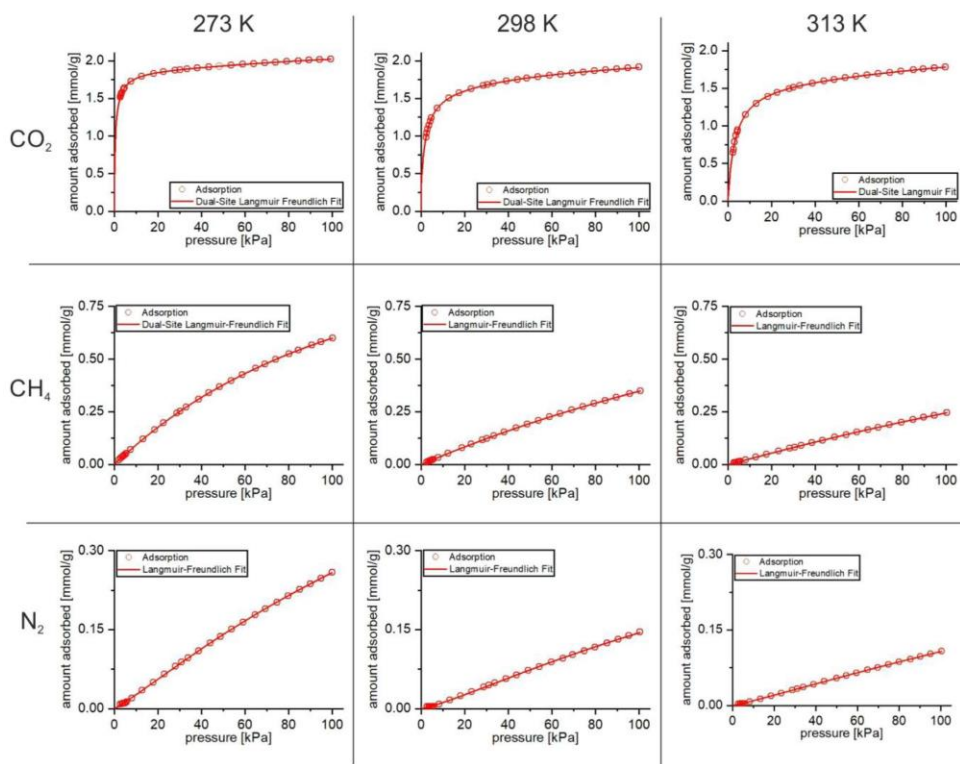


Figure S16. Fits of the CO₂, CH₄ and N₂ isotherms for MOPS-7

CO₂, CH₄ and N₂ adsorption isotherms at 273, 298 and 313 K along with the fits (Dual-Site Langmuir-Freundlich, Dual-Site Langmuir and Langmuir-Freundlich) used respectively. The corresponding fit parameters are given in Table S2 to S10.

Multicomponent CO₂, CH₄ and N₂ breakthrough experiments

Flue gas conditions - CO₂/N₂, 15:85 in He

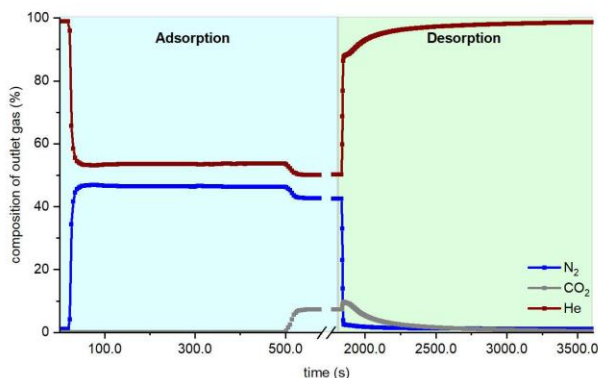


Figure S17. Dynamic column breakthrough measurement of MOPS-7 simulating flue gas (CO₂/N₂, 15:85) conditions

The figure consists of the actual breakthrough experiment (labeled as adsorption) under simulated flue gas conditions (CO₂/N₂, 15:85) at a total system flow of 32 mL/min, 1 bar system pressure and 298 K, followed by instantly regenerating MOPS-7 in-situ by flushing the fixed-bed adsorber with a He flow (50 mL/min) at 298 K and 1 bar (labeled as desorption).

Natural gas sweetening conditions - CO₂/CH₄, 5:95 in He

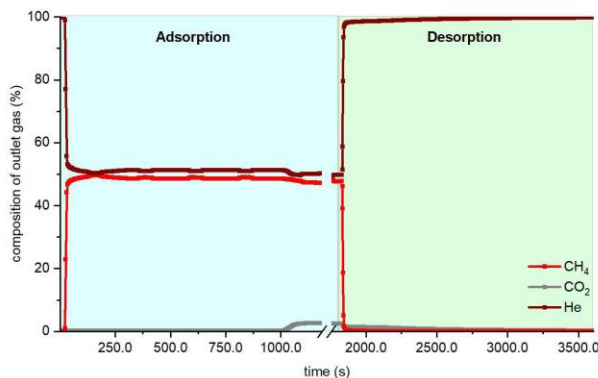


Figure S18. Dynamic column breakthrough measurement of MOPS-7 simulating natural gas sweetening (CO₂/CH₄, 5:95) conditions

The figure consists of the actual breakthrough experiment (labeled as adsorption) under simulated natural gas sweetening conditions (CO₂/CH₄, 5:95) at a total system flow of 32 mL/min, 1 bar system pressure and 298 K, followed by instantly regenerating MOPS-7 in-situ by flushing the fixed-bed adsorber with a He flow (50 mL/min) at 298 K and 1 bar (labeled as desorption).



Biogas conditions - CO₂/CH₄, 50:50 in He

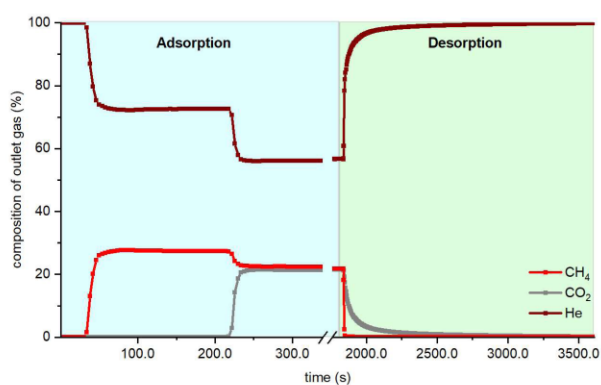


Figure S19. Dynamic column breakthrough measurement of MOPS-7 simulating biogas (CO₂/CH₄, 50:50) conditions

The figure consists of the actual breakthrough experiment (labeled as adsorption) under simulated biogas conditions (CO₂/CH₄, 50:50) at a total system flow of 32 mL/min, 1 bar system pressure and 298 K, followed by instantly regenerating MOPS-7 in-situ by flushing the fixed-bed adsorber with a He flow (50 mL/min) at 298 K and 1 bar (labeled as desorption).

Breakthrough cycling experiment of MOPS-7 for CO₂/CH₄ 50:50 in He

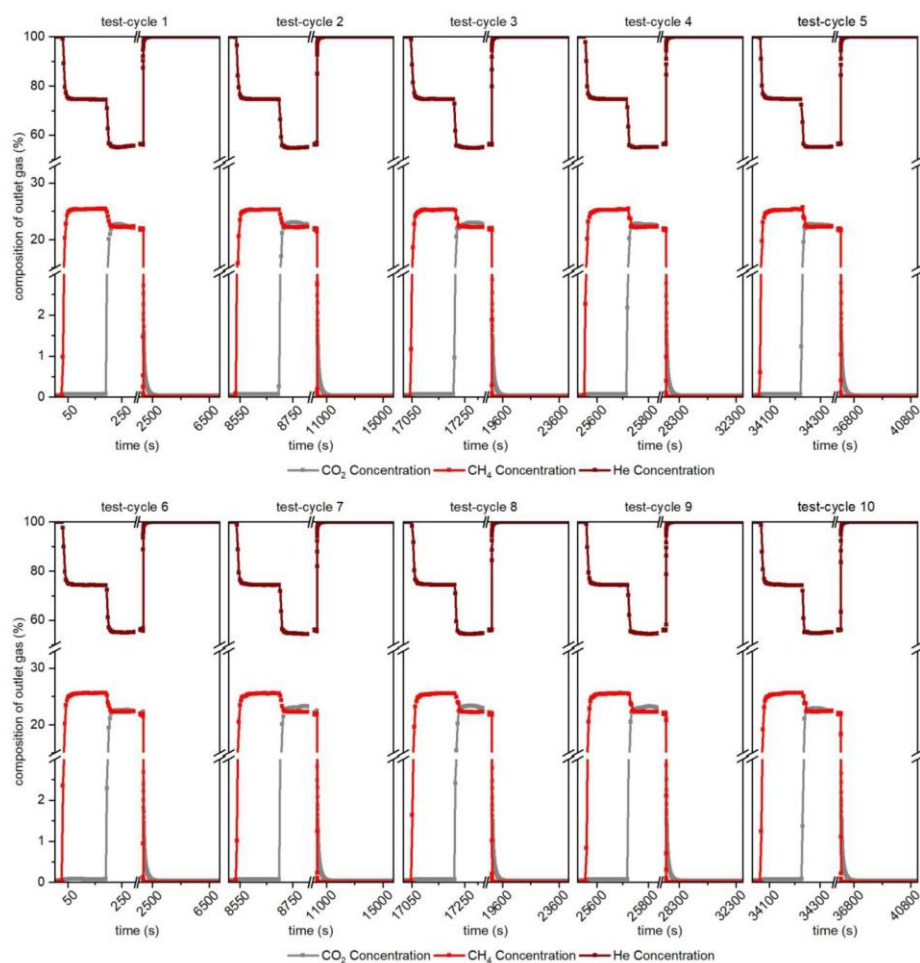


Figure S20. Consecutive cycling breakthrough tests with a 50:50 CO₂/CH₄ composition in He at 298 K and 1 bar / Test cycles 1 to 10

Each test-cycle consisted of the actual breakthrough experiment under simulated biogas treatment (CO₂/CH₄, 50:50) at a total system flow of 32 mL/min, 1 bar system pressure and 298 K, followed by instantly regenerating MOPS-7 in-situ by flushing the fixed-bed adsorber with a He flow (250 mL/min) at 298 K and 1 bar. After complete regeneration of the fixed-bed adsorber the next test-cycle was started consecutively.

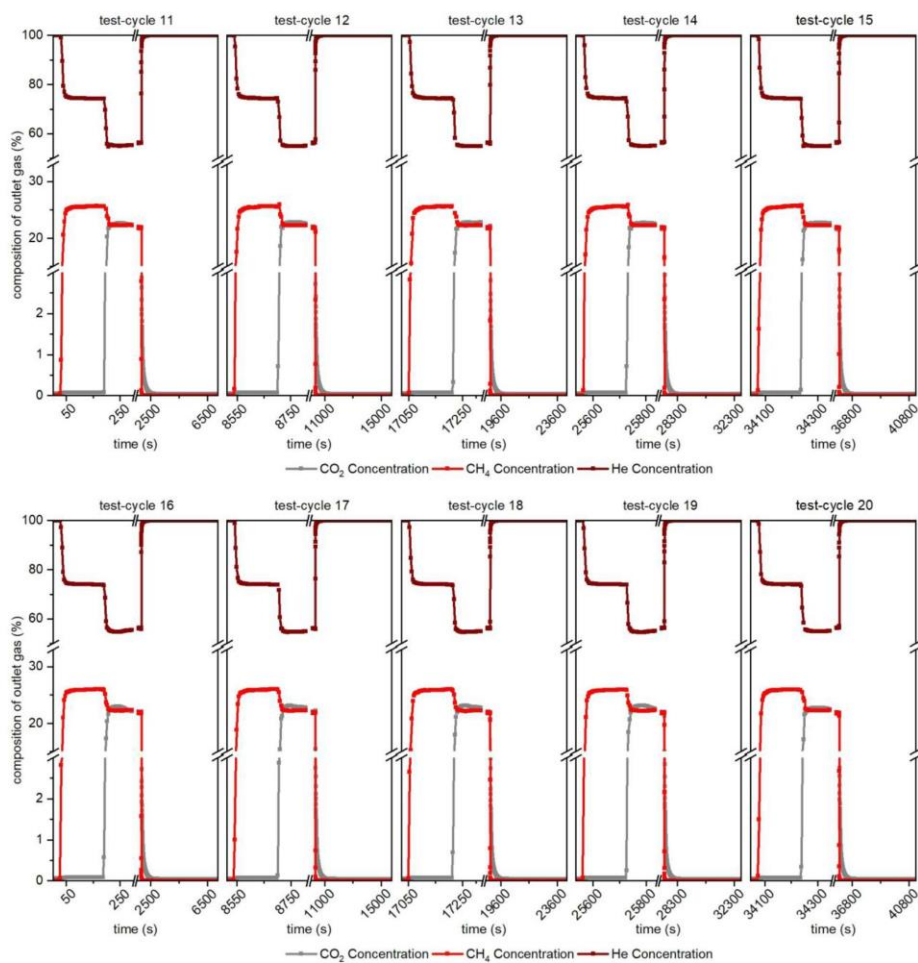


Figure S21. Consecutive cycling breakthrough tests with a 50:50 CO₂/CH₄ composition in He at 298 K and 1 bar / Test cycles 11 to 20

Each test-cycle consisted of the actual breakthrough experiment under simulated biogas treatment (CO₂/CH₄, 50:50) at a total system flow of 32 mL/min, 1 bar system pressure and 298 K, followed by instantly regenerating MOPS-7 in-situ by flushing the fixed-bed adsorber with a He flow (250 mL/min) at 298 K and 1 bar. After complete regeneration of the fixed-bed adsorber the next test-cycle was started consecutively.

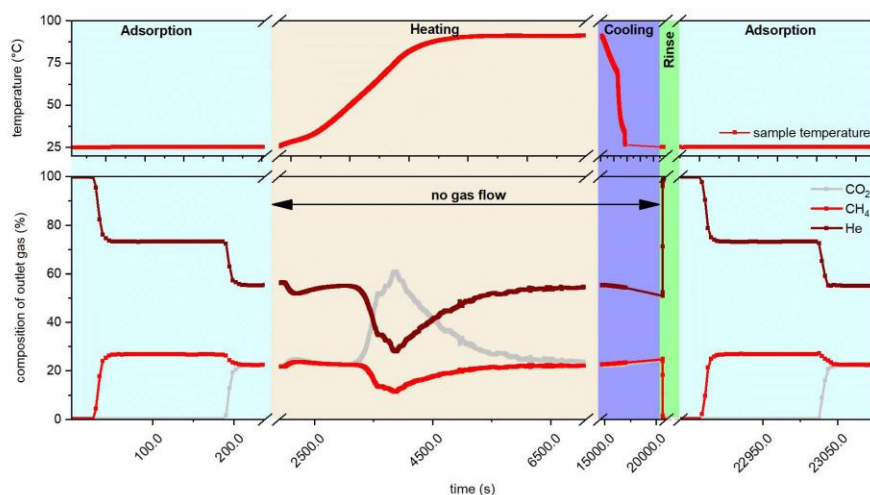


Figure S22. Breakthrough tests under same conditions (50:50 CO₂/CH₄ composition in He at 298 K and 1 bar) after regenerating MOPS-7 by temperature swing, confirming the recyclability of MOPS-7 just by heating

The proof-of-concept regeneration experiment under temperature swing consisted of five steps (adsorption, heating, cooling, rinse and second adsorption).

The actual breakthrough experiment (adsorption) was performed under simulated biogas conditions (CO₂:CH₄, 50:50) in He at a total system flow of 32 mL/min, 1 bar system pressure and 298 K. After the breakthrough was completed, the gas flow was switched off and the sample was heated to about 363 K without gas flow (heating). The temperature was kept constant for 180 minutes. In the third step, the sample was cooled down (cooling) to measurement temperature (298 K). To ensure, that there is no residual gas in the gas pipes which could distort the second breakthrough experiment, the system was flushed with He (250 mL/min) for 15 minutes (rinse). The amount of residual gas was determined to be in the range of the dead volumes of the device. Accordingly, the regeneration had already taken place previously due to the temperature increase. The adsorber bed is now readied for the next adsorption cycle. Finally, a second breakthrough experiment was performed with conditions analogous to the first breakthrough experiment (CO₂:CH₄, 50:50 in He, total system flow of 32 mL/min, 1 bar system pressure and 298 K).

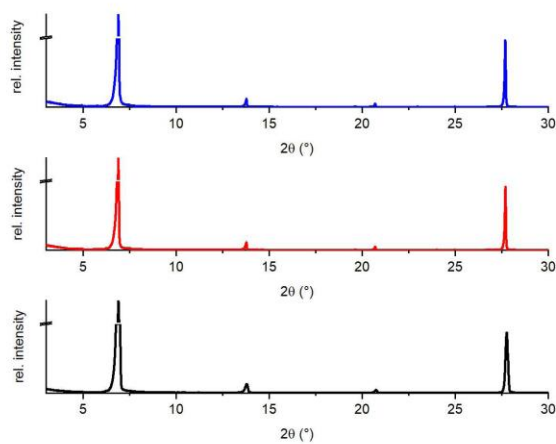


Figure S23. Stability study

Comparison of PXRD diagrams for MOPS-7 as prepared (black), after exposure to ambient conditions for several weeks (red) and after all associated adsorption tests and breakthrough experiments (blue).

Elemental Analysis

Table S1. Elemental analysis (CHN) of MOPS-7

	C	N	C/N-ratio
Theoretical contents [weight-%]	3.02	1.76	1.71
Measured contents [weight-%]	2.90	1.67	1.74
Deviation [%]	4.1	5.3	1.3
Calculated layer charge (pfu) of Na-Hec on basis of the Carbon and Nitrogen contents found in CHN	0.48	0.47	

According to the Carbon and nitrogen contents found by CHN elemental analysis, the layer charges of MOPS-7 could be calculated to 0.48 pfu for carbon respectively 0.47 pfu for nitrogen. This is in excellent agreement with the cation composition for Na-Hec, found by Stöter et al.¹ by a deductive use of WDX and ICP-AES analytics: $[\text{Na}_{0.48}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{2.57(3)}\text{Li}_{0.5}]^{\text{cd}}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$. According to the chemical composition of the raw material Na-Hec, MOPS-7 could be written as $[\text{DAB}_{0.24}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{2.57(3)}\text{Li}_{0.47}]^{\text{cd}}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$. The CHN results are therefore a good indicator for a complete, quantitative exchange of the Na^+ -ions, originating from the synthesis of the parent layered silicate, towards the DBA molecules.

Fitting parameter of the pure component isotherms

Table S2. Dual-Site Langmuir-Freundlich fitting parameter for CO_2 on MOPS-7 at 273 K

Site A	$q_{A,\text{sat}}$	1.92219
	b_A	1.76282
	n_A	0.825002
Site B	$q_{B,\text{sat}}$	0.581894
	b_B	0.00402214
	n_B	1.38555
Fitting Error R^2		1

Table S3. Dual-Site Langmuir-Freundlich fitting parameter for CO_2 on MOPS-7 at 298 K

Site A	$q_{A,\text{sat}}$	0.679909
	b_A	0.454654
	n_A	1.36385
Site B	$q_{B,\text{sat}}$	3.19425
	b_B	0.00150764
	n_B	0.245373
Fitting Error R^2		0.999998

Table S4. Dual-Site Langmuir fitting parameter for CO_2 on MOPS-7 at 313 K

Site A	$q_{A,\text{sat}}$	1.56732
	b_A	0.0018988
Site B	$q_{B,\text{sat}}$	1.58301
	b_B	0.303869
Fitting Error R^2		0.999974



Table S5. Dual-Site Langmuir-Freundlich fitting parameter for CH₄ on MOPS-7 at 273 K

Site A	q _{A,sat}	1.33222
	b _A	0.00818051
	n _A	1.05044
Site B	q _{B,sat}	0.0109734
	b _B	9.45565e ⁻⁵
	n _B	0.192209
Fitting Error R ²		1

Table S6. Langmuir-Freundlich fitting parameter for CH₄ on MOPS-7 at 298 K

q _{sat}	1.40364	
b	0.00338445	
n	1.0286	
Fitting Error R ²		0.999999

Table S7. Langmuir-Freundlich fitting parameter for CH₄ on MOPS-7 at 313 K

q _{sat}	1.25692	
b	0.00258378	
n	1.05237	
Fitting Error R ²		0.999996

Table S8. Langmuir-Freundlich fitting parameter for N₂ on MOPS-7 at 273 K

q _{sat}	0.880905	
b	0.00457364	
n	1.12566	
Fitting Error R ²		0.999996

Table S9. Langmuir-Freundlich fitting parameter for N₂ on MOPS-7 at 298 K

q _{sat}	0.486467	
b	0.00494811	
n	1.23385	
Fitting Error R ²		0.999853

Table S10. Langmuir-Freundlich fitting parameter for N₂ on MOPS-7 at 313 K

q _{sat}	0.639101	
b	0.00238518	
n	1.11838	
Fitting Error R ²		0.999939



Feed gas compositions

Table S11. Feed gas composition for a 50/50 CO₂/CH₄ mixture, containing He as non-adsorbable carrier gas

50/50 CO ₂ /CH ₄				
	CO ₂	CH ₄	He	Total
Feed molar fraction (%)	21.875	21.875	56.25	100
Feed flow rate (mL·min ⁻¹)	7.0	7.0	18.0	32.0

Table S12. Feed gas composition for a 5/95 CO₂/CH₄ mixture, containing He as non-adsorbable carrier gas

5/95 CO ₂ /CH ₄				
	CO ₂	CH ₄	He	Total
Feed molar fraction (%)	2.5	47.5	50.0	100
Feed flow rate (mL·min ⁻¹)	0.8	15.2	16.0	32.0

Table S13. Feed gas composition for a 15/85 CO₂/N₂ mixture, containing He as non-adsorbable carrier gas

15/85 CO ₂ /N ₂				
	CO ₂	N ₂	He	Total
Feed molar fraction (%)	7.5	42.5	50.0	100
Feed flow rate (mL·min ⁻¹)	2.4	13.6	16.0	32.0

**SUPPLEMENTAL EXPERIMENTAL PROCEDURES****SEM**

The scanning electron microscopy (SEM) image was taken with a LEO 1530 FE-SEM equipped with a field emission cathode.

Infrared Spectroscopy

For infrared spectra a JASCO FT/IR-6100 Fourier transform infrared spectrometer with an attenuated total reflectance (ATR) unit was used.

TEM

For cross section TEM micrographs, a platelet of MOPS-7 was cut with an Ion Slicer EM-09100IS (JEOL GmbH, Germany). TEM micrographs were taken with a JEOL JEM-2200FD field emission energy filtering transmission electron microscope (FE-EFTEM) operated at an acceleration voltage of 200 kV. Zero-loss filtered micrographs ($\Delta E \sim 0$ eV) were recorded with a bottom mounted CMOS camera system (OneView, Gatan) and processed with DM 3.3 image processing software (Gatan).

Elemental analysis

A UNICUBE (elementar) was used for elemental analyses.

Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis were carried out using a Linseis STA PT 1600.

Dried samples with masses of around 13 mg of MOPS-7 were heated from 25 to 400°C at a heating rate of 5 K/min under air and argon atmosphere.

Solid-State NMR Spectroscopy

The ^1H spectrum was acquired on a Bruker Avance III HD spectrometer operating at a B_0 field of 14.1 T. The high-speed MAS ^1H (600.15 MHz) one-pulse spectrum was recorded after a 90° pulse of 1.5 μs at a spinning frequency of 62.5 kHz using a Bruker 1.3 mm double-resonance MAS probe.

All ^{13}C NMR spectra were acquired on an Avance III HD spectrometer (Bruker) operating at a B_0 field of 9.4 T. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz) CP MAS spectra were obtained using a ramped cross-polarization (CP) experiment, where the nutation frequency ν_{nut} on the proton channel was varied linearly by 50 %. The samples were spun at 10.0 kHz in a 3.2 mm MAS triple resonance probe (Bruker). The corresponding ν_{nut} on the ^{13}C channel and the contact time were adjusted to 70 kHz and 0.5 ms, respectively. During acquisition proton broadband decoupling was applied using a spinal-64 sequence with $\nu_{\text{nut}} = 70$ kHz. The REDOR experiment following the CP block consists in one 180° ^1H dephasing pulse of 4.15 μs per rotor period and a central 180° refocusing echo pulse of 5.0 μs on the ^{13}C channel.

The ^{15}N NMR spectrum was acquired on an Avance II spectrometer (Bruker) operating at a B_0 field of 7.1 T. The $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ (30.4 MHz) MAS spectrum was obtained using a squared cross-polarization (CP) experiment, where the nutation frequency ν_{nut} on the ^{15}N channel and the contact time were adjusted to 35 kHz and 5.0 ms, respectively. The sample was spun at 5.0 kHz in a 7 mm MAS triple resonance probe (Bruker). Proton broadband decoupling was applied during acquisition using a spinal-64 sequence with $\nu_{\text{nut}} = 50$ kHz.

^1H and ^{13}C spectra are referenced indirectly with respect to tetramethylsilane (TMS) using adamantane as secondary reference and the ^{15}N spectrum is referenced to nitromethane (CH_3NO_2) using glycine.

The simulations for the REDOR experiment were obtained with the program SIMPSON³ using a CH_2 three spins system.

Heat of adsorption Q_{st}

The isosteric heats of adsorptions Q_{st} were calculated from the corresponding single gas isotherms, measured at different temperatures, applying the Clausius-Clapeyron equation:

$$Q_{st} = -R \left[\frac{\partial \ln p}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_n \quad (\text{S1})$$

In order to calculate the heat of adsorption for CO_2 , CH_4 , and N_2 on MOPS-7 the corresponding analytical fits, presented in Table S2 until Table S10, were used.

Fitting of pure component isotherms

The pure component adsorption isotherms of CO_2 , CH_4 and N_2 were fitted with the IAST++ software package provided by Sangwon Lee *et al.*⁴ The adsorption isotherms were either fitted with the Dual-Site Langmuir-Freundlich or the Dual-Site Langmuir or the Langmuir-Freundlich isotherm model (Equations S2 – S4), depending on minimizing the fitting error.



Dual-Site Langmuir-Freundlich:

$$q = q_{A,sat} \cdot \frac{(b_A p)^{n_A}}{1 + (b_A p)^{n_A}} + q_{B,sat} \cdot \frac{(b_B p)^{n_B}}{1 + (b_B p)^{n_B}} \quad (S2)$$

Dual-Site Langmuir:

$$q = q_{A,sat} \cdot \frac{b_A p}{1 + b_A p} + q_{B,sat} \cdot \frac{b_B p}{1 + b_B p} \quad (S3)$$

Langmuir-Freundlich:

$$q = q_{sat} \cdot \frac{(b \cdot p)^n}{1 + (b \cdot p)^n} \quad (S4)$$

The fitted parameters are listed in Table S2 to Table S10.

Dynamic gas sorption - Breakthrough measurements

Breakthrough adsorption column capacity calculations

The amount of adsorbed gas after complete breakthrough is determined from the integration of the breakthrough curves corresponding to the inlet volume fraction of the analysis gases:

$$n_{adsorbed} = n_{in} - n_{out} \quad (S5)$$

with $n_{in,out}$ = adsorbed amount (mmol/g) in the feed gas, respective to the outlet of the adsorber.

Assuming the molar flows and considering ideal gas behavior, the equation could be described as:

$$n_{adsorbed} = \int \dot{V}_{in}(t) \frac{y_{in}(t)}{V_m} dt - \int \dot{V}_{out}(t) \frac{y_{out}(t)}{V_m} dt \quad (S6)$$

with $y_{in,out}$ = molar fraction of the considered gas, $\dot{V}_{in,out}$ = Volume flow of the considered gas ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$), V_m = molar volume in the feed gas at the outlet respective of the adsorber ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

To solve this equation, the flow rate changes at the outlet of the adsorber column have to be considered with the aid of the internal standard (He). This was done by applying the "Advanced compute flowrate changes" (ACFC) module in the Data Explorer Tool of the mixSorb Manager software package.

The molar flow at the outlet of the adsorber column was calculated as followed:

$$\dot{V}_{out}(t) = \frac{\dot{V}_{internal\ standard}(t)}{y_{internal\ standard}(t)} = \frac{\dot{V}_{internal\ standard}(t)}{1 - \sum_{i=1}^n y_{adsorptive,i}(t)} \quad (S7)$$

with $\dot{V}_{internal\ standard}$ = volume flow of the internal standard ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$), $y_{internal\ standard, adsorptive}$ = molar fraction of the internal standard, respective of the adsorptive

The basis of this calculation is, that the molar fraction of the internal standard He is measured (via the mass spectrometer) while coincidentally the volume flow of the internal standard is assumed as constant throughout the entire measurement since He is considered as non-absorbable component.

The saturation capacity (SC, total adsorption uptake) is derived when the mole fraction of the gas of interest in the feed gas stream equals the mole fraction of these gas at the adsorber column outlet ($y_{gas} = y_{gas,0}$).

The breakthrough capacity (BC) was defined as the adsorption capacity at 1 % breakthrough ($y_{gas}/y_{gas,0} = 0.01$).

Dynamic breakthrough selectivities α , were calculated using the following expression:

$$\alpha_{1,2} = \left(\frac{q_1}{q_2} \right) \cdot \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (S8)$$

with $q_{1,2}$ = adsorption capacity (mmol/g), $p_{1,2}$ = molar ratio of gas_{1,2} in the feed gas mixture.



SUPPLEMENTAL REFERENCES

1. Stöter, M., Kunz, D.A., Schmidt, M., Hirsemann, D., Kalo, H., Putz, B., Senker, J., and Breu, J. (2013). Nanoplatelets of sodium hectorite showing aspect ratios of $\approx 20\,000$ and superior purity. *Langmuir* **29**, 1280-1285.
2. Rouquerol, J., Llewellyn, P., and Rouquerol, F. (2007). Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 49-56.
3. Bak, M., Rasmussen, J.T., and Nielsen, N.C. (2000). SIMPSON: A General Simulation Program for Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Magn. Reson.* **147**, 296-330.
4. Lee, S., Lee, J.H., and Kim, J. (2018). User-friendly graphical user interface software for ideal adsorbed solution theory calculations. *Korean J. Chem. Eng.* **35**, 214-221.

8. Publikationsliste und Konferenzbeiträge

8.1 Publikationen

- Doblhofer, E., Schmid, J., Rieß, M., Daab, M., Suntinger, M., Habel, C., Bargel, H., Hugenschmidt, C., Rosenfeldt, S., Breu, J., and Scheibel, T., (2016). Structural Insights into Water-Based Spider Silk Protein-Nanoclay Composites with Excellent Gas and Water Vapor Barrier Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, *8*, 25535-25543.
- Bärwinkel, K., Herling, M.M., Rieß, M., Sato, H., Li, L., Avadhut, Y.S., Kemnitzer, T.W., Kalo, H., Senker, J., Matsuda, R., Kitagawa, S., and Breu, J., (2017). Constant Volume Gate-Opening by Freezing Rotational Dynamics in Microporous Organically Pillared Layered Silicates. *J. Am. Chem. Soc.*, *139*, 904-909.
- Herling, M.M., Lacher, U., Rieß, M., Seibt, S., Schwedes, M., Kalo, H., Schobert, R., and Breu, J., (2017). Sub-micron pore size tailoring for efficient chiral discrimination. *Chem. Commun.*, *53*, 1072-1075.
- Herling, M.M., Rieß, M., Sato, H., Li, L., Martin, T., Kalo, H., Matsuda, R., Kitagawa, S., and Breu, J., (2018). Purely Physisorption-Based CO-Selective Gate-Opening in Microporous Organically Pillared Layered Silicates. *Angew. Chem. Int. Ed.*, *57*, 564-568.
- Rieß, M., Senker, J., Schobert, R., and Breu, J., (2019). Microporous Organically Pillared Layered Silicates (MOPS): A Versatile Class of Functional Porous Materials. *Chem. Eur. J.*, *25*, 2103-2111.
- William, B., Hunvik, K.W.B., Loch, P., Wallacher, D., Kirch, A., Cavalcanti, L., Rieß, M., Daab, M., Josvanger, V., Grätz, S., Yokaichiya, F., Kenneth, D.K., Rodrigues Miranda, C., Breu, J., Fossum, J.O., CO₂ adsorption enhanced by tuning the layer charge in a clay mineral, *submitted to Langmuir*
- Rieß, M., Siegel, R., Senker, J., and Breu, J., (2020). Diammonium-Pillared MOPS with Dynamic CO₂ Selectivity, *Cell Reports Physical Science*, *1*, 100210

8.2 Konferenzbeiträge

2017 „CO₂ selective Gate-Opening by Freezing Rotational Dynamics in Microporous Organically Pillared Layered Silicates (MOPS)” – **Vortrag**

Martin Rieß, Kilian Bärwinkel, Markus M. Herling, Hiroshi Sato, Liangchun Li, Yamini S. Avadhut, Tobias W. Kemnitzer, Hussein Kalo, Jürgen Senker, Ryotaro Matsuda, Susumu Kitagawa und Josef Breu

XVI International Clay Conference I ICC 2017 I Granada, Spanien

2018 „Structural Dynamism in Microporous Organically Pillared Layered Silicates” – **Poster**

Martin Rieß, Kilian Bärwinkel, Markus M. Herling, Hiroshi Sato, Liangchun Li, Yamini S. Avadhut, Tobias W. Kemnitzer, Hussein Kalo, Jürgen Senker, Ryotaro Matsuda, Susumu Kitagawa und Josef Breu

19th International Symposium on the Reactivity of Solids I ISRS-19 I, Universität Bayreuth, Deutschland

2018 „Structural Dynamism in Microporous Organically Pillared Layered Silicates” – **Vortrag**

Martin Rieß, Kilian Bärwinkel, Markus M. Herling, Hiroshi Sato, Liangchun Li, Yamini S. Avadhut, Tobias W. Kemnitzer, Hussein Kalo, Jürgen Senker, Ryotaro Matsuda, Susumu Kitagawa und Josef Breu

7th International Workshop on Layered Materials, Kraków-Tomaszowice, Polen

2018 „Structural Dynamism in Microporous Organically Pillared Layered Silicates” – **Vortrag**

Martin Rieß

Workshop im Rahmen der Bayerisch-Tschechisch Hochschulagentur (BTHA), Universität Bayreuth, Deutschland

2019 „Microporous Organically Pillared Layered Silicates (MOPS) – A versatile class of functional porous materials with structural flexibility” – **Vortrag**

Martin Rieß, Kilian Bärwinkel, Markus M. Herling, Hiroshi Sato, Liangchun Li, Yamini S. Avadhut, Tobias W. Kemnitzer, Hussein Kalo, Jürgen Senker, Ryotaro Matsuda, Susumu Kitagawa, Rainer Schobert und Josef Breu

Euroclay 2019, Paris, Frankreich

9. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Breu für die Bereitstellung der interdisziplinären, den Nerv der Zeit treffenden Fragestellung, sowie dem mir entgegengebrachten Vertrauen und der mir so gewährten wissenschaftlichen Freiheiten um diese eigenverantwortlich bearbeiten zu dürfen. Die hervorragende Infrastruktur und die stets begleitend geführten intensiven aber zielführenden Diskussionen trugen ihr Übriges dazu bei, dass mir meine Promotionszeit stets Freude bereitete.

Prof. Dr. Rainer Schobert und den Doktoranden Matthias Schwedes, Alexander Bär und Franziska Gillsch vom Lehrstuhl Organische Chemie I danke ich für die gute Zusammenarbeit. Dr. Wolfgang Milius gilt mein Dank für die stetige Hilfsbereitschaft und Unterstützung in allen Belangen der Röntgendiffraktometrie. Beate Bojer, Reneé Siegel und Prof. Dr. Jürgen Senker danke ich für alle NMR-Messungen und Interpretationen.

Den technischen Assistenten Florian Puchtler, Marco Schwarzmann, Lena Geiling, Beate Bojer und Sonja Lutschinger gilt mein Dank für die stets prompte Durchführung meiner zahlreichen Messungen. Ferner möchte ich mich bei den drei Sekretärinnen Petra Seidler, Iris Raithel und Sieglinde Hörath für ihre stete Hilfe bei allen Belangen organisatorischer Natur bedanken.

Meinen langjährigen Laborkollegen, Florian Puchtler, Marco Schwarzmann, Sonja Lutschinger, sowie dem etwas später hinzugekommen Patrick Loch und Natalie Eichstädt möchte ich meinen Dank für die vielen amüsanten Stunden aber auch für die ständige Hilfsbereitschaft im Laboralltag, aussprechen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Marion Breunig für die unzählbaren nervenaufreibenden, in den Wahnsinn treibenden aber allem voran amüsanten Stunden an den Physisorptionsgeräten. - *MixSorb for life* -

Entgegen dem Vorhandensein scheinbar unerschöpflicher Mittel und Werkzeuge ist der Grundstein für eine motivierende und produktive Arbeitsweise eine gute Arbeitsatmosphäre. Mein herzlichster Dank für die Gewährung dieser gilt dementsprechend allen Mitgliedern der Lehrstühle ACI und ACIII für die Schaffung dieser.

Ein großer Dank gebührt auch meinem Freundeskreis, die sich nicht nur an den amüsanten Geschichten in dieser Zeit ergötzen, sondern stets ein offenes Ohr auch in den holprigeren Stunden hatten. Danke an die beiden Christophs (Morys und Göbel), Johannes und Marco.

Harte Zeiten sind gute Zeiten, weil man sich wieder auf Wesentliches konzentriert: Danke Theresa für das Erkennen dieses!

Ich möchte mich vor allem bei meinen drei Korrekturleserinnen Franziska Buchert, Theresa Schilling und meiner Frau Johanna Rieß für ihre couragierte, ehrliche und offene Kritik bedanken, die diese Arbeit auf ein neues Level gehievt haben.

Mein letzter und größter Dank gilt all den Menschen, welche im Insgeheimen den größten Anteil an dieser Arbeit haben, den meisten aber in der ganzen Zeit verborgen blieben:

Meiner Familie!

10. Erklärung des Verfassers

§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT

Ich versichere eidesstaatlich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe (vgl. Art. 64 Abs. 1 Satz 6 BayHSchG)

§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht habe und dass ich nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden habe.

§ 9 Satz 2 Nr. 4 PromO BayNAT

Hiermit erkläre ich, dass ich keine Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.

§ 9 Satz 2 Nr. 7 PromO BayNAT

Hiermit erkläre ich mich einverstanden, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter der Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung unterzogen werden kann.

§ 9 Satz 2 Nr. 8 PromO BayNAT

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass bei Verdacht wissenschaftlichen Fehlverhaltens Ermittlungen durch universitätsinterne Organe der wissenschaftlichen Selbstkontrolle stattfinden können.