
Poröse organische Polymere zur selektiven Trennung
von Kohlenstoffdioxid aus Gasgemischen

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der
Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

in der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften
(BayNAT) der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Marion Breunig

geboren in Bamberg

Bayreuth, 2023

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2017 bis Juli 2023 in Bayreuth am Lehrstuhl Anorganische Chemie III unter Betreuung von Professor Dr. Jürgen Senker angefertigt.

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

Form der Dissertation: Kumulative Dissertation

Dissertation eingereicht am: 21.07.2023

Zulassung durch das Leitungsgremium: 17.08.2023

Wissenschaftliches Kolloquium: 22.12.2023

Amtierender Direktor: Prof. Dr. Jürgen Köhler

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Jürgen Senker (Gutachter)

Prof. Dr. Peter Strohmriegl (Gutachter)

Prof. Dr. Anna Schenk (Vorsitz)

Prof. Dr. Josef Breu

*I see now that the circumstances of
one's birth are irrelevant; it is what
you do with the gift of life that
determines who you are.*

- Mewtwo

Inhaltsverzeichnis

1	ZUSAMMENFASSUNG	1
2	SUMMARY	5
3	EINLEITUNG.....	7
3.1	Motivation und Zielsetzung	7
3.2	Poröse Materialien	11
3.3	Verarbeitung poröser Polymere	17
3.4	Anforderungen an CO ₂ Separationsmaterialien	21
3.5	Charakterisierung von porösen Feststoffen mittels Physisorption	24
4	SYNOPSIS.....	43
4.1	Ultramikroporöse Polyimide mit hierarchischer Morphologie zur Kohlenstoffdioxid Separation	45
4.2	Dynamische Sorption mit industriell relevanten Gasmischungen an mikroporösen organischen Polyimiden mit unterschiedlichen Funktionalitäten	48
4.3	Elektrogesponnene Vliesfasermembranen aus porösen Polymeren mit hoher Kohlenstoffdioxidaufnahme und -selektivität.....	52
4.4	Flexible, mechanisch stabile und poröse selbsttragende Mikrofasernetzwerkmembranen bestehend aus kovalentorganischen Gerüstverbindungen.....	55
4.5	Ausblick.....	58
5	LITERATURVERZEICHNIS	61
6	ERGEBNISSE	73
6.1	Ultramicroporous polyimides with hierarchical morphology for carbon dioxide separation.....	73
6.2	Electrospun, non-woven fiber membranes of porous polyimides with high carbon dioxide uptakes and selectivities	111
6.3	Flexible, mechanically strong, porous self-standing microfiber network membranes of covalent organic frameworks	155
6.4	Dynamic Sorption with industrial relevant gas mixtures on microporous organic polyimides with different functionalities.....	177
7	PUBLIKATIONSLISTE	253
8	DANKSAGUNG	255
9	EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG UND ERKLÄRUNG	257

Abkürzungsverzeichnis

2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
6FDA-DAM	Polymer bestehend aus den Monomeren 4,4'-(Hexafluoriso-propyliden)diphthalsäureanhydrid und 2,4,6-Tri-methyl- <i>m</i> -phenylendiamin
A	Oberfläche des Adsorbens
Ad	Adsorptiv
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: <i>atomic force microscopy</i>)
b	Parameter in der reinen Komponente
BBB	Polybisbenzimidazobenzophenanthrolin-dion
BC	Durchbruchskapazität (engl.: <i>breakthrough capacity</i>)
BET	Methode benannt nach den Entwicklern Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller
BTCD	Bicyclo[2.2.2]oct-7-en- 2,3,5,6- tetracarbonsäuredianhydrid
C	Proportionalitätskonstante
CCS	CO ₂ Abscheidung und Speicherung (engl.: <i>carbon capture and storage</i>)
CCU	CO ₂ Abscheidung und Verwendung (engl.: <i>carbon capture and utilization</i>)
CHN	Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff
COF	Kovalentorganische Gerüstverbindung (engl.: <i>covalent organic framework</i>)
CP	Kreuzpolarisation
CT	Charge-Transfer
DAB	3,3'-Diaminobenzidin
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DQ	Doppelquanten
E	Wechselwirkungspotential

EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
GAI	Allgemeine Adsorptionsisotherme (engl.: <i>general adsorption isotherm</i>)
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
Gew.-%	Gewichtsprozent
GO	Graphenoxid
HA-Tr	2,3,6,7,14,15-Hexaaminotriptycen
HCP	Hypervernetztes Polymer (engl.: <i>hyper-crosslinked polymer</i>)
i	y-Achsenabschnitt
IAST	Theorie der ideal absorbierten Lösung (engl.: <i>ideal adsorbed solution theory</i>)
IR	Infrarot
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl.: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
MAS	Rotation um den magischen Winkel (engl.: <i>magic angle spinning</i>)
MCM-41	Mobil Composition of Matter No. 41
MFC	Massendurchflussregler (engl.: <i>mass flow controller</i>)
MIL-53	Matériaux de l'Institut Lavoisier 53
MMM	Mischmatrixmembranen
MOF	Metallorganische Gerüstverbindung (engl.: <i>metal organic framework</i>)
MOPI	Mikroporöses organisches Polyimid
MS	Massenspektrometer
MTZ	Massentransferzone
n	Spezifische adsorbierte Stoffmenge bei p/p^0
N	Anzahl an Komponenten
NBNC	Northern Bavarian NMR Centre
NLDFT	Nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie (engl.: <i>non-local density funtional theory</i>)
NMR	Magnetische Kernspinresonanz (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)
NPI-I	Naphthalenbasiertes Polyimid 1

NTCA	Naphtalen-1,4,5,8-tetracarbonsäure
N_A	Avogadrokonstante ($6,022 \cdot 10^{23}$ 1/mol)
n_{ads}	Adsorbierte Stoffmenge
n^{bulk}	Stoffmenge mit Dichte ρ^{bulk}
n_g	Stoffmenge der Bulkphase
n_{gas}	Stoffmenge an aufgenommenem Gas
n_{Gas1}, n_{Gas2}	Stoffmenge von Gas 1 oder Gas 2
n_i	Adsorbierte Stoffmenge der reinen Spezies i
n_i^0	Adsorbierte Stoffmenge der Komponente i
n_{in}	Eintrittsstoffmenge
$n_i(p)$	Adsorbierte Stoffmenge von i bei Druck p
n_m	Spezifische Monolagen-Kapazität
n_{out}	Austrittsstoffmenge
n_t	Totales adsorbiertes Volumen
n_{tot}	Gesamtstoffmenge an Gas bei einem Adsorptionsprozess
n_{Zelle}	Stoffmenge an Gas in der Messzelle
n_σ	Oberflächenüberschuss
$\dot{n}_{in/out}$	Stoffmengenströme Eintritt bzw. Austritt
p	Druck
P	Druck der Bulkphase
Pa	<i>p</i> -Phenylendiamin
PAN	Polyacrylnitril
PHA-Tr	Polymer bestehend aus den Monomeren Ha-Tr und BTCD
PIM	Polymer mit intrinsischer Mikroporosität
POP	Poröses organisches Polymer
ppm	Anteile pro Millionen (engl.: <i>parts per million</i>)
PSA	Druckwechseladsorption (engl.: <i>pressure swing adsorption</i>)
PTA-Tr	Polymer bestehend aus den Monomeren Ta-Tr und BTCD
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PWD	Porengrößenverteilung (engl.: <i>pore width distribution</i>)
PXRD	Pulverröntgendiffraktion (engl.: <i>powder X-ray diffraction</i>)
p^0	Sättigungsdruck
p_{Gas1}, p_{Gas2}	Partialdruck von Gas 1 oder Gas 2

P_i	Druck der reinen Komponente i in der Bulkphase
p_i^0	Reiner Dampfdruck der Komponente i
$p_i^0(\pi)$	Reiner Dampfdruck der Komponente i bei Spreitungsdruck π und Temperatur T
p/p^0	Relativer Druck
q	Molare Beladung an Adsorbat
QSDFT	Theorie der gequenchten Festkörperdichtefunktion (eng.: <i>quenched solid density function theory</i>)
q_{sat}	Sättigungsbeladung
R	Universelle Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s	Steigung
SBA-15	Santa Barbara Amorphous-15
SC	Sättigungskapazität (engl.: <i>saturation capacity</i>)
SQ	Einzelquant (engl.: <i>single quantum</i>)
S_{IAST}	Selektivität berechnet über die IAST Methode
S_t	Gesamte Oberfläche
T	Temperatur
TAPM	Tetrakis(4-aminophenyl)methan
TA-Tr	2,6,14-Triaminotriptycen
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (engl.: <i>thermal conductivity detector</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrisch
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T_p	1,3,5-Triformylphloroglucinol
T_{pPa}	1,3,5-Triformylphloroglucinol und p -Phenylenediamin
Tr	Triptycen
TSA	Temperaturwechseladsorption (engl.: <i>temperature swing adsorption</i>)
t_0	Zeitpunkt an dem das Gasgemisch die Säule betritt
t_{BC}	Zeitpunkt an dem die Durchbruchkapazität erreicht wird
t_{SC}	Zeitpunkt bei dem die Sättigungskapazität erreicht wird
VSA	Vakuumwechseladsorption (engl.: <i>vacuum swing adsorption</i>)

V_{ads}	Volumen der adsorbierten Phase
V^{bulk}	Volumen mit Dichte ρ^{bulk}
V_{g}	Volumen der freien Gasphase
$V_{\text{in/out}}$	Eintrittsvolumen bzw. Austrittsvolumen
V_{is}	Volumen des internen Standards
V_{m}	Molares Volumen
$\dot{V}_{\text{in/out}}$	Volumenströme Eintritt bzw. Austritt
x_i	Molfraktion der Komponente i in der adsorbierten Phase
$y_{\text{adsorptive}}$	Volumenanteil des Adsorptivs
y_i	Molfraktion der Komponente i in der Gasphase
$y_{\text{in/out}}$	Volumenanteile Eintritt bzw. Austritt
y_{is}	Volumenanteil des internen Standards
ΔG	Freie Energie
ΔH	Enthalpie
ΔS	Entropieänderung
π	Spreitungsdruck
ρ_{ads}	Dichte der adsorbierten Phase
ρ^{bulk}	Dichte der Bulkphase
ρ_{g}	Dichte der freien Gasphase
$\rho(z)$	Lokale Dichte
σ	Querschnittsfläche des Adsorbats

1 ZUSAMMENFASSUNG

Das Jahr 2022 zählt zu den wärmsten Jahren seit Beginn der Wetteraufzeichnungen und hat in Europa mit zahlreichen Klimakatastrophen für Schlagzeilen gesorgt. Die Frage nach einer klimaneutralen Energieproduktion wird daher immer dringender und die Herausforderungen sind hierbei groß. Damit sich neue Systeme der Energieproduktion auf dem Weltmarkt etablieren können, müssen sie effizient, nachhaltig und kostengünstig sein. In diesem Zusammenhang gilt es neue Technologien und Materialien zu erforschen, die den Weg vom Labormaßstab bis zur industriellen Anwendung erreichen. Hierbei wird die Kohlenstoffdioxid Separation aus Gasgemischen eine große Rolle spielen. Daher ist es wichtig, den Trennprozess und die erforderlichen Materialien zu verstehen und stetig zu verbessern. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Optimierung hinsichtlich CO₂ Aufnahme und Selektivität sowie der Handhabung der Materialien unter realen Bedingungen für die Materialklasse der porösen organischen Polymere (POPs) durchgeführt, die das bessere Verständnis über Herstellung, Verarbeitung und Separation ermöglichen.

Im Mittelpunkt des ersten Abschnitts steht die Herstellung und Morphologiekontrolle schwer synthetisierbarer Systeme mit sehr kleinen Poren im Ultramikroporenbereich (<0,7 nm). Dieser Porengrößenbereich ist entscheidend für die CO₂ Sorption, bringt jedoch einige Nachteile mit sich. Zum einen werden für das Design von dieser Porengröße sehr kleine Linker benötigt, die zu sterisch beanspruchten Systemen reagieren. Dies bedingt häufig eine hohe Anzahl an Fehlstellen im Material oder eine geringe bis nicht vorhandene Ausbeute. Zum anderen bewirken Ultramikroporen eine verlangsamte Diffusion der Gase durch kinetische Hemmung, wodurch Sorptionsprozesse infolge von langen Zykluszeiten unwirtschaftlich werden. Beide Probleme wurden mithilfe der Entwicklung einer neuen Syntheseroute für zwei POPs, die über die klassische Route nicht herstellbar sind, behandelt. Mithilfe eines Lösungsmittelgemisches aus *m*-Kresol und Toluol war es möglich die Polymere mit einer Ausbeute von bis zu 91 % und einem hervorragenden Vernetzungsgrad herzustellen. Außerdem führte die Einstellung des Lösungsmittelverhältnisses zu kleineren Partikeln, die eine schwammartigen Struktur bildeten. Durch diese offene und hierarchische Strukturierung wurde die eingeschränkte Diffusion der Gase während der Physisorption bedeutend verbessert. Es wurden bis zu dreimal höhere Aufnahmewerte für CO₂ und CH₄ und eine Steigerung der Oberfläche von 3 cm²/g auf 487 cm²/g (Ar@87 K, BET) erreicht.

Der Einfluss der hierarchischen Strukturierung wird allerdings vor allem für Trennprozesse bei dynamischen Untersuchungen erwartet, da hier im Gegensatz zu statischen Messungen kinetische Effekte eine entscheidende Rolle spielen. Mit einer weiteren Arbeit wurde daher die innovative und in der Literatur bisher noch kaum untersuchte dynamische Sorption behandelt. Hierfür wurde im Rahmen dieser Arbeit die Installation und Inbetriebnahme der Messmethodik und erste Messungen im kontinuierlichen Fluss verwirklicht. Zwei POPs mit unterschiedlichem Anteil freier funktioneller Gruppen dienten als Modellsysteme. Durch die Einführung freier Aminogruppen zeigte sich eine Erhöhung der CO₂ Aufnahme um 15-33 % und eine gleichzeitige Erniedrigung der N₂ Aufnahmewerte, was zu einer erheblichen Steigerung der CO₂/N₂ Selektivität führte. Durch Erreichung nahezu ausschließlich identische Werte bei Messungen im dynamischen Fluss, konnte eine hervorragende Kinetik bestätigt werden. Es wurden Selektivitäten von bis zu 144 (CO₂/CH₄ 5:95, 40 °C) und eine spezifische Durchbruchzeit von 386 s/g erhalten. Außerdem wurde eine einfache Regenierbarkeit und gute Zyklenstabilität nachgewiesen.

Um die Kinetik weiter zu verbessern, wurde mithilfe zweier weiterer Arbeiten eine zusätzliche Möglichkeit der hierarchischen Strukturierung von POPs erarbeitet. Durch die erfolgreiche Verarbeitung der eigentlich nicht prozessierbaren, da unlöslich und unschmelzbaren, POPs in Fasermatten wurde eine offene und gasdurchlässige Struktur geschaffen. Die Prozessierung in 3D Objekte wurde während der Synthese mittels Elektrosinnens mit zwei unterschiedlichen Ansätzen durchgeführt. Die erste Arbeit befasste sich mit der Verarbeitung eines thermisch stabilen und amorphen mikroporösen organischen Polyimids (MOPI). Die Monomere des Polyimids wurden zusammen mit dem Templat Polyvinylpyrrolidon (PVP) versponnen, welches im Anschluss durch Pyrolyse entfernt wurde. Dies führte zu porösen, selbsttragenden Fasermatten mit hoher CO₂ Aufnahme von 3 mmol/g und einer Selektivität von bis zu 23. Ein weniger harscher Schritt der Entfernung des Templats wurde in der zweiten Arbeit für weniger thermisch stabile Systeme, wie die der kristallinen Gruppe der kovalentorganischen Gerüstverbindungen (COF), angewendet. Das Templat Polyacrylnitril (PAN) wurde hierbei über Soxhlet-Extraktion entfernt. Als Fasermatte wurde eine mechanisch stabile COF-Matte mit Oberflächen von bis zu 1153 m²/g (BET, N₂@77 K) erhalten.

Insgesamt beschäftigt sich die gesamte Arbeit mit der Verbesserung der Handhabung von POPs und beleuchtet anwendungsbezogene Probleme, wie der Verarbeitung in 3D Objekte und die verlangsamte Kinetik durch kleine Poren. Es wurde eine Möglichkeit der Herstellung sehr

kleiner Poren mit gleichzeitiger Überwindung der kinetischen Hemmung durch Einführung einer hierarchischen Porosität über zwei unterschiedliche Methoden entwickelt. Durch die einfache Einführung freier funktioneller Gruppen konnte die CO₂ Selektivität verbessert werden. Eine hervorragende Kinetik der Materialien wurde mittels Messungen im dynamischen Fluss bestätigt. Außerdem wurde die Prozessierbarkeit der Polymere ermöglicht. Durch weitere Untersuchungen und durch Investition in einfaches und kostengünstiges Upscaling könnte die Materialklasse der POPs zukünftig aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften, wie die der Variabilität in Synthese und Linkern und der einfachen Einführung verschiedener funktioneller Gruppen, Anwendung in großen Trennprozessen finden.

2 SUMMARY

The year 2022 turned out to be one of the warmest years since weather records began and caused headlines in Europe with numerous climate catastrophes. The importance of climate-neutral energy production is therefore becoming increasingly urgent, with major challenges ahead. To establish new energy production systems, they must be efficient, sustainable and cost-effective. In this context, it is important to research new technologies and materials reaching the path from laboratory scale to industrial application. Carbon dioxide separation from gas mixtures is expected to play a major role. Therefore, understanding and continuously improving the separation process and the materials required is particularly important. In this work, optimization studies in terms of CO₂ uptake and selectivity as well as handling of the materials under real conditions were performed for the material class of porous organic polymers (POPs), providing improved understanding of production, processing and separation.

The first section focuses on the synthesis and morphology control of difficult-to-synthesize systems with very small pores in the ultramicropores range (<0.7 nm). This pore size range is crucial for CO₂ sorption, but suffers from drawbacks. The design of this pore size requires very small linkers which react to form sterically stressed systems. This often causes a high number of defects or a low to non-existent yield. On the other hand, ultramicropores result in slowed diffusion of gases due to kinetic inhibition, making sorption processes uneconomical in terms of long cycle times. Both problems were addressed by developing a new synthesis route for two POPs that cannot be produced via the classical synthesis route. Using a solvent mixture of *m*-cresol and toluene, it was possible to produce the polymers with a yield of up to 91 % with an excellent degree of crosslinking. In addition, the adjustment of the solvent ratio resulted in smaller particles that formed a sponge-like structure. This open and hierarchical structure significantly improved the limited diffusion of gases during physisorption. Up to three times higher uptake values for CO₂ and CH₄ and an increase in surface area from 3 cm²/g to 487 cm²/g (Ar@87 K, BET) were achieved.

The influence of hierarchical structuring is expected mainly for separation processes in dynamic investigations, since kinetic effects are decisive here. Therefore, a second thesis deals with the innovative dynamic sorption, which has hardly been investigated in literature so far. For this project, the installation and commissioning of the measurement methodology and the first measurements in continuous flow were implemented. Two POPs with different proportions of

free functional groups were used as model systems. The introduction of free amino-groups resulted in an increase of CO₂ uptake by 15-33 % and a simultaneous decrease of N₂ uptake, which led to a remarkable increase of CO₂/N₂ selectivity. By achieving almost exclusively identical values in dynamic flow measurements, excellent kinetics were confirmed. Selectivities of up to 144 (CO₂/CH₄ 5:95, 40 °C) and a specific breakthrough time of 386 s/g were obtained. In addition, easy regeneration and good cycling stability were demonstrated.

In order to further improve the kinetics, an additional method of hierarchical structuring of POPs was developed with two further projects. An open and gas-permeable structure was created by successfully processing POPs, which are insoluble and infusible, in fiber mats. Processing into 3D objects was performed by electrospinning with two different approaches. The first work focused on the processing of a thermally stable and amorphous microporous organic polyimide (MOPI). The monomers of the polyimide were spun together with the template polyvinylpyrrolidone (PVP), which was subsequently removed by pyrolysis. This resulted in porous, self-standing fiber mats with high CO₂ uptake of 3 mmol/g and selectivities up to 23. A less harsh step of removing the template was applied in the second work for less thermally stable systems, such as covalent organic framework (COF). The template polyacrylonitrile (PAN) was removed via Soxhlet extraction. A mechanically stable COF mat with surface areas of up to 1153 m²/g (BET, N₂@77 K) was obtained.

Overall, the whole work is about improving the handling of POPs and highlights application-related problems, such as processing into 3D objects and slowed kinetics due to small pores. A way of preparing very small pores while overcoming kinetic inhibition by introducing hierarchical porosity via two different methods has been developed. CO₂ selectivity was improved by simply introducing free functional groups. Excellent kinetics of the materials was confirmed by dynamic flow measurements. In addition, the processability of the polymers was enabled. With further investigation and investment in simple and inexpensive upscaling, the POPs class of materials could gain application in large-scale separation processes in the future due to their excellent properties, such as variability in synthesis and linkers and ease of introducing different functional groups.

3 EINLEITUNG

3.1 Motivation und Zielsetzung

Kohlenstoff ist im natürlichen Kohlenstoffkreislauf eingebunden, der zwischen der Atmosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre und Lithosphäre stattfindet (Abb. 1). Dieses empfindliche Gleichgewicht ist durch den Menschen gestört.¹ Daher sprechen einige Geologen von einer neuen Epoche, dem Anthropozän, in welcher der Mensch einen enormen Einfluss auf biologische, geologische und atmosphärische Prozesse nimmt.² Die größte Störung des Gleichgewichts macht hierbei die Verbrennung fossiler Ressourcen für die Energieproduktion aus, wobei weltweit ca. 37,4 Gt Kohlenstoffdioxid pro Jahr emittiert werden.^{3,4} Diese Zahl wird aufgrund der jährlich wachsenden Zahl an Menschen auf der Erde und dem daraus resultierenden erhöhten Energiebedarf weiter steigen.^{2,5,6} Eine Konsequenz der Emissionen der letzten Jahrzehnte ist die Erhöhung der CO₂ Konzentration in der Atmosphäre auf 424 ppm (Stand Mai 2023) im Vergleich zu ~280 ppm vor der industriellen Revolution.^{2,7} Das Weltklima hat sich durch diesen Anstieg stark verändert und führt zu immer häufiger auftretenden extremen Wetterlagen.⁸ Um dieser Entwicklung entgegenzuwirken, wurde 2018 das bereits im Jahr 2015 vorgestellte „Paris Agreement“ von 195 Staaten unterzeichnet mit dem Ziel, die globale Erwärmung deutlich unter 2 °C zu halten.⁹ Zum Erreichen dieses Ziels müssen die CO₂ Emissionen schnellstmöglich erheblich reduziert oder sogar gestoppt werden.¹⁰

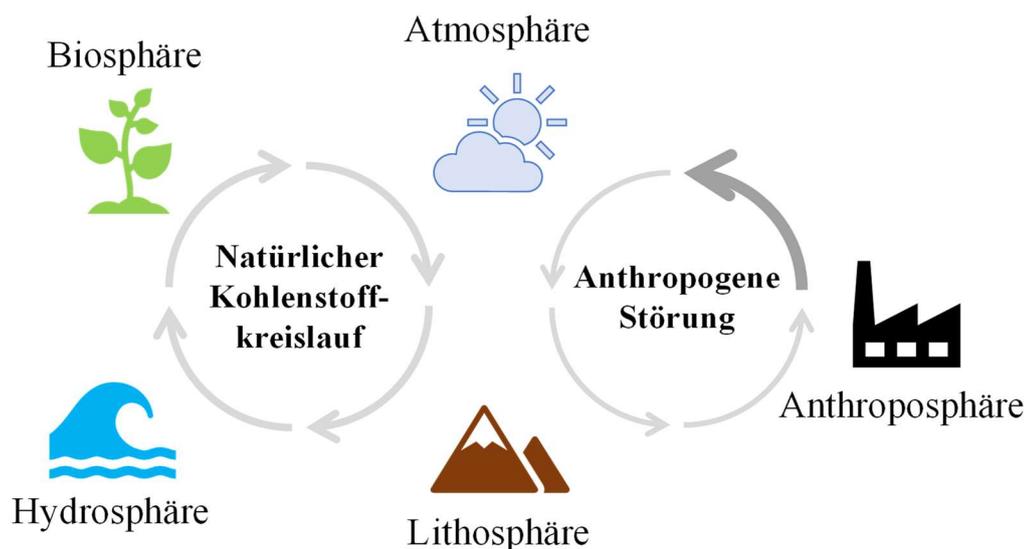


Abb. 1 Darstellung des natürlichen Kohlenstoffkreislaufs zwischen den vier natürlichen Sphären (Biosphäre, Atmosphäre, Hydrosphäre und Lithosphäre) und die Anthroposphäre, die durch anthropogene Störung das Gleichgewicht verschiebt. Adaptiert von Lit.¹

Da Technologien der erneuerbaren Energien noch nicht ausgereift sind, um genügend Energie zu produzieren, muss eine schnelle mittelfristige Lösung gefunden werden.^{10,11} Carbon Capture and Storage (CCS) und Carbon Capture and Utilisation (CCU) werden hierbei eine Schlüsselrolle spielen.^{10,11} Bei beiden Methoden handelt es sich um die Abtrennung von CO₂ aus Gasgemischen, sodass dieses nicht in die Atmosphäre gelangen kann. Sie unterscheiden sich lediglich in der Weiterverwertung des gewonnenen CO₂.¹¹ Bei CCS soll dieses im Anschluss permanent gespeichert, bei CCU weiterverwertet werden.^{11,12} Die Abtrennung ist die herausforderndste Stufe des Prozesses, da zum einen extrem große Mengen an Gasgemischen gefiltert werden müssen und zum anderen aufgrund der häufig geringen CO₂ Konzentrationen von z.B. 5 % (Aufreinigung von Methan) oder 15 % (Abgasreinigung) eine hohe Selektivität für CO₂ benötigt wird.¹³⁻¹⁶ Weltweit gibt es einige Pilotprojekte, in denen Carbon Capture in der Energieproduktion Anwendung findet. Diese teilen sich in Pre-, Post- und Oxyfuelcombustion auf.¹⁷ Bei Oxyfuelcombustion handelt es sich um die Verbrennung des Brennstoffs unter reinem Sauerstoff anstelle von Luft.¹⁵ So können deutlich höhere Temperaturen erreicht werden und als Abgas entsteht ein Gemisch aus CO₂ und H₂O, wobei letzteres durch Kondensation abgetrennt werden kann und reines CO₂ erhalten wird.¹⁵ Precombustion wird angewendet um Synthesegas (H₂/CO) nach der Wassergas-Shift Reaktion aufzureinigen.¹⁸

Beim Postcombustion Prozess wird das Abgas (15 % CO₂, überwiegend N₂, kleinere Anteile an H₂O, O₂, SO_x, NO_x und CO) nach der Verbrennung aufgereinigt.^{19,20} Dieses Verfahren ist vor allem aufgrund der Möglichkeit des Nachrüstens bereits bestehender Kraftwerke attraktiv.¹⁹ Die aktuell dominierenden Materialien sind hierfür Alkanolamine.³ Der Prozess der Separation wird Amine-Scrubbing oder Amin-Wäsche genannt.²¹ Doch auch diese Methode findet aufgrund ihrer aufwendigen und deshalb teuren Separation noch wenig Anwendung.³ Die Kosten, um eine Tonne CO₂ einzufangen, belaufen sich aktuell auf 60 \$.^{8,15} Der hohe Preis ist vor allem dem hohen Regenerationsaufwands der verwendeten Alkanolamine geschuldet.³ Bei der Reaktion solcher Materialien mit CO₂ handelt es sich um Chemisorption, die eine hohe Bindungsstärke von ca. 80 kJ/mol aufweist.^{3,22} Mit deutlich weniger Energieaufwand ist die Regeneration über Physisorption durch Druck- (PSA), Vakuum- (VSA) oder Temperaturwechselverfahren (TSA), aufgrund der geringeren Bindungsstärke der rein physikalischen Wechselwirkungen, realisierbar.²³ Für diese physikalische Adsorption müssen die verwendeten Materialien folgende Eigenschaften besitzen, um sich ideal zur Separation von CO₂ zu eignen: 1) Hohe Adsorptionskapazität, 2) hohe CO₂ Selektivität, 3) schnelle Adsorptionskinetik, 4)

hohe mechanische, chemische und thermische Stabilität, 5) schnelle Regeneration ohne hohen Energieaufwand und 6) geringe Kosten.^{24,25} Viele dieser Anforderungen werden durch die Klasse der porösen Materialien aufgrund ihrer hohen inneren Oberfläche erfüllt.²⁶ Oft diskutierte Adsorbensmaterialien sind daher Zeolithe, poröse Kohlenstoffe wie Aktivkohle oder Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs).^{3,23} Aktivkohle ist sehr kostengünstig in der Herstellung und bietet eine einfache Regeneration.²⁷ Allerdings ist die Aufnahmekapazität für CO₂ häufig nicht ausreichend.^{3,23} Während Zeolithe gute Aufnahmekapazitäten erreichen, ist deren Selektivität für CO₂ aufgrund der hohen Affinität zu Wasser meist gering.^{3,23,28,29} Hybridmaterialien wie MOFs bringen einen entscheidenden Vorteil. Aufgrund ihrer organischen Komponenten, können relativ einfach funktionelle Gruppen eingeführt werden, mit denen die Aufnahmekapazität und die Selektivität beeinflusst werden können.^{25,30–32} Allerdings zeigen MOFs meist eine geringe Stabilität gegenüber Wasser und anderen Verunreinigungen in der Luft.^{3,25}

Deutlich stabiler aufgrund von kovalenten Bindungen sind die rein organischen Netzwerke der porösen organischen Polymere (POPs).³³ POPs sind vorwiegend hochvernetzte Polymere die aufgrund ihrer steifen Linker nicht dicht packen können und so Poren ausbilden.²⁰ Dank der Vielzahl an möglichen Verknüpfungen wie z.B. C-C,³⁴ Imine,³⁵ Benzimidazole,³⁶ uvm. und der Vielzahl an Linkern, ist eine enorme Zahl an möglichen Netzwerken realisierbar.²⁰ Ähnlich der MOFs können auch hier funktionelle Gruppen über die organischen Baueinheiten eingeführt werden, um die Eigenschaften hinsichtlich der CO₂ Separationsfähigkeit positiv zu beeinflussen.^{20,37}

Die Kombination der Eigenschaften wie große Oberfläche, einstellbare Porengröße, hohe Stabilität und einfache Funktionalisierung machen POPs zu idealen Kandidaten für die Separation von CO₂.^{20,38} Die für eine hohe Aufnahme und Selektivität benötigten sehr kleinen Poren im Bereich des kinetischen Durchmessers von CO₂ (3,3 Å) haben jedoch den Nachteil, dass die Diffusion des Gases durch das Material deutlich verlangsamt wird.²⁰ Dies ist vor allem für die Betrachtung unter realen Bedingungen relevant. Typische Werte für Aufnahmen und Selektivitäten werden über Messungen im thermodynamischen Gleichgewicht berechnet.^{25,33,39} Eine klassische Auftrennung von Abgasen erfolgt jedoch unter kinetischer Kontrolle und kann so vor allem bei verlangsamer Diffusion zu abweichenden Ergebnissen führen.^{33,40} Ein weiterer Nachteil ist, dass es sich bei porösen Polymeren meist um feine Pulver handelt, die die Nutzung in einer Auftrennsäule deutlich erschwert.²⁵ Ein Grund dafür ist die Verdichtung des

Pulvers durch den Gasdruck, was zu einem Druckverlust in der Säule führen kann.¹² Die Ursache für das Fehlen von benötigten Formen wie Granulaten oder Membranen ist die Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit der Materialien, wodurch die Prozessierbarkeit schwierig gestaltet ist.^{25,34,41}

Ziel dieser Arbeit war daher die Verbesserung poröser organischer Polymere hinsichtlich der Verwendbarkeit als Trennmaterialien zur Separation von CO₂ bei Postcombustion Prozessen. Um das Problem der verlangsamten Diffusion aufgrund kleiner Poren zu verbessern, sollen zusätzlich zu den kleinen Poren größere Hohlräume eingeführt werden. Durch diese hierarchische Strukturierung werden die Gasmoleküle schneller durch das Polymer hin zu den kleinen und auf die Größe von CO₂ abgestimmten Poren transportiert.^{25,42} Hierbei sollen verschiedene Synthesebedingungen bei zwei mikroporösen organischen Polyimiden (MOPIs) mit sehr kleinen Linkermolekülen getestet werden. Aufgrund der gewählten kleinen Linker und der zu erwartenden hohen kinetischen Hemmung eigneten sich die beiden gewählten MOPIs sehr gut als Ausgangsmaterialien. Die Synthesebedingungen dieser Materialklasse wurde zudem schon häufig untersucht und der Bildungsmechanismus ist hinlänglich bekannt.^{43,44}

Des Weiteren sollen funktionelle Gruppen in MOPIs eingeführt werden, die die CO₂ Aufnahmekapazität und Selektivität positiv beeinflussen. Dieser Einfluss soll unter realen Bedingungen mit dynamischen Messungen in Gasgemischen untersucht und mit den thermodynamischen Daten verglichen werden. Hierbei soll ein Triptycen-basiertes MOPI verwendet werden, da mit diesem aufgrund seiner Struktur relativ einfach zusätzliche funktionelle Gruppen eingebracht werden können. Das nicht-funktionalisierte und das funktionalisierte MOPI sollen in Gemischen aus CO₂/N₂ 15:85 (Postcombustion Prozesse), CO₂/CH₄ 5:95 (Erdgasveredelung) und CO₂/CH₄ 50:50 (Biogasanlagen) auf ihre Selektivität, Regenerativität und Zyklenstabilität untersucht werden.

Zur Verbesserung der Prozessierbarkeit sollen selbsttragende, poröse Fasermatten hergestellt werden. Hierfür soll eine templatgesteuerte Synthese verwendet werden, bei der das Templat im Anschluss an die Herstellung entfernt wird und eine selbsttragende Form erhalten wird. Um die Möglichkeit der Anwendbarkeit für verschiedene Materialklassen zu belegen, soll sowohl ein amorphes MOPI als auch ein kristallines COF verwendet werden.

3.2 Poröse Materialien

Porosität ist definiert als das Verhältnis des gesamten Porenvolumens zum Volumen des Partikels.^{45,46} Der Begriff Nanoporosität wird für Poren mit einem Durchmesser von < 100 nm verwendet.⁴⁵ IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) hat für den Bereich der Nanoporosität eine Einteilung in verschiedene Porengrößen unternommen.^{45,46} Diese Einteilung beruht hauptsächlich auf Wechselwirkungen zwischen Wirt (porösem Material) und Gast (Flüssigkeit oder Gas in der Pore).⁴⁷ Die Makroporen decken mit 50-100 nm die größten Poren in dieser Einteilung ab. In dieser Größenordnung verhalten sich die Poren nahezu wie eine flache Oberfläche, da die gegenüberliegenden Porenwände aufgrund des großen Abstands nicht miteinander interagieren. Im Bereich der Mesoporen, die sich zwischen 2 und 50 nm bewegen, sind sich die Porenwände näher, wodurch es neben der Gast-Gast-Wechselwirkung nun auch vermehrt zu Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast kommt.⁴⁷ Dies nimmt einen enormen Einfluss auf die Eigenschaften des Gastes wie z.B. auf Schmelz- oder Siedepunkt.⁴⁷ Poren < 2 nm werden als Mikroporen bezeichnet, wobei zwischen engen Mikroporen (Ultramikroporen) mit einem Porendurchmesser von $< 0,7$ nm und weiten Mikroporen (Supermikroporen) mit einem Porenbereich zwischen 0,7 und 2,0 nm unterschieden wird.⁴⁵ In diesem Bereich der sehr kleinen Poren dominiert die Wirt-Gast-Wechselwirkung, sodass die Eigenschaften drastisch verändert werden.⁴⁸ Neben der Einteilung poröser Materialien in ihre Porengröße können diese auch in ihre Funktionalität unterschieden werden. Einige wichtige Gruppen werden im Folgenden vorgestellt.

3.2.1 Anorganische poröse Materialien

Die Geschichte der porösen Materialien geht bis in die Antike zurück.⁴⁹ Bereits die Ägypter nutzten poröse Aktivkohle für medizinische Zwecke.⁴⁹ Die ersten Zeolithe wurden von dem schwedischen Mineralogen Axel Frederick Cronstedt im Jahr 1756 entdeckt, der auch den Namen „siedender Stein“ (griechisch *zeo*: sieden und *lithos*: Stein), aufgrund des Verdampfens von Wasser aus Poren beim Erhitzen der Materialien, prägte.^{49,50} Sie kommen in der Natur vor, können aber auch synthetisch hergestellt werden.⁵¹ Zeolithe sind im Allgemeinen mikroporöse, kristalline Alumosilikate. Durch die Substitution von Silizium mit Aluminium in der Kristallstruktur entsteht eine negative Ladung, die durch Kationen (meist Natrium, Barium oder Kalium) ausgeglichen wird. Diese Ladungen führen zu einer hohen Affinität der Materialien zu polaren Molekülen wie CO_2 und H_2O .⁵¹ Die hohe Hydrophilie und der reversible Prozess der

Wasseradsorption macht Zeolithe attraktiv für die Verwendung als Trocknungsmittel.^{52,53} Seit den 1950er Jahren werden Zeolithe industriell angewendet und finden heute unter anderem Anwendung als Molekularsiebe, Katalysatoren für „Catalytic Cracking“, Trocknungsmittel in Geschirrspülern oder in selbstkühlenden Bierfässern.^{52,54,55} Da Wasser bevorzugt adsorbiert wird, ist die Nutzung von Zeolithen zur selektiven CO₂ Separation für Abgas, welches ca. 5-7 % Wasser beinhaltet, jedoch eingeschränkt.^{3,20,28,29}

Außerdem ist die Diffusion der Gase durch die kleinen Poren im Mikroporenbereich stark eingeschränkt.⁵⁶ Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass die Moleküle durch die kleinen Porengrößen im ständigen Kontakt zu den Porenwänden sind, von denen eine gewisse Wechselwirkung ausgeht.⁵⁷ Es gab daher zahlreiche Forschungen um Zeolithe mit größeren Poren herzustellen.⁵⁶ Einen Durchbruch ist durch die Entdeckung mesoporöser Silikamaterialien gelungen, deren bekannteste Vertreter MCM-41 und SBA-15 sind. Mit diesen wurde das erste Mal die Porengröße der Zeolithe im Mikroporenbereich überschritten.⁴⁹ Da für eine gute CO₂ Adsorption jedoch kleine Poren benötigt werden, weisen diese Materialien keine guten CO₂ Aufnahmekapazitäten auf.²⁴ Durch die Funktionalisierung der Materialien mit Aminofunktionen ist es allerdings möglich, die CO₂ Performance deutlich zu verbessern.^{24,58} Dank der hohen Porosität und der hohen Silanolgruppendichte mesoporöser Silikamaterialien, können Aminogruppen in der Regel relativ einfach postsynthetisch in die Poren eingeführt werden.^{59,60}

3.2.2 Hybridmaterialien

Das Einführen funktioneller Gruppen zur Einstellung der Eigenschaften ist für anorganische Materialien auf wenige Möglichkeiten beschränkt. Durch die Einführung organischer Baueinheiten im Netzwerk werden mehr Reaktionsstellen verfügbar und die Funktionalisierung wird deutlich einfacher und variabler.⁶¹ In den 1980er Jahren wurden die ersten Hybridmaterialien bestehend aus anorganischen und organischen Einheiten entwickelt.⁴⁹ Den Durchbruch erreichte 1999 Omar Yaghi mit der Herstellung der ersten dauerhaft porösen Metallorganischen Gerüstverbindung (MOF), welche auch nach Entfernen des Lösungsmittels ihre Kristallinität und Porosität beibehält.^{49,62} MOFs bestehen im Allgemeinen aus einem anorganischen Cluster und organischen Linkern, die über koordinative Bindungen vernetzt sind.⁶¹ Sie sind kristallografisch genau definierte Netzwerkstrukturen, die eine hohe Kristallinität aufweisen.^{61,63} Die Synthese wird als ein Teilgebiet der sogenannten retikularen

Chemie verstanden, die die Bindung ausgedehnter Strukturen durch die Verbindung einzelner Baueinheiten beschreibt.⁶⁴ Durch die Vielzahl an möglichen Strukturen und der daraus resultierenden großen Spannbreite an Eigenschaften, können MOFs ein breites Spektrum an möglichen Anwendungsfeldern abdecken.⁶³ Beispiele finden sich unter anderem in der Energiespeicherung, der Katalyse, der Medizin oder in der Gasseparation.⁶³

Aufgrund ihrer hohen Oberflächen von bis zu 6000 m²/g und der teilweise hohen Affinität zu CO₂, werden sie auch für die Trennung von CO₂ aus Gasgemischen diskutiert.^{3,17,65} Hohe CO₂ Aufnahmen können z.B. durch offene bzw. ungesättigte Koordinationsstellen im Netzwerk entstehen. Diese sind elektronenarme Lewis-Säuren und interagieren daher, ähnlich wie Zeolithe, mit elektronenreichen Molekülen wie CO₂.⁶⁴ Jedoch ist auch hier die Affinität zu Wasser sehr hoch, wodurch die Aufnahme unter feuchten Bedingungen stark reduziert wird.^{66,67} Eine andere Strategie der Erhöhung der CO₂ Affinität beinhaltet die Funktionalisierung der organischen Baueinheiten. So können z.B. Amine eingeführt werden, die die CO₂ Aufnahme erhöhen können.^{23,63,68} Bis auf vereinzelte Ausnahmen sind MOFs jedoch wenig wasser- und luftstabil. Wasserdampf und andere Verunreinigungen in der Gasmischung können die organischen Liganden verdrängen und so Defekte im Kristallgitter erzeugen, die zu einer schnellen Degradation der MOFs führen, was die Anwendung unter realen Bedingungen unmöglich macht.^{3,25}

3.2.3 Organische poröse Materialien

Eng verwandt mit den MOFs ist die rein organische Gruppe der kovalentorganischen Gerüstverbindungen (COFs).⁴⁹ Ihre größten Gemeinsamkeiten zu den MOFs liegen in der Kristallinität, der langreichweitigen Ordnung und der engen Porengrößenverteilung.^{38,43,69,70} Die kristalline Struktur entsteht durch den reversiblen Charakter der Synthese, wodurch die Netzwerkbildung thermodynamisch kontrolliert stattfindet.^{71,72} Ein großer Vorteil gegenüber der MOFs ist die Ausbildung des Netzwerks über eine Selbstanordnung der organischen Baueinheiten durch kovalente Bindungen, die deutlich stabiler als die koordinativen Bindungen der MOFs sind.^{20,38,69,73} Die Polymerisation eines multifunktionellen Monomers kann zu zahlreichen möglichen Architekturen führen. Die Morphologie wird hierbei von verschiedenen Faktoren beeinflusst, wie z.B. der chemischen Struktur der Monomere, den Reaktivitäten der funktionellen Gruppen oder der Verschränkung der Segmente.⁷² Jede geringe Abweichung der Synthesebedingungen kann zu unterschiedlichen Porenmorphologien

führen.⁷² Die Wahl der Einheiten ist entscheidend für die Größe und Form der Poren, die von 1 bis 5 nm Durchmesser reichen können.⁶⁹ Außerdem sollten die Bausteine starr und symmetrisch sein, um der hohen Grenzflächenenergie und dem Kapillardruck zu widerstehen, der durch Mikroporen entsteht und zu einem Zusammenbruch des Netzwerks führen kann.⁷²

Im Gegensatz zu den MOFs besitzen COFs keine Metallzentren sondern bestehen nur aus leichten Elementen wie C, H, N, B und O und weisen daher eine geringere Dichte auf.^{74,75} Die ersten erfolgreich synthetisierten COFs wurden 2005 in der Arbeitsgruppe von Omar Yaghi entwickelt.⁷⁶ Bei diesen handelt es sich um 2D COFs, die einzelne übereinander gestapelte Schichten bilden.^{74,76} Der erste 3D COF wurde 2007 veröffentlicht.^{77,78} 3D COFs bilden ihre Struktur dank eines sp^3 -Kohlenstoff- oder Silanatoms dreidimensional aus.⁷⁴ Sie haben häufig hohe spezifische Oberflächen von über 4000 m^2/g und hohe Porenvolumina, wodurch sie für die CO_2 Separation interessant sind.^{38,74} 2D COFs haben im Gegensatz meist eine geringere Porosität. Ihre Performance als CO_2 Separator kann jedoch durch die Einführung von CO_2 -affinen Gruppen wie Carboxy- oder Aminogruppen kompensiert werden.³⁸

Mit der Einführung von COFs wurde aufgrund ihrer verbesserten Stabilität und der einfachen Funktionalisierbarkeit ein großer Schritt hin zu guten CO_2 Separationsmaterialien getan.^{79,80} Die kristalline Struktur der COFs verhindert allerdings eine Einstellung der Porengröße im Ultramikroporenbereich, welcher jedoch der entscheidende Bereich für die CO_2 Adsorption in Niedrigdruckbereich ist.^{25,79,81} Dieser Porenbereich kann mit amorphen POPs realisiert werden, welche aufgrund ungeordneter Interpenetrationen und hochgradig vernetzter Strukturen Ultramikroporen ausbilden können.⁷⁰ Die Reaktion findet hierbei unter kinetischer Kontrolle statt, was zu ungeordneten Materialien mit vorwiegend amorpher Morphologie führt. Die dauerhafte Porosität dieser Materialien hängt dabei stark von der Steifigkeit des Polymernetzwerks ab.^{43,72}

Das erste Beispiel eines amorphen POPs wurde bereits 1969 von DAVANKOV ET AL. veröffentlicht.^{82,83} Ihnen war es möglich Polystyrolketten zu vernetzen, wodurch ein starres Netzwerk entstehen konnte.⁸³ Diese Materialklasse ist eine Untergruppe der POPs und wird Hypervernetzte Polymere (HCPs) genannt. HCPs sind also streng genommen keine neue Materialklasse. Sie wurden in den letzten Jahren jedoch wiederentdeckt und intensiv an ihnen geforscht.⁸⁴ Die Synthese der HCPs basiert zum größten Teil auf der Friedel-Crafts-Chemie. Die Vernetzungsgruppen können entweder interne Vernetzer sein, die bereits in den Linkern eingebaut sind, oder externe Vernetzer wie z.B. Dimethoxymethan.⁸⁵⁻⁸⁷ Durch die Verwendung

eines externen Vernetzers ist es theoretisch möglich jeden aromatischen Linker zu einem HCP umzusetzen.⁸⁵ Der hohe Vernetzungsgrad der Polymere macht diese jedoch unlöslich und unschmelzbar, was eine Prozessierung deutlich erschwert.⁴¹

Eine lösliche und daher besondere Klasse der amorphen POPs sind die Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs). Bei diesen handelt es sich nicht um ein Netzwerk, sondern um lineare Polymerketten, wodurch die Löslichkeit gegeben ist. Die Porosität entsteht in diesem Fall durch sterisch anspruchsvolle Linker wie z.B. solche mit Spirozentrum, die aufgrund ihrer Struktur nicht dicht packen können. Mit den HCPs und PIMs wurden nur zwei von einer Vielzahl von veröffentlichten POPs genannt. Da die Synthesebedingungen durch den Verzicht auf eine kristalline Struktur nicht so sehr eingeschränkt sind wie bei den COFs, sind noch weitaus mehr Strukturen realisierbar.⁷⁰ Mögliche Reaktionen sind Boronsäurekondensation, Iminbildung, Suzuki-Kupplung, Sonogashira-Reaktion, Yamamoto-Reaktion und viele mehr.⁷⁰ Die Synthese der amorphen POPs ist im Allgemeinen günstig und einfach, was sie attraktiv für verschiedene Anwendungen macht, wie z.B. Katalyse, Sensorik, Optoelektronik oder Energiespeicherung.^{25,70,88-91} Sie werden aufgrund ihrer geringen Dichte, ihrer hohen thermischen und chemischen Stabilität, ihrer großen Oberfläche und ihrer einstellbaren Porengröße und Funktionalität als potenzielle CO₂ Sorbentien angesehen.^{65,70} Porengröße und Funktionalität können hierbei über flexible Synthesestrategien dieser Materialien eingestellt und auf die Zielverbindungen angepasst werden.⁹²

In den letzten 15 Jahren haben sich hoch vernetzte mikroporöse Polyimide (MOPIs) als eine wichtige Klasse funktioneller poröser Materialien herauskristallisiert.^{44,93} Sie sind aufgrund der hohen Polarität der funktionellen Imidgruppen und der großen Anzahl von Monomeren, die durch einfache Polykondensation reagieren, vielversprechend.⁹⁴ Polyimide im Allgemeinen zählen zu den Hochleistungspolymeren. Dank ihrer vielen vorteilhaften Eigenschaften, wie z.B. der niedrige Spannungs-/Wärmeausdehnungskoeffizient und die sehr guten elektrischen Eigenschaften (ausgezeichnetes Redoxverhalten, niedrige Dielektrizitätskonstante, hoher spezifischer Widerstand und hohe Durchbruchspannung), finden sie eine Reihe von Verwendungen in einer Vielzahl von elektronischen Geräten.^{65,95,96} Poröse Polyimide mit großer spezifischer Oberfläche, hoher Porosität und hervorragender physikalisch-chemischer Stabilität haben in vielen weiteren Anwendungsbereichen große Aufmerksamkeit erregt, z.B. bei der Wasserstoffspeicherung,⁹⁷ der Medikamentenabgabe,⁹⁸ der Katalyse,⁹⁹ der Chemosensorik,¹⁰⁰ der Absorption flüchtiger organischer Verbindungen,¹⁰¹ der Abwasser-

behandlung,¹⁰² und insbesondere bei der Abtrennung von CO₂.^{44,93,103} Aufgrund ihrer hervorragenden physikalisch-chemischen Eigenschaften eignen sie sich besonders für die harschen Bedingungen der Postcombustion Gastrennung, wie der langfristigen Aussetzung hoher Temperaturen oder korrosiver Gase.^{44,93,94} Außerdem wird durch die außergewöhnliche chemische Stabilität und die Wasserstabilität eine Wiederverwendbarkeit über viele Zyklen ermöglicht, die aufgrund der physisorptiven Wechselwirkung eine Regeneration mit milden Bedingungen zulässt.^{20,25}

Der klassische Syntheseansatz von Polyimiden ist die Polykondensation von meist multifunktionalen Aminen mit Dianhydriden, wobei in der Regel toxische Lösungsmittel und Katalysatoren (z.B. *m*-Kresol und Isochinolin) verwendet werden.^{92,93,103,104} Beim Mechanismus handelt es sich um einen zweistufigen Prozess. Im ersten Schritt entsteht ein Carbonsäureamid. Die Reversibilität dieses Reaktionsschrittes kann unter anderem ausgenutzt werden um Fehler im Gerüst auszubessern. Die darauffolgende irreversible Imidisierung schließt den Ring und das cyclische Imid entsteht.^{105,106}

3.3 Verarbeitung poröser Polymere

Polymere sind aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. Für die Verwendung ist die Verarbeitung in verschiedene Formen zwingend notwendig. Die Verarbeitung von Polymeren ist hierbei stark abhängig von deren Eigenschaften.¹⁰⁷ Man unterscheidet klassische Polymere grob in Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste.¹⁰⁸ Thermoplaste sind unvernetzte Polymere und daher reversibel in bestimmten Temperaturbereichen verformbar.¹⁰⁸ Aus diesem Grund ist die Verarbeitung dieser Polymere relativ einfach und kann über bewährte Methoden wie der Extrusion oder des Spritzgießens erfolgen.¹⁰⁸ Der Prozess des Aufschmelzens und wieder Erstarrens kann hierbei wiederholt stattfinden.^{109,110} Elastomere und Duroplasten können hingegen nur einmal bei der Herstellung in Form gebracht werden, da die Vernetzung dieser Polymere ein Aufschmelzen verhindert.^{109,110} Die Vernetzung der Elastomere ist weitmaschig und deren Glasübergangspunkt befindet sich unterhalb der Betriebstemperatur, wodurch diese formfest, aber elastisch verformbar sind.^{111,112} Bei Duroplasten ist die Vernetzung viel engmaschiger, was die Verformung und daher die Verarbeitung nach der Herstellung verhindert.^{109,111,112} Aus diesem Grund werden in der Herstellung lösliche oder schmelzbare Vorprodukte hergestellt.¹¹¹ Diese werden in Form gebracht und nachträglich durch Temperatur, Katalysatoren oder Röhren vernetzt bzw. vulkanisiert.^{109,112}

Poröse Polymere teilen aufgrund ihres hohen Grads der Vernetzung viele Eigenschaften der klassischen Duroplaste, z.B. die der Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit.^{41,109,113} Die Vernetzung findet für POPs allerdings nicht nachträglich durch Vulkanisierung statt sondern entsteht schon während der Synthese durch die Verwendung starrer, multifunktionaler Linker.^{41,114} Durch diese Eigenschaften existieren die meisten POPs lediglich als Pulver.¹¹⁴ Für nahezu alle Anwendung sind bestimmte Formen wie Membranen, Granulate oder 3D Objekte jedoch extrem förderlich.^{42,79,115,116}

Bei den Trennmethoden von CO₂ aus Abgasen wie PSA, VSA oder TSA befinden sich die Adsorbentien in einer Trennsäule.²⁴ Feine Pulver bringen hierbei einen entscheidenden Nachteile mit sich. Neben der schwierigen Handhabung feiner Pulver kann es zu einem hohen Druckverlust in der Säule kommen.^{24,116,117} Mithilfe von makroskopischen Formen kann dem entgegengewirkt werden.^{117,118}

Neben den iterativen Trennmethoden kann außerdem noch die kontinuierliche Trennung mittels Membran eine große Rolle spielen. Da es sich um eine kontinuierliche Methode handelt, hat diese den Vorteil den Durchsatz deutlich zu erhöhen. Wichtige Eigenschaften für Membranen

sind unter anderem eine 1) hohe CO₂ Durchlässigkeit und 2) hohe CO₂ Selektivität.¹¹⁹ Diese beiden Eigenschaften sind bei dichten Polymermembranen durch den Robeson-Plot begrenzt.¹²⁰ Dieser Plot beschreibt das umgekehrt proportionale Verhalten zwischen Permeabilität und Selektivität von Polymermembranen. Durch eine logarithmische Darstellung zeigt sich eine Grenze, über der es praktisch keine Werte in der Literatur gibt.¹²⁰ Dennoch dominieren dichte Polymermembranen derzeit den Weltmarkt, da sie relativ billig und in der Regel leicht herzustellen sind.¹²¹ Sie werden typischerweise aus Celluloseacetat, Polysulfon, Polydimethylsiloxan und Polyimiden hergestellt.¹²²

Um das Problem der Begrenzung durch den Robeson-Plot zu überwinden, werden Füllstoffe, die den Transport verbessern können, in dichte Polymermembranen eingebettet.¹²³ Dieses Prinzip wird als Mischmatrixmembranen (MMM) bezeichnet.⁸ Als Füllstoffe können sowohl nichtporöse (z.B. Nanopartikel) als auch poröse Materialien (z. B. Zeolithe, MOFs) verwendet werden, wobei letztere zur Verbesserung der Permeabilität und Selektivität auf der Grundlage des porösen Netzwerks eingesetzt werden. Diese Arten von MMMs werden in der Regel durch Lösungsmischung, in-situ-Polymerisation und Sol-Gel-Verfahren hergestellt.¹²⁴ NABAIS ET AL. untersuchten den Einfluss des MOF Fe(BTC) als Füllstoff in Matrimid®5218 in Abhängigkeit von der Füllstoffmenge.¹²⁵ Mit dieser Methode konnten sie die CO₂ Permeabilität von $14,6 \pm 0,1$ auf $217,9 \pm 0,2$ barrer und die Selektivität von $4,4 \pm 0,2$ auf $23,1 \pm 0,3$ des resultierenden MMMs erhöhen.¹²⁵ Dennoch herrschen viele Probleme mit MMMs, z.B. schlechte Grenzflächenkompatibilität zwischen Füllstoff und Polymermembran was zu einer niedrigen Beladung führt, schwierigere Verarbeitbarkeit, deutlich höhere Materialkosten und vor allem Sprödigkeit der Membranen.¹²⁵ Um das Kompatibilitätsproblem zu überwinden, können die Oberflächen von MOFs funktionalisiert werden, um die MOF/Polymer-Grenzflächenhaftung zu verbessern.¹²⁶ ZHU ET AL. wendeten dieses Konzept bei MIL-53 (Al) an, indem sie das MOF mit Aminosilan modifizierten. Die Alkylketten des Silans können Wasserstoffbrückenbindungen mit den Polymerketten der Matrix bilden, wodurch die Kompatibilität der Komponenten erhöht wird.¹²⁷ Aufgrund ihrer rein organischen Struktur haben kovalente organische Gerüste (COFs) von Natur aus eine bessere Kompatibilität mit organischen Polymermatrizen als MOFs und eignen sich daher für den Einsatz ohne Funktionalisierung.¹²⁸ Am Beispiel von COF-300, das in 6FDA-DAM (glasartiges Polymer) oder Pebax (gummiartiges Polymer) eingebettet ist, zeigten CHENG ET AL. einen signifikanten Anstieg der Permeabilität mit zunehmendem Füllstoffgehalt.¹²⁹ Allerdings ist auch die Grenzflächenkompatibilität von COFs nicht ideal. Dies führt zu Hohlräumen und Defekten, die

verhindern, dass das volle Potenzial der COFs ausgeschöpft wird. Darüber hinaus führt die schlechte Wechselwirkung zu einer Agglomeration der Füllstoffe und daher zu einer verminderten mechanischen Stabilität.¹²⁸ Daher ist die Herstellung von substratgestützten COF-Filmen oder freistehenden COF-Filmen ein wichtiges Forschungsthema, um neue Anwendungen von COFs zu realisieren.¹¹⁵ Einige COFs wurden bereits erfolgreich als Membranen hergestellt, z.B. durch in-situ-Wachstum oder mit der Schicht-für-Schicht-Methode.^{130,131}

Auch andere makroskopische Objekte konnten bereits mit porösen Materialien als Ausgangsmaterial realisiert werden. Hierbei spielt vor allem der 3D Druck eine entscheidende Rolle.⁴¹ Es wurden beispielsweise Zeolithe mit Bindermaterialien oder Zeolith-Polymer-Hybride, bestehend aus Polyamidimid (Torlon®) und den Zeolithen 13X und 5A, zu 3D Objekten gedruckt.^{24,132,133} Auch organische poröse Materialien wurden für den 3D Druck bereits verwendet, indem COFs in Monolithe entworfen wurden.^{41,115,134} KE ET AL. gelang es unter anderem den β -ketoaminverknüpften COF TpPa-1 mithilfe einer templatgestützten Methode über 3D Druck zu einem robusten 3D Monolithen herzustellen.^{42,135} Pluronic F127 diente hierbei als Templat und wurde zusammen mit den beiden Monomeren gelöst.^{42,135,136} Das entstandene F127/Imin-Polymer-Hydrogel wurde im Anschluss zu einer Gitterpyramide gedruckt und die Polykondensation wurde durch langsames Entfernen von Wasser eingeleitet.⁴² Durch anschließende Wärmebehandlung wurde die Polymerisation und die Umwandlung zu einem kristallinen Material realisiert.⁴² Das Templat wurde im Anschluss herausgewaschen, sodass eine selbsttragende TpPa-1 COF Pyramide mit einer Oberfläche von 587 m²/g (BET, N₂@77 K) entstand.⁴²

Eine weitere vielversprechende Technik ist das Elektrosponnen, das die relativ einfache und kostengünstige Herstellung von Nanofasermembranen ermöglicht.¹³⁷ Das Verfahren kann auf synthetische oder natürliche Polymere, sowie auf Metalle und Keramiken angewendet werden. Fasern mit komplexer Architektur oder geordnete Faseranordnungen können durch spezielle Elektrosponnverfahren hergestellt werden.¹³⁷ Nanofasern mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern weisen eine gute mechanische Stabilität und einen äußerst geringen Widerstand gegen den Gastransport und damit eine extrem schnelle Kinetik auf.¹³⁷ Sie besitzen mehrere hervorragende Eigenschaften, wie eine hohe spezifische Oberfläche, eine offene Porosität und eine flexible Oberflächenfunktionalisierung, was eine Vielzahl an möglichen Anwendungsfeldern eröffnet.

Elektrogesponnene Nanofaser-basierte Filtermedien versprechen eine extrem hohe Filtrationseffizienz für feine Partikel und einen relativ geringen Druckverlust. Es wird ebenfalls die Nutzung als Adsorptionsmittel zur Schadstoffentfernung von toxischen Gasen, Schwermetallionen oder organischen Verunreinigungen diskutiert.¹³⁷ Für die Verarbeitung nanoporöser Materialien mittels Elektrosinnens wurden bereits erfolgreich MOF-Membranen hergestellt, indem MOF-Nanokristalle mit einer Polymerlösung gemischt und zusammen versponnen wurden.^{138,139} Unlösliche und unsmelzbare Polymere konnten ebenfalls mit dieser Technik prozessiert werden. HOU ET AL. stellten mit Hilfe des Elektrosinnens das nicht verarbeitbare Polymer Polybisbenzimidazobenzophenanthrolin-dion (BBB) her.¹⁴⁰ Dazu wurde Polyvinylpyrrolidon (PVP) als Hilfspolymer verwendet, das zusammen mit den beiden Monomeren gelöst und zu einer faserförmigen Membran versponnen wurde. Nach einer Wärmebehandlung bildete sich BBB aus, und PVP wurde anschließend durch Pyrolyse entfernt, so dass eine selbsttragende BBB-Nanofasermembran entstand.¹⁴⁰

All diese Techniken zur Verarbeitung poröser Materialien verbessert die Handhabung dieser erheblich und kommt der realen Umsetzung zur Verwendung als CO₂ Trennmaterialien und verschiedenster anderer Anwendungen einen Schritt näher.^{12,41,115,134}

3.4 Anforderungen an CO₂ Separationsmaterialien

Die spezifische Oberfläche ist häufig ein wichtiger Indikator für die Verwendung poröser Materialien. Für die CO₂ Aufnahme und Selektivität spielt diese jedoch nur bei hohen Drücken eine Rolle. Soll die Trennung bei niedrigem Partialdruck stattfinden, wie es bei der Separation nach Verbrennungsprozessen der Fall ist, spielt vor allem die Porenstruktur eine wichtige Rolle.^{20,70} Wenn die Porengröße präzise nahe des kinetischen Durchmessers von CO₂ (3,3 Å) eingestellt wird, kann die Speicherkapazität bei niedrigem Partialdruck deutlich erhöht werden.^{20,70} Die CO₂ Moleküle können hierbei mit mehreren Flächen der Poren in Wechselwirkung treten, während andere Gasmoleküle aufgrund ihrer geringen Polarisierbarkeit keine starken Wechselwirkungen eingehen können.²⁰ Dieser Porenbereich kann mit amorphen MOPIs realisiert werden.⁷⁰ Die amorphe Natur macht es allerdings schwierig die Porengröße genau einzustellen.⁷⁰

Der Einfluss der Syntheseparameter wie der Temperatur, des Mediums, der Reaktionsaktivität der Monomere und der Konfiguration der Bausteine auf die Kontrolle der Porenmorphologie und deren Auswirkungen auf praktische Anwendungsfelder wie der Gastrennung wurde mehrfach untersucht.^{72,92} Zur Porenmorphologie zählen unter anderem die Porengröße und -verteilung, die Porenform und das Vernetzungsverhalten.^{72,92} Unter anderem wurde die spezifischen Oberflächen der MOPIs vergrößert und die Affinität der Gasmoleküle durch verschiedene chemische Modifizierungsmethoden verbessert.⁹³ Simulationen haben hierbei gezeigt, dass CO₂ sowohl als Lewis-Säure als auch als Lewis-Base an Phenylringe und polare Funktionalitäten des porösen Netzwerks binden kann. Daher ist der Einbau solcher Komponenten ein vielversprechender Ansatz, um die CO₂ Sorption zu optimieren.⁴⁴

Aufgrund dieser Wechselwirkungen und der Starrheit der Linker bestehen in der Tat eine Vielzahl von MOPIs vollständig aus aromatischen Benzolringen.^{44,93,97} Hierbei bilden sich allerdings Charge-Transfer (CT) Komplexe zwischen den nukleophilen Imid-Fünfringen und den elektrophilen Sechsringen.⁹³ Die starken CT-Wechselwirkungen können dazu führen, dass die Poren lokal verengt und somit schlechter zugänglich werden. Um dies zu verhindern kann die CT-Wechselwirkung durch den Austausch der Phenylgruppen durch cycloaliphatische Gruppen abgeschwächt werden.⁹³ Ein Beispiel ist MOPI-IV, welches den aliphatischen Linker Bicyclo[2,2,2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarbonsäuredianhydrid verwendet.⁴⁴ Dieser Linker bildet zusammen mit Tetrakis(4-aminophenyl)methan gut zugängliche Ultramikroporen aus, sodass eine hohe CO₂ Aufnahme erreicht wird.⁴⁴

Der lewis-saure Charakter und das im Vergleich zu den meisten anderen Gasen sehr viel höhere Quadrupolmoment von CO₂ wechselwirkt deutlich stärker mit polaren Funktionen und verspricht daher eine hohe Affinität zu polaren Materialien.^{43,70,103,141,142} Die Einführung verschiedener Heteroatome wie z.B. N, O, S oder P kann die Polarität des Netzwerks und somit die Affinität zu CO₂ erhöhen.^{25,65,70} Die Polarität kann zum einen über das Einführen freier Gruppen an der Oberfläche erhöht werden. So wurden z.B. POPs mit Amino-,¹⁴³ Nitro-,¹⁴⁴ Carboxyl-,⁷³ Hydroxyl-,¹⁴⁵ Sulfonylgruppen¹⁴⁶ durch direkte Polymerisierung funktioneller Monomere oder durch postsynthetische Modifizierung hergestellt.^{70,92} Zum anderen können die Funktionalitäten durch die Verknüpfungsgruppe, wie z.B. bei den sehr polaren Gruppen der Benzimidazole oder Imide entstehen.^{65,70,147}

Aufgrund des Vorhandenseins von Stickstoff- und Sauerstoffatomen durch die Imidverknüpfung, welche zu einer gewissen Polarität des Polymergerüsts führt, sind MOPIs eine vielversprechende Klasse für die Verwendung als CO₂ Trennmaterialien. Zudem können weitere freie Funktionalitäten durch die Vielzahl an möglichen Aminolinkern realisiert werden, die die Eigenschaften der Polymere stark beeinflussen können.^{43,103,141,142} SHEN ET AL.¹⁴⁴ konnten den Einfluss von freien Nitrogruppen auf ein poröses Polyimid, bestehend aus einem Adamantan-Baustein als Aminolinker und Naphthalen-1,4,5,8-tetracarboxyldianhydrid, zeigen, indem sie dieses postsynthetisch modifizierten. Obwohl die über die BET-Gleichung (N₂@77 K) berechnete spezifische Oberfläche von 770 auf 290 m²/g nach der Modifizierung sank, konnte die CO₂ Aufnahme bei 0 °C und 1 bar von 3.4 auf 4.0 mmol/g gesteigert werden.¹⁴⁴

Während die polare Oberfläche, die für eine hohe CO₂ Adsorption und Selektivität erforderlich ist, bereits durch die polare Imidgruppe in MOPIs bereitgestellt wird, kann die zusätzlich benötigte Ultramikroporosität durch die Verwendung kleiner, starrer Linkermoleküle erreicht werden.⁹⁴ Kleine Poren verbessern die Selektivität von CO₂ gegenüber der vergleichsweise im kinetischen Durchmesser größeren Gase N₂ und CH₄ durch große elektrische Feldgradienten und durch kinetische oder molekulare Siebeffekte.²⁵

Allerdings bringen solch kleine Poren einen entscheidenden Nachteil mit sich. Es kommt zu einer großen kinetischen Hemmung, was die Diffusion der Gase erheblich verlangsamt.²⁵ Eine schnelle Diffusion ist jedoch vor allem für dynamische Trennungsprozesse, wie es im Falle der Postcombustion ist, maßgeblich.^{23,33,40} Ein Ansatz, den Gastransport zu verbessern, ist die Einführung einer hierarchischen Porosität mit einem angemessenen Gleichgewicht von

Mikroporen, Mesoporen und Makroporen.¹⁴⁸ Natürliche Strukturen mit hierarchischer Porosität sind in biologischen Geweben weit verbreitet.¹³⁴ Sie besitzen beeindruckende Eigenschaften, wie große Oberflächen, einen guten Massentransport und minimierte Diffusionsbarrieren.¹³⁴ Die hierarchische Strukturierung ermöglicht eine optimierte Architektur mit hohem Stoffaustausch, geringem Druckverlust, gutem Wärmemanagement und hoher mechanischer sowie chemischer Stabilität.¹¹⁸ Um diese Strukturierung zu erreichen, können größere Meso- und Makroporen eingeführt werden, die mit den intrinsischen kleinen Poren verbunden sind.¹⁴⁹ Es gibt hierbei unterschiedliche Ansätze der Einführung oder Arten hierarchischer Porosität. Beispiele sind Systeme, die in ihrer Struktur selbst unterschiedliche Porengrößen besitzen, wie Triptycyn-basierte Azopolymere. Unterschiedliche Porengrößen können auch durch veränderte Synthesebedingungen oder durch postsynthetische Modifizierung entstehen.¹⁵⁰⁻¹⁵² Die Einführung größerer Poren in mikroporöse Materialien kann unter anderem durch 3D Druck oder Elektrosponnen erreicht werden.^{42,134,138,149} BANERJEE ET AL. war es möglich eine hierarchische Struktur durch 3D Druck in COFs mit Graphenoxid (GO) als Schaumbildner einzuführen.¹⁴⁹ Die COF-GO-Schäume weisen eine unterschiedliche Porengröße in einem Größenbereich von über sechs Größenordnungen auf.¹⁴⁹

Insgesamt sollte ein optimales Sorptionsmittel für die CO₂ Trennung aus Abgasen eine große Anzahl von Ultramikroporen und eine starke Affinität zu CO₂ zusätzlich zu den allgemein gewünschten Eigenschaften wie schnelle Adsorptionskinetik, Langzeitstabilität und einer hohen Wassertoleranz aufweisen.¹⁵³

3.5 Charakterisierung von porösen Feststoffen mittels Physisorption

Da es sich bei den meisten porösen Materialien um unlösliche und unschmelzbare Festkörper handelt deren Eigenschaften von der Struktur im festen Zustand abhängen, werden Methoden der Festkörperanalytik zur Untersuchung der Struktur und Eigenschaften angewendet. Zur strukturellen Charakterisierung bedient man sich häufig der Röntgenstreuung, der Elementaranalyse, der Infrarot- (IR) und der Festkörper-Kernspinresonanz- (NMR) Spektroskopie. Thermische Stabilitäten können mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt werden. Der Schwerpunkt der modernen Materialwissenschaft liegt jedoch in der Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Syntheseparametern und der resultierenden Materialstruktur und -eigenschaften. Um die Leistung poröser und hierarchisch strukturierter Materialien in vielen industriellen Anwendungen zu erfassen und zu optimieren, ist daher eine umfassende Charakterisierung im Hinblick auf Morphologie, Porengröße, Oberfläche und Porengrößenverteilung erforderlich.¹⁴⁸ Hierfür können bildgebende Untersuchungen wie Rasterkraftmikroskopie (AFM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) oder Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) hilfreich sein.¹⁵⁴ Mithilfe spezieller Anwendungen wie die der 3D Bildgebungsverfahren (Tomographie) können die Porenräume größerer Poren sogar dreidimensional aufgelöst werden.^{155,156} Unter allen Methoden ist die Gasadsorption die am weitesten verbreitete, da sie die Bewertung eines breiten Spektrums von Porengrößen zwischen 0,35 nm und 100 nm ermöglicht.^{148,157} Darüber hinaus sind Gasadsorptionsverfahren vergleichsweise einfach durchführbar und weniger kostenintensiv.¹⁴⁸ Daher soll die Gasadsorption im Folgenden näher beleuchtet werden.

3.5.1 Grundlagen

Sorption ist ein Oberbegriff für die Anreicherung einer oder mehrerer Komponenten innerhalb einer Phase oder an eine Grenzschicht.¹⁵⁷ Es wird hierbei zwischen der Absorption, bei der die Moleküle die Oberflächenschicht durchdringen und in die Struktur der anderen Phase eindringen, und der Adsorption, bei welcher es sich lediglich um eine Anreicherung an die Grenzschicht handelt, unterschieden.⁴⁵ Da die Charakterisierung der Poren auf dem Prinzip der Adsorption beruhen, soll im Folgenden nur noch darauf eingegangen werden.

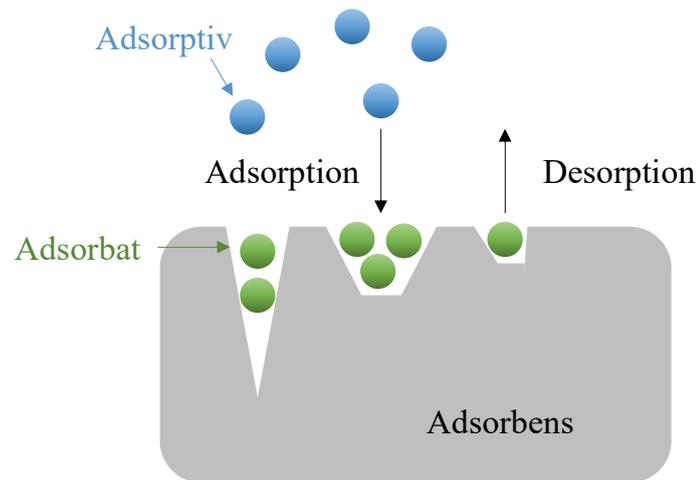


Abb. 2 Schematische Darstellung eines Sorptionsprozesses. Die Anlagerung des adsorbierenden Stoffes (in der freien Phase Adsorptiv (blau) und in der adsorbierten Phase Adsorbat (grün) bezeichnet) an das Adsorbens (grau) ist die Adsorption, die Entfernung ist die Desorption. Adaptiert von Lit.⁴⁵

In Abb. 2 ist ein vereinfachtes Schema einer Adsorption dargestellt. Das adsorbierende Material (meist Feststoff oder Flüssigkeit) ist das sogenannte Adsorbens. Der adsorbierte Stoff (meist Gas oder Flüssigkeit) wird in der freien Phase Adsorptiv und in der adsorbierten Phase Adsorbat genannt.^{45,148,157} Die Desorption beschreibt die Entfernung des Adsorbats von der Grenzfläche.⁴⁵

Die Adsorption bewirkt eine negative Entropieänderung ΔS . Da der Adsorptionsprozess exergon verläuft und die freie Energie ΔG ebenfalls negativ sein muss, folgt für die Enthalpie ΔH ein negatives Vorzeichen. Es handelt sich also um einen exothermen Prozess.¹⁵⁷ Der Wert der freiwerdenden Energie (Adsorptionswärme) ist ein Indiz für die Stärke der Wechselwirkung von Adsorbens und Adsorbat und kann daher für die Unterscheidung in physikalische (Physisorption) und chemische (Chemisorption) Adsorption herangezogen werden.^{45,157} Die Chemisorption weist hohe Wechselwirkungspotentiale auf, die zu einer mit chemischen Bindungen vergleichbaren Adsorptionswärme führt. Aus diesem Grund wird sie auch häufig als „irreversible Adsorption“ bezeichnet. Tatsächlich bilden sich bei chemisorptiven Prozessen häufig chemische Bindungen aus. Dies führt dazu, dass lediglich eine Adsorptionsschicht, die sogenannte Monolage, möglich ist und die Moleküle lokal gebunden sind.¹⁵⁷

Die Physisorption, auch „reversible Adsorption“, tritt im Allgemeinen auf, wenn ein adsorbierbarer Stoff in Kontakt zu einer Grenzfläche gebracht wird und es zu keiner Ausbildung einer chemischen Bindung kommt. Die Moleküle können sich daher bis zu einem gewissen Grad frei auf der Oberfläche bewegen. Die Adsorptionswärme erreicht daher niedrigere Werte (20-50 kJ/mol).^{26,38,157} Durch die schwächeren Wechselwirkungen ist die Adsorption

vollständig reversibel und die Desorption kann einfach durch Änderung der Parameter wie Druck oder Temperatur erreicht werden. Je nach Stärke der Wechselwirkung und Größe der Poren kann es hierbei auch zur Ausbildung von Multilag kommen, was die vollständige Füllung der Poren ermöglicht. Somit ist es mithilfe der Adsorptionsmessungen von Gasen an porösen Feststoffen möglich die Größe der Poren und die Porengrößenverteilung zu berechnen. Das Adsorptionsgleichgewicht wird in der Regel schnell erreicht. Eine Ausnahme bildet die Adsorption in kleinen Poren, bei welcher die Diffusion die Adsorptionsrate begrenzen kann.¹⁵⁷ Für das Auftreten der Physisorption sind van der Waals Wechselwirkungen am wichtigsten. Darunter zählen: (1) Dispersionskräfte, (2) Ionen-Dipol, (3) Ionen-induzierter Dipol, (4) Dipol-Dipol und (5) Quadrupol-Wechselwirkungen.¹⁵⁷

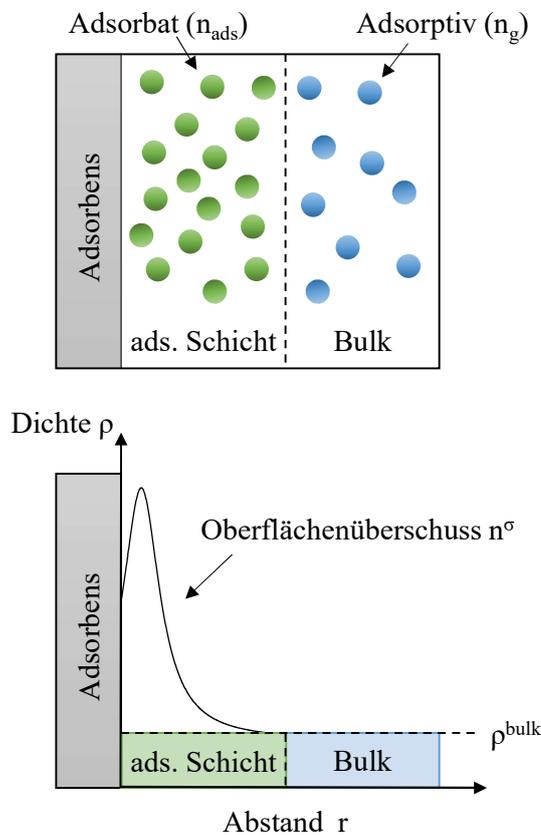


Abb. 3 Oben: Darstellung der drei Zonen der Adsorption: 1) Adsorbens, 2) adsorbierte Schicht (gefüllt mit Adsorbat) und 3) freie Gasphase (gefüllt mit Adsorptiv). Unten: Schematische Auftragung des Abstand r von der Oberfläche des Adsorbens gegen die Dichte des Gases ρ . Die gestrichelte Linie markiert die Bulkdichte ρ^{bulk} , die blaue Fläche markiert die Schicht des freien Bulk-gases und die grüne Fläche markiert die adsorbierte Schicht. Die Fläche unter der Kurve stellt den Oberflächenüberschuss n^σ dar. Adaptiert von Lit.^{157,158}

Im oberen Teil von Abb. 3 sind die drei Zonen des Adsorptionssystems dargestellt: 1) der Feststoff (Adsorbens), 2) der Adsorptionsraum (gefüllt mit Adsorbat) und 3) der Bulkraum (gefüllt mit Adsorptiv).⁴⁵ Bei niedrigen Temperaturen typischerweise um die Siedetemperatur des Gases bildet sich bei Druck p weit unterhalb des Sättigungsdrucks p_0 eine Monolage aus.

Bei Annäherung an p_0 bildet sich ein mehrschichtiger Adsorptionsfilm mit flüssigkeitsähnlicher Dichte. In diesem Temperaturbereich kann die Gesamtmenge des Gases n_{tot} als Summe der adsorbierten Menge n_{ads} und der Menge der Bulkphase n_g definiert werden:¹⁵⁷

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{ads}} + n_g \quad (1)$$

Mit: n_{tot} : Gesamtstoffmenge an Gas bei einem Adsorptionsprozess
 n_{ads} : adsorbierte Stoffmenge
 n_g : Stoffmenge der Bulkphase

Bei höheren Temperaturen wird das Modell einer adsorbierten Phase zunehmend unrealistisch, da die Tendenz der Moleküle, sich in der Nähe der Oberfläche anzureichern, weniger ausgeprägt ist (Abb. 3 unten). Dies hat zur Folge, dass das Profil der lokalen Dichte $\rho(z)$ einen fließenden Übergang von der Oberfläche in das Bulk-Gas aufweist, wodurch eine klare Trennung zwischen adsorbierter Phase und Bulk-Gasphase nicht möglich ist.¹⁵⁷ Um dieses Problem zu lösen, schlug Gibbs ein Modell zur genauen Bewertung einer Zwischengröße vor, die als Oberflächenüberschuss n^σ bezeichnet wird.⁴⁵

Die Gesamtmenge an Gas n_{tot} ergibt sich dann aus der Summe des Oberflächenüberschusses n^σ und der Menge des Gases n^{bulk} mit der Dichte ρ^{bulk} , welches sich im unteren Teil von Abb. 3 aus der adsorbierten Schicht (grün) und der Bulkschicht (blau) zusammensetzt.¹⁵⁷

$$n_{\text{tot}} = n^\sigma + n^{\text{bulk}} \quad (2)$$

Mit: n^σ : Oberflächenüberschuss
 n^{bulk} : Stoffmenge mit Dichte ρ^{bulk}
 ρ^{bulk} : Dichte der Bulkphase

Durch Zusammenführen von Formel (1) und (2) kann der Zusammenhang zwischen Oberflächenüberschuss und adsorbierter Phase verdeutlicht werden.¹⁵⁷

$$n^\sigma = n_{\text{ads}} + n_g - n^{\text{bulk}} \quad (3)$$

Da die Dichte der freien Gasphase ρ_g gleich der Dichte ρ^{bulk} ist, ergibt sich:¹⁵⁷

$$n^\sigma = n_{\text{ads}} + \rho^{\text{bulk}} \cdot (V_g - V^{\text{bulk}}) \quad (4)$$

$$= n_{\text{ads}} - \rho^{\text{bulk}} \cdot V_{\text{ads}} \quad (5)$$

$$= V_{\text{ads}} \cdot (\rho_{\text{ads}} - \rho^{\text{bulk}}) \quad (6)$$

Mit: V_g : Volumen der freien Gasphase
 V^{bulk} : Volumen mit Dichte ρ^{bulk}
 V_{ads} : Volumen der adsorbierten Phase
 ρ_{ads} : Dichte der adsorbierten Phase

Die Dichte des Gases in der Bulkphase ρ^{bulk} ist bei tiefen Temperaturen und Drücken unter dem Sättigungsdampfdruck vergleichbar klein zu der Dichte nahe der Oberfläche ρ_{ads} ($\rho^{\text{bulk}} \ll \rho_{\text{ads}}$). Daher kann unter diesen Bedingungen, die typisch für Messungen mit Stickstoff und Argon bei ihren Siedetemperaturen (77,35 K bzw. 87,27 K) sind, der Oberflächenüberschuss n^σ , welcher bei statischen oder gravimetrischen Messungen eigentlich bestimmt wird, mit der Menge an adsorbiertem Gas n_{ads} gleichgesetzt werden.^{45,157}

$$n^\sigma = V_{\text{ads}} \cdot \rho_{\text{ads}} = n_{\text{ads}} \quad (7)$$

3.5.2 Statische Physisorption

Zur klassischen Bestimmung der Werte wie Oberfläche oder Porengröße wird die Methodik der statischen Messungen herangezogen. Statisch bedeutet in diesem Fall, dass eine bestimmte Menge an Gas zum Material gegeben und die Aufnahme des Gases abhängig vom Druck gemessen wird. Es wird hierbei zwischen jedem Messpunkt auf die Einstellung des Gleichgewichts gewartet.^{45,157} Die Messung kann gravimetrisch oder volumetrisch erfolgen.¹⁴⁸ Bei der gravimetrischen Messung kann die adsorbierte Menge direkt mit einer hochsensiblen Feinwaage gemessen werden. Da die Probe jedoch nicht in direkten Kontakt mit dem Thermostat gebracht werden kann, ist es schwierig die exakte Temperatur zu kontrollieren. Aus diesem Grund wird für die Messungen bei tiefen Temperaturen bevorzugt die volumetrische Messmethodik verwendet.¹⁵⁷

In Abb. 4 ist der allgemeine Aufbau eines komplett automatischen Sorptionsanalysegeräts dargestellt. Das Herzstück bildet das kalibrierte Dosiervolumen (Manifold). Mit diesem ist es möglich die Probe mit einem definierten Volumen bis zu einem bestimmten Druck zu

beaufschlagt. Die Probe befindet sich in speziell angefertigten Messrohren und wird über eine externe Temperiereinheit auf die gewünschte Temperatur gebracht.¹⁵⁷

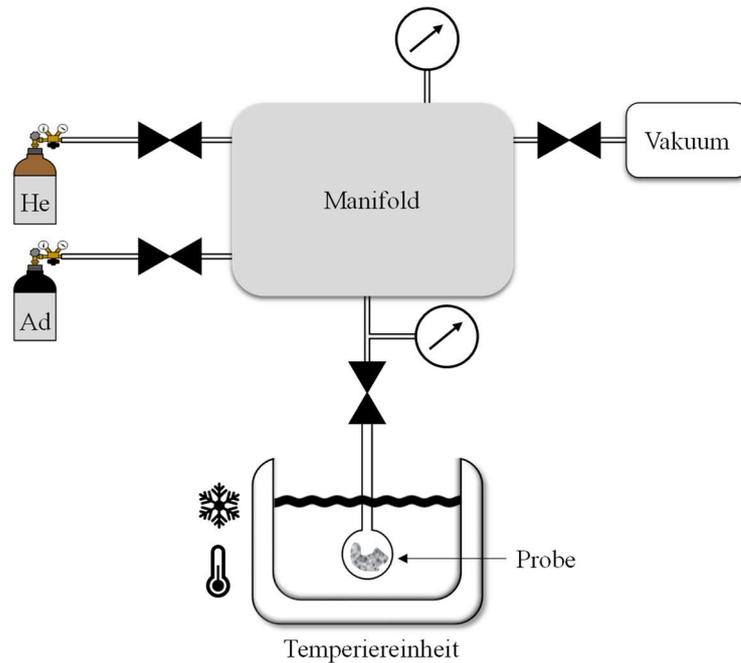


Abb. 4 Schematischer Aufbau eines komplett automatischen Sorptionsanalysegeräts (statisch volumetrisch), bestehend aus einem kalibrierten Dosiervolumen (Manifold), einem Vakuumanschluss, Anschlüsse für das nicht adsorbierende Gas Helium und für das Adsorptiv (Ad: Adsorptiv; meist Stickstoff oder Argon) und Drucksensoren. Die Probe befindet sich in einer Messzelle, die über eine externe Temperiereinheit auf die gewünschte Messtemperatur geheizt oder gekühlt wird. Adaptiert von Lit.¹⁵⁷

Vor jeder Messung muss die Probe vollständig bei ausreichend hoher Temperatur evakuiert werden. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Stärke des Vakuums so gewählt wird, dass alle für die gewünschte Messmethodik und für das Material wichtigen Poren geleert werden können. Bei der Stickstoffadsorption bei mikroporösen Materialien erfolgt die Füllung z.B. bei einem relativen Druck p/p^0 von unter 10^{-7} für Poren mit einem Durchmesser unter ca. 6 \AA .¹⁵⁷

Mithilfe des bei den Messtemperaturen nicht adsorbierenden Gases Helium wird das sogenannte Totvolumen bestimmt.¹⁵⁷ Das Totvolumen ist definiert als der Hohlraum zwischen der Partikel zuzüglich des ungefüllten Volumens des Messrohrs.¹⁵⁹ Zur Bestimmung wird das Manifold mit definiertem Volumen bis zu einem Druck p_1 beaufschlagt. Sobald der Zugang zu Messzelle geöffnet wird, strömt Helium in diese und der Druck fällt auf einen Wert p_2 ab. Über die Zustandsgleichung idealer Gase kann über den Druckabfall das Totvolumen n_{zelle} für jeden Druckpunkt bestimmt werden.¹⁵⁷ Für die Untersuchung der Aufnahme des Messgases wird simultan vorgegangen. Sobald der Zugang zur Messzelle geöffnet wird, fällt der Druck auf einen Wert p_2 , bei welchem das Adsorbat und das restliche Gas im Gleichgewicht sind. Über

die Zustandsgleichung idealer Gase wird n_{gas} bestimmt. Die adsorbierte Menge n_{ads} wird aus der Differenz zwischen n_{gas} und n_{zelle} erhalten.¹⁵⁷

Die Messung wird meist bei konstanter Temperatur, also isothermen Bedingungen, durchgeführt. Durch Auftragung der adsorbierten Menge n_{ads} gegen den Druck p wird eine sogenannte Sorptionsisotherme erhalten. Hierbei wird Punkt für Punkt Gas zudosiert und die adsorbierte Menge für jeden Druckpunkt bestimmt. Für eine klassische Messung mit den Messgasen Stickstoff oder Argon bei den jeweiligen Siedetemperaturen wird in einem relativen Druckbereich von $10^{-7} \leq p/p^0 \leq 1$ gemessen. Die adsorbierte Menge ist abhängig von der Temperatur T , dem Druck p und des Wechselwirkungspotentials E zwischen Adsorbat und Adsorbens und wird meist in cm^3/g oder mol/g angegeben.⁴⁵

IUPAC definiert acht Isothermentypen.⁴⁵ Die Isothermen I(a) und I(b) beschreiben den typischen Verlauf von mikroporösen Materialien. Aufgrund der hohen Wechselwirkung zwischen Gasmolekülen und Oberfläche kommt es hierbei bereits bei geringen Drücken zur Füllung der Poren, wodurch ein starker Anstieg zu Beginn der Isotherme erkennbar ist.⁴⁵ Der Grund ist ein starkes Energieminimum durch die Überschneidung der Adsorptionspotentiale der gegenüberliegenden Porenwände.¹⁵⁷ Die Kurve erreicht anschließend ein Plateau und die Desorptionskurve verläuft gleich der Adsorptionskurve. Die Typ I(a) Isotherme ist typisch für mikroporöse Materialien mit Poren < 1 nm, während die Typ I(b) Isotherme mit etwas weniger steilen Anstieg bei niedrigen Drücken Mikroporen und kleine Mesoporen bis 2,5 nm beschreibt.⁴⁵ Die Typen II und III beschreiben nicht- oder makroporöse Materialien. Für die Typ II Isotherme findet bei geringen Drücken bis zu Punkt B („Knie“) die Ausbildung einer Monoschicht statt. Die kontinuierliche Steigung ist ein Indiz für die Ausbildung von Multilag. Nähert sich der relative Druck einem Wert von 1, so scheint die Dicke der Multilage unbegrenzt zuzunehmen. Für die Isotherme nach Typ III ist keine Ausbildung einer Monolage zu beobachten, was auf geringe Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat hindeutet.⁴⁵ Mesoporöse Materialien werden von den Isothermen IV(a) und IV(b) beschrieben.

Bei geringen Drücken verhalten sich diese Isothermen gleich der Isotherme nach Typ II, da es hierbei zuerst zu einer Ausbildung einer Monolage kommt. Bei höheren Drücken werden die Poren weiter gefüllt, was zur sogenannten Kapillarkondensation führt.⁴⁵ Die Kapillarkondensation ist ein Phänomen, bei dem das Gas in den Poren zu einer flüssigkeitsähnlichen Phase unterhalb des Sättigungsdrucks p^0 der Bulkflüssigkeit, kondensiert.¹⁵⁷ Diese kann ab einer bestimmten Porengröße zu einer Hysterese führen. Für zylindrische Poren bei

N_2 - und Ar-Messungen ist dies ab einer Porengröße von 4 nm der Fall. Dieser Verlauf ist bei Typ IV(a) zu sehen. Bei dem relativen Druck von 1 kommt es im Unterschied zu Typ II bei diesen beiden Isothermen zu einem endgültigen Sättigungsplateau, da die Poren vollständig gefüllt sind.⁴⁵ Die minimale Aufnahme bei geringen Drücken bei Typ V lässt ähnlich wie bei Typ III auf eine schwach ausgeprägte Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen schließen. Bei höheren Drücken kommt es zur Füllung der Poren. Ein Beispiel für einen solchen Verlauf ist die Wasseradsorption von hydrophoben Materialien. Die achte Isotherme (VI) beschreibt eine stufenweise Adsorption an einer gleichmäßigen Oberfläche, wobei jede Stufe für eine adsorbierte Schicht steht. Über die Höhe der Stufe kann folglich eine Aussage über die Kapazität jeder Schicht getroffen werden.⁴⁵

Soll nun die Oberfläche eines Festkörpers bestimmt werden, muss beachtet werden, dass hierbei nicht die van der Waals Oberfläche bestimmt werden kann, sondern lediglich die für die Sonde zugängliche Connolly Oberfläche. Diese beiden Oberflächen können gleich sein, müssen aber nicht zwangsläufig aufeinander fallen, wie in Abb. 5 dargestellt. Die Zugänglichkeit der Poren hängt hierbei von der Größe und Form der Sondenmoleküle ab.⁴⁵

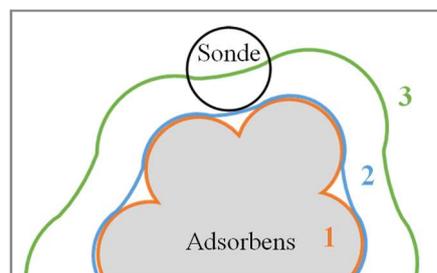


Abb. 5 Schematische Darstellung der verschiedenen Oberflächen. Die orange Oberfläche (1) bildet die van der Waals Oberfläche des Adsorbens (grau) ab. Die für die Sonde zugängliche Connolly Oberfläche wird hier blau dargestellt (2). Die r-Abstand Oberfläche (3) ist grün dargestellt. Adaptiert von Lit.⁴⁵

Zur Bestimmung der Oberfläche wird meist eine Messung mit N_2 bei der Siedetemperatur von 77 K durchgeführt.¹⁵⁷ Der Vorteil dieser Methode ist der geringe Kostenfaktor und die einfache Kühlung auf 77 K. Diese Messungen eignen sich jedoch nicht für die Bestimmung von Mikroporen, da diese aufgrund des Quadrupolmoments von N_2 und der daraus resultierenden Wechselwirkungen mit dem Adsorbens bereits bei sehr kleinen relativen Drücken ($10^{-7} < p/p^0 < 10^{-5}$) gefüllt werden. Die niedrigen relativen Drücke können hierbei zu langen Diffusions- und Äquilibrierungszeiten führen. Außerdem ist N_2 mit 3,64 Å oftmals zu groß, um sehr kleine Mikroporen zu passieren.^{45,160}

IUPAC empfiehlt für mikroporöse Systeme daher Messungen mit Ar bei 87 K durchzuführen.^{45,148} Hierbei ergeben sich mehrere Vorteile. Ar ist ein Edelgas mit einer sphärischen Architektur. Da es kein Dipol- oder Quadrupolmoment besitzt, kann es zu keinen spezifischen Wechselwirkungen mit polaren Gruppen kommen und eine Reaktion mit der Oberfläche ist ausgeschlossen.⁴⁵ Aufgrund der schwächeren Wechselwirkungen werden mit Ar die Mikroporen im Bereich von 0,5 bis 1 nm bei deutlich höheren relativen Drücken befüllt ($10^{-5} < p/p^0 < 10^{-3}$) als mit N₂ ($10^{-7} < p/p^0 < 10^{-5}$), wodurch die Diffusions- und Äquilibrierungsprozesse beschleunigt werden.¹⁴⁸

Die durch die geringen Drücke bedingte verringerte Diffusion hindert jedoch auch Ar am Eindringen in Poren mit einem Durchmesser $< 0,45$ nm.¹⁴⁸ Um dieses Problem zu lösen, können Messungen mit CO₂ bei 273 K durchgeführt werden.¹⁵⁷ Durch den hohen Sättigungsdampfdruck von CO₂ von ca. 35 bar bei 273 K wird keine Turbomolekularpumpe benötigt, um niedrige relative Drücke zu erreichen und somit die kleinsten Poren zu füllen.^{45,157} Diese Tatsache zusammen mit der im Vergleich relativ hohen Messtemperatur führt zu einer beschleunigten Diffusion, was zu einer Füllung kleiner Poren bis zu einer Größe von 1,5 nm bei Messungen bis 1 bar führt.¹⁵⁷ Jedoch eignen sich diese Messungen aufgrund des hohen Quadrupolmoments von CO₂ mit $4,30 \cdot 10^{-26}$ esu·cm² nicht für polare Materialien wie zum Beispiel Zeolithe oder MOFs.^{45,160}

Zur Berechnung der Oberfläche wurden verschiedene Methoden entwickelt. Die Langmuir-Theorie ist eines der ersten Modelle und wurde bereits 1918 aufgestellt. Diese eignet sich, aufgrund bestimmter Annahmen, wie z.B. die Bildung einer monomolekularen Schicht, jedoch besser für chemisorptive Prozesse. Die heute gängigste Methode ist eine Weiterentwicklung der Langmuir-Theorie und wurde von Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller (BET) erstmals 1938 publiziert.¹⁶¹ Hierbei werden die Isothermen in den sogenannten BET-Plot überführt. Über diesen kann die Kapazität der Monolage n_m bestimmt werden, mithilfe derer die BET-Oberfläche berechnet werden kann. Hierzu dient die BET-Gleichung in linearer Form (8).⁴⁵

$$\frac{p/p^0}{n(1 - p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p/p^0) \quad (8)$$

Mit: p/p^0 : relativer Druck
 n : spezifische adsorbierte Menge bei p/p^0
 n_m : spezifische Monolagen-Kapazität
 C : Proportionalitätskonstante

Bei der Auftragung von $\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)}$ gegen p/p^0 wird ein linearer Bereich bei $0,05 \leq p/p^0 \leq 0,35$ erhalten. Die spezifische Monolagen Kapazität n_m und die Proportionalitätskonstante C , welche ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat darstellt, werden aus der Steigung s und dem y-Achsenabschnitt i erhalten.¹⁵⁷

$$n_m = \frac{1}{s + i} \quad C = \frac{s}{i} + 1 \quad (9)$$

Die gesamte Oberfläche S_t wird anschließend über die Formel (10) bestimmt.¹⁴⁸

$$S_t = n_m \cdot N_A \cdot \sigma \quad (10)$$

Mit: S_t : gesamte Oberfläche
 n_m : spezifische Monolagen-Kapazität
 N_A : Avogadrokonstante ($6,022 \cdot 10^{23}$ 1/mol)
 σ : Querschnittsfläche des Adsorbats

Die spezifische Oberfläche wird im Anschluss durch Division mit dem Probengewicht erhalten.¹⁵⁷ Die BET-Methode bietet sich vor allem für Materialien mit dem Isothermen-Typ II oder IV an.⁴⁵ Für mikroporöse Materialien kann diese Berechnung fehlerhaft sein, da verschiedene getroffene Annahmen für mikroporöse Materialien nicht gelten, z.B. dass jedes Molekül eine neue Oberfläche bildet, an welche potentiell für die nächste Schicht adsorbiert werden kann. Die Dicke der Multilagen ist hierbei unbegrenzt.¹⁶² Daher ist es oftmals schwierig für mikroporöse Materialien den linearen Bereich des BET-Plots zu bestimmen. Diesem Problem stellten sich ROUQUEROL ET AL.¹⁶² und führten eine Methode ein, um die Monoschicht-Kapazität für mikroporöse Materialien abzuschätzen. Für die Ermittlung des Druckbereichs für mikroporöse Materialien müssen zwei Kriterien erfüllt sein. Die Proportionalitätskonstante C darf nicht negativ sein, weshalb der Schnittpunkt der extrapolierten Gerade an der Ordinate positiv sein muss. Zudem muss die Auftragung $n(1-p/p^0)$ gegen p/p^0 eine positive Steigung besitzen. Werden diese Bedingungen berücksichtigt, kann auch für mikroporöse Materialien eine BET-Oberfläche berechnet werden.^{45,162}

Neben der Oberfläche ist das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung (PWD) eine wichtige Größe. Für die Bestimmung des Porenvolumens existiert unter anderem die Gurvich-Methode, bei welcher für Typ I Isothermen das horizontale Plateau als Mikroporenkapazität betrachtet und in das Mikroporenvolumen umgerechnet wird. Da die

meisten mikroporösen Materialien auch einen gewissen Anteil an Mesoporen besitzen und es aufgrund von Zwischenkornvolumina zu einem Anstieg bei höheren relativen Drücken kommen kann, besitzen die Isothermen häufig kein horizontales Plateau und die Gurvich-Methode kann nicht angewendet werden.⁴⁵

Daher werden Verfahren wie die Dichtefunktionaltheorie (DFT) und molekulare Simulationen (z.B.: Monte-Carlo-Simulation) verwendet, welche die Konfiguration der adsorbierten Phase auf molekularem Level beschreiben können. Über die NLDFT (*non-local density funtional theory*) kann eine Serie von theoretischen Isothermen (Kernel) für bestimmte Adsorbens-Adsorptiv-Zusammensetzungen und für verschiedene Porengeometrien berechnet werden. Die Bestimmung der PWD basiert auf einer Lösung der integralen Adsorptionsgleichung GAI (*general adsorption isotherm*), welche eine Korrelation zwischen der experimentell ermittelten Isotherme mit dem Kernel herstellt. Da die NLDFT von homogenen Oberflächen ausgeht, ist die QSDFT (*quenched solid density function theory*) häufig besser geeignet. Bei dieser Methode werden Effekte von heterogenen Oberflächen mit in die Berechnung einbezogen.⁴⁵

Für die Untersuchung der Materialien hinsichtlich ihrer CO₂ Trenneigenschaften spielen die Aufnahmekapazität und die Selektivität eine entscheidende Rolle. Die volumetrische Kapazität (in cm³/g), die pro Masseneinheit des Materials bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur (meist 1 bar und 273 K) adsorbiert wird, kann in der Regel durch Gasadsorption bestimmt und unter Verwendung der Dichten des Gases und des Materials in die gravimetrische Kapazität, welche üblicherweise in mmol/g, g/g oder Gewichtsprozent (Gew.-%) angegeben wird, umgerechnet werden.²⁰

Die Messung des Adsorptionsgleichgewichts und der Selektivität eines Gasgemisches ist eine der schwierigsten experimentellen Techniken auf dem Gebiet der Adsorption und dennoch notwendig zur Bewertung poröser Materialien über ihre Trenneigenschaften.¹⁶³ Vor bereits 55 Jahren wurde von Myers und Prausnitz ein Konzept zur Vorhersage dieser Daten entwickelt. Noch heute ist die *ideal adsorbed solution theory* (IAST) die am häufigsten verwendete Methode.^{163,164} Dieser thermodynamische Ansatz stützt sich auf drei Annahmen: 1) Für alle Komponenten muss die gleiche Oberfläche zugänglich sein, 2) das Adsorbens ist homogen und inert und 3) die adsorbierte Phase verhält sich als ideale Lösung.¹⁶³⁻¹⁶⁵ Spätere Arbeiten konnten zeigen, dass die ersten beiden Annahmen ebenso wie einige andere Betrachtungen nicht zwingend notwendig sind.^{163,166,167}

Die dritte Annahme hingegen ist entscheidend, um die Voraussetzungen für die Verwendung des Raoult'schen Gesetzes für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht (Formel 11) zu erfüllen.^{163,165}

$$P_i = y_i P = x_i p_i^0(\pi) \quad (11)$$

Mit: P: Druck der Bulkphase
 P_i : Druck der reinen Komponente i in der Bulkphase
 $p_i^0(\pi)$: reiner Dampfdruck der Komponente i bei Spreitungsdruck π und Temperatur T
 π : Spreitungsdruck
 x_i : Molfraktion der Komponente i in der adsorbierten Phase
 y_i : Molfraktion der Komponente i in der Gasphase

Für jede Komponente sind p_i^0 und der Ausbreitungsdruck oder Spreitungsdruck π , welcher als die Absenkung der Oberflächenspannung einer Feststoff-Gas-Grenzfläche während der Adsorption definiert ist, mit der integrierten Form des Gibbsschen Adsorptionsisotherms (12) verbunden und kann für eine Komponente i berechnet werden.^{39,163,168} Da von einem Gleichgewichtszustand ausgegangen wird, wird ein identischer Spreitungsdruck für alle Komponenten angenommen.

$$\frac{\pi A}{RT} = \int_0^{p_i^0} n_i(p) d \ln p \quad (12)$$

Mit: A: Oberfläche des Adsorbens
R: universelle Gaskonstante
T: Temperatur
 $n_i(p)$: adsorbierte Menge von i bei Druck p

Außerdem ergibt die Summe der Molanteile der Komponenten 1.³⁹

$$\sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N \frac{P_i}{p_i^0} = 1 \quad (13)$$

Mithilfe von Formel (13) kann p_i^0 für jede Komponente berechnet werden. Mit diesem können im Anschluss mit Formel (11) die molaren Anteile der Komponenten in der adsorbierten Phase x_i bestimmt werden. Die adsorbierte Gesamtmenge der Mischung (n_t) ergibt sich aus Formel (14).^{163,165,169} Die Molfraktion (n_i^0) von Komponente i, welche vom reinen Gas bei $p_i^0(\pi)$ adsorbiert wurde, kann hierbei aus den Reingasisothermen bestimmt werden.

$$\frac{1}{n_t} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{n_i^0} \quad (14)$$

Mit: n_t : totales adsorbiertes Volumen
N: Anzahl an Komponenten
 n_i^0 : adsorbierte Menge der Komponente i

Die adsorbierte Menge der reinen Spezies n_i wird wie folgt berechnet:

$$n_i = x_i n_t \quad (15)$$

Für die Berechnung der molaren Anteile der Komponenten in der adsorbierten Phase in Formel (11) ist es jedoch notwendig π zu kennen. Um π zu erhalten muss das Integral der Formel (12) gelöst werden. Hierfür stehen verschiedene Modellisothermen zur Verfügung. Als Beispiel soll das *dual-site* Langmuir-Modell gezeigt werden. Dieses ist definiert durch:

$$q = q_A + q_B = \frac{q_{\text{satA}} \cdot b_A \cdot p}{1 + b_A \cdot p} + \frac{q_{\text{satB}} \cdot b_B \cdot p}{1 + b_B \cdot p} \quad (16)$$

Mit: q : molare Beladung an Adsorbat
 q_{sat} : Sättigungsbeladung
 b : Parameter in der reinen Komponente

Mithilfe von Formel (17) lässt sich nun der Selektivitätsfaktor aus den molaren Verhältnissen der Adsorption bei den jeweiligen relevanten partiellen Drücken bestimmen. Im Falle der CO₂ Filtration, welche nach Verbrennungsprozessen geschaltet ist (Postcombustion), geht man von einem Druck für N₂ von $p_{\text{N}_2}=0,85$ bar und für CO₂ von $p_{\text{CO}_2}=0,15$ bar aus, was die Zusammensetzung von 85 % N₂ und 15 % CO₂ der Gasmischung darstellt.¹⁷⁰

$$S_{\text{IAST}} = \frac{n_{\text{Gas1}}/n_{\text{Gas2}}}{p_{\text{Gas1}}/p_{\text{Gas2}}} \quad (17)$$

3.5.3 Dynamische Physisorption

Die Einfachheit der Messung macht die statische Physisorption beliebt. Allerdings gestaltet sich vor allem die Bestimmung der Selektivität mit dieser Methodik als sehr schwierig, da unter anderem sehr viele Annahmen getroffen werden müssen, damit die IAST angewendet werden kann. Außerdem werden die Gemischtgasisothermen lediglich aus den gemessenen Reingasisothermen berechnet. So werden keinerlei Informationen zu Coadsorptions- oder Konkurrenzverhalten der Gase erhalten oder in die Berechnung mit einbezogen.^{171,172} Es hat sich zudem gezeigt, dass die Vorhersage von Gasgemischen, in denen sich die Einzelkomponenten stark in Größe, Polarität und Wechselwirkungen unterscheiden, oder für heterogene Oberflächen tendenziell schlechter sind.¹⁶³ Ein weiteres Problem stellt die Einstellung des Gleichgewichts während der Messung dar. Diese kann vor allem bei sehr kleinen Poren eine lange Zeit in Anspruch nehmen. Man erhält folglich nur die Selektivität im thermodynamischen Gleichgewicht, welche ein verzerrtes Bild zu realen, kinetisch gesteuerten Separationsprozessen abbildet.^{25,171} Eine relativ neue Messmethodik, die die oben genannten Nachteile berücksichtigt, ist die dynamische Physisorptionsmessung. Mit dieser ist es möglich Gasmischungen realitätsnah unter dynamischen Bedingungen zu messen. Es werden neben der Aufnahmekapazität und Selektivität zudem noch Informationen über die Kinetik und die Zyklen- und Langzeitstabilität erhalten. Auf diese Technik soll im Folgenden näher eingegangen werden.^{171,172}

Bei der dynamischen Sorptionsmessung handelt es sich in der Regel um eine Schüttung eines für den Trennprozess geeigneten Adsorbens über die ein Gasgemisch mit genau definierter Konzentration geleitet wird.^{173,174} Die Sorption findet in einem offenen System unter konstantem Druck statt und die Daten werden zeitaufgelöst erfasst.¹⁷⁵

Der Aufbau einer Messapparatur ist schematisch in Abb. 6 dargestellt. Die Zusammensetzung der Gasmischung und die Menge des Gesamtflusses kann über Massendurchflussregler (MFCs) eingestellt und variiert werden. Bei einigen Anlagen ist es zusätzlich möglich Dämpfe wie z.B. Wasserdampf in die Gasmischung mit aufzunehmen. Die Gasmischung wird im Folgenden mit einer genau definierten Anfangskonzentration und bekanntem Gasfluss über die mit Adsorbens gefüllte Trennsäule geleitet. Der Druck kann hierbei ebenfalls eingestellt werden. Zur Bestimmung der Endkonzentration am Ausgang der Säule können verschiedene Analysen wie ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) oder ein Massenspektrometer (MS) verwendet werden. Die Konzentrationen für 0 % und 100 % des Durchbruchsignals werden vor der Messung über

den Bypass bestimmt. Die Trennsäule kann über eine externe Temperiereinheit auf die gewünschte Temperatur geheizt oder gekühlt werden.^{176,177}

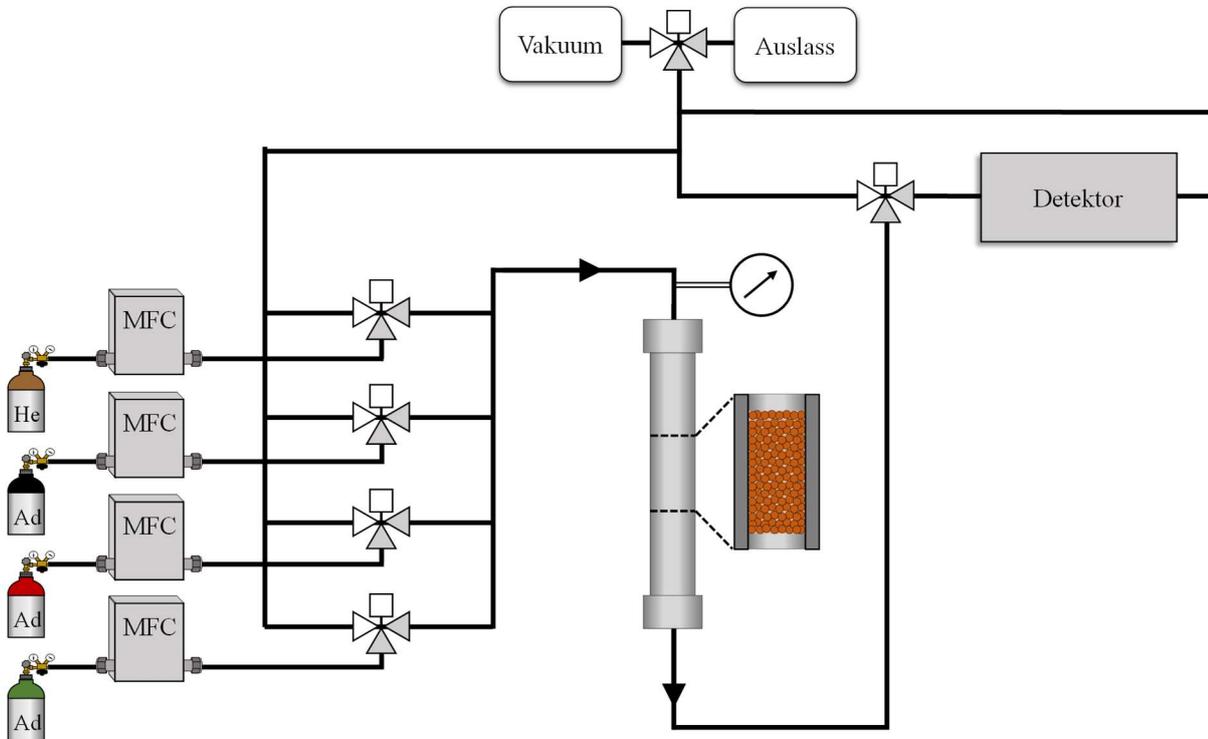


Abb. 6 Schematischer Aufbau eines dynamischen Sorptionsanalysegeräts bestehend aus mehreren Gasanschlüssen (hier beispielhaft vier Gase (Ad: Adsorptiv)). Mithilfe von Massenflussreglern (MFCs) kann die Gasmischung und der Gasfluss genau eingestellt werden. Die Mischung wird mit definiertem Druck über die Trennsäule geleitet, die extern temperiert sein kann. In der Trennsäule befindet sich eine lockere Schüttung des Trennmateriale. Der Austrittsfluss wird mittels Detektor (meist Wärmeleitfähigkeitsdetektor oder Massenspektrometer) gemessen. Adaptiert von Lit.¹⁷⁷

Die Trennung basiert auf der präferentiellen Adsorption einer Komponente, unterschiedlicher Adsorptionskinetiken und/oder Molekularsiebeffekten.¹⁷⁴ Nach einiger Zeit ist das Adsorbens mit dem adsorbierten Gas gesättigt. Ab diesem Zeitpunkt kann kein Gas mehr adsorbiert werden wodurch weiteres Adsorptionsgas bis zum Ende der Säule durchströmt und der Durchbruch erfolgt.¹⁷³

Es wird die sogenannte Durchbruchkurve erhalten. Diese Kurve ist die zeitaufgelöste Austrittskonzentration des untersuchten Adsorptionsmittels und stellt ein Zusammenspiel verschiedener kinetischer und thermodynamischer Effekte dar. Die Sorptionskapazität, die Selektivität, die Wärmefreisetzung und -übertragung sowie die Sorptionsrate, die Zulaufkonzentration und die Gasgeschwindigkeit spielen während des dynamischen Sorptionsprozesses eine wichtige Rolle und beeinflussen die Lage und Form der Durchbruchkurve erheblich.¹⁷⁵

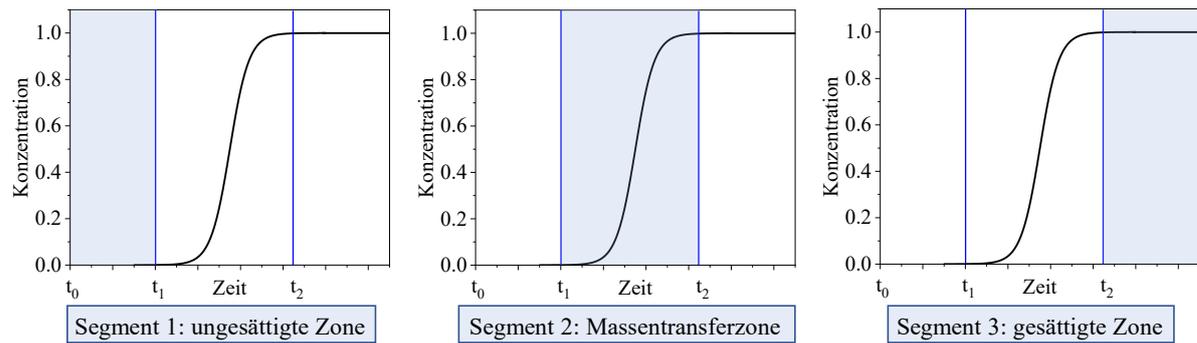


Abb. 7 Abbildung einer typischen Durchbruchkurve und die Einteilung der drei Segmente. Segment 1: ungesättigte Zone von t_0 bis t_1 . Segment 2: Massentransferzone von t_1 bis t_2 . Segment 3: gesättigte Zone ab t_2 . Adaptiert von Lit.¹⁷⁷

In Abb. 7 ist eine Durchbruchkurve am Beispiel eines Gemisches bestehend aus Gas x und dem Trägergas Helium gezeigt. Das Trägergas muss inert sein und darf nicht mit der Probe wechselwirken.¹⁷¹ Die Durchbruchkurve wird in drei Segmente unterschieden. Segment 1 ist die ungesättigte Zone. Die Konzentration des Gases x ist 0 %, da in dem Zeitraum von t_0 bis t_1 das gesamte Gas x von der Probe adsorbiert wird und der Durchbruch noch nicht erfolgt. Ein langes Δt verspricht folglich eine hohe Aufnahmekapazität für Gas x. Die Massentransferzone (MTZ) ist das zweite Segment. Hierbei wird der Anstieg der Konzentration von Gas x bis zur Ausgangskonzentration beobachtet. Je steiler der Anstieg ist, desto besser eignet sich das Material für industrielle Prozesse, da eine klare und schnelle Trennung der Gase erfolgt. Über die Form und Steilheit der Kurve werden unter anderem Informationen über den Massentransfer, Wärmetransfer und kinetische Effekte erhalten. Bei dem letzten Segment handelt es sich um die gesättigte Zone. Gas x hat die Ausgangskonzentration erreicht und das System ist im Gleichgewicht. An diesem Punkt kann die Sättigungskapazität erhalten werden.¹⁷⁷

Ähnlich der Adsorptionsisothermen können auch aus der Form der Durchbruchkurve viele Informationen über die Proben gezogen werden. Bei einer hohen Sorptionskapazität wird die Durchbruchkurve nach rechts verschoben. Eine steile Durchbruchkurve spricht zumeist für eine schnelle Sorptionskinetik und/oder einem Material mit Isothermentyp I. Eine Verbreiterung der MTZ und eine asymmetrische Form kann durch eine hohe Wärmeabgabe während der Adsorption oder durch Rückvermischung durch axiale Dispersion entstehen.¹⁷⁵

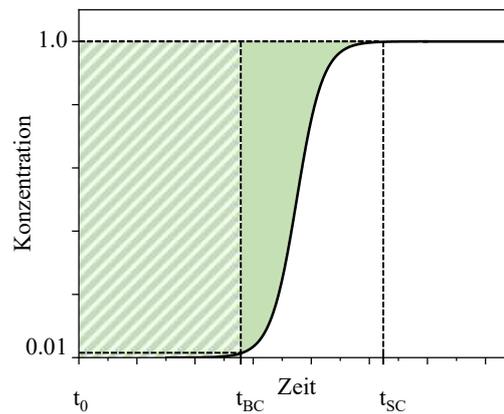


Abb. 8 Darstellung einer Durchbruchskurve (Auftragung der Zeit gegen die Konzentration) von einem Gas x im Trägergas. Bei Punkt t_0 betritt das Gasgemisch die Säule. Mit Punkt t_{SC} ist die Sättigung erreicht. Wird die gesamte grüne Fläche integriert wird die Sättigungskapazität erhalten. Der Punkt t_{BC} markiert die technisch relevante Durchbruchskapazität, bei der lediglich 1 % des Gases x durchbricht und die durch Integration der grün-weiß schaffierten Fläche erhalten wird. Adaptiert von Lit.^{176,178}

Durch Integration der Durchbruchskurve bis zu einer bestimmten Austrittskonzentration können die Adsorptionskapazitäten n_{ads} bestimmt werden, welche sich aus der Differenz der Eintrittsstoffmenge n_{in} und der Austrittsstoffmenge n_{out} des Adsorptivs ergibt.¹⁷⁶

$$n_{ads} = n_{in} - n_{out} \quad (18)$$

$$= \int \dot{n}_{in}(t)dt - \int \dot{n}_{out}(t)dt \quad (19)$$

- Mit: n_{ads} : adsorbierte Stoffmenge
 n_{in} : Eintrittsstoffmenge
 n_{out} : Austrittsstoffmenge
 \dot{n}_{in} : Stoffmengenströme Eintritt
 \dot{n}_{out} : Stoffmengenströme Austritt

Mithilfe des idealen Gasgesetzes können die Stoffmengenströme $\dot{n}_{in/out}$ als Volumenströme $\dot{V}_{in/out}$ in Abhängigkeit der Volumenanteile $y_{in/out}$ des Adsorptivs beschrieben werden.

$$n_{ads} = \int \dot{V}_{in}(t) \frac{y_{in}(t)}{V_m} dt - \int \dot{V}_{out}(t) \frac{y_{out}(t)}{V_m} dt \quad (20)$$

- Mit: V_m : molares Volumen
 \dot{V}_{in} : Volumenströme Eintritt
 \dot{V}_{out} : Volumenströme Austritt
 y_{in} : Volumenanteile Eintritt
 y_{out} : Volumenanteile Austritt

Da es zu Änderungen in der Flussrate während der Messung kommen kann, handelt es sich beim Austrittsvolumen V_{out} um eine unbekannte Größe. Bei sehr geringen Volumenanteilen an Adsorptiv und steilen Durchbruchskurven kann V_{out} mit V_{in} gleichgesetzt werden, sodass Formel (18) gilt. Ist dies nicht der Fall, muss V_{out} ermittelt werden, z.B. mithilfe eines Flussmessers. Da die Sensitivität der Flussmesser häufig nicht ausreichend ist, kann folgende Annahme zur Berechnung von V_{out} getroffen werden. Hierbei wird das Trägergas (hier: Helium) als interner Standard während der Messung verwendet. Da es sich beim Trägergas um ein nicht adsorbierbares Gas handelt, ändert sich der Volumenfluss von Helium nicht. Der Volumenanteil im Gesamtfluss wird gemessen. Mithilfe dieser beiden Größen kann dann auf $\dot{V}_{out}(t)$ geschlossen werden.¹⁷⁶

$$\dot{V}_{out}(t) = \frac{\dot{V}_{is}(t)}{y_{is}(t)} \quad (21)$$

$$= \frac{\dot{V}_{is}(t)}{1 - y_{adsorptive}(t)} \quad (22)$$

Mit: V_{is} : Volumen des internen Standards
 y_{is} : Volumenanteil des internen Standards
 $y_{adsorptive}$: Volumenanteil des Adsorptivs

Für die Bestimmung der tatsächlichen n_{out} ist es zudem notwendig eine Totzeitkorrektur durchzuführen. Es wird hierfür eine Messung unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, wobei lediglich das Adsorbens gegen eine inerte, nicht adsorbierende Substanz ausgetauscht wird, die in ihren makroskopischen Eigenschaften wie z.B. Partikelgröße und -geometrie vergleichbar zum Adsorbens ist.¹⁷⁶

Nach der Totzeitkorrektur und mithilfe der oben genannten Formeln ist es möglich die Austrittsstoffmenge n_{out} für jeden Zeitpunkt der Durchbruchskurve zu bestimmen. Es spielen vor allem zwei Stoffmengen eine besondere Rolle für die Bewertung der Materialien. Die erste ist die Sättigungskapazität (SC), die mit der Aufnahmekapazität von statischen Messungen verglichen werden kann. Daher handelt es sich beim Endpunkt des Integrals um den Zeitpunkt, an dem das System im Gleichgewicht ist. Für industrielle Prozesse ist zumeist die Durchbruchkapazität (BC) entscheidend. Als Endpunkt wird hierbei die Konzentration des Gases x von 1 % im Anstieg der Durchbruchskurve gewählt. Es wird folglich die Aufnahmekapazität des Adsorbens erhalten, ohne dass Gas x die Säule verlässt.¹⁷⁸

Die Bestimmung der Selektivität in einer Gasmischung (Multikomponenten Adsorption) wird im Folgenden beispielhaft an einer binären Mischung gezeigt. Auch für diese Messung ist es notwendig das Trägergas (hier: Helium) als internen Standard zu verwenden. Durch die Verwendung von zwei (zusätzlichen) Gasen werden zwei Durchbruchkurven erhalten.¹⁷⁹

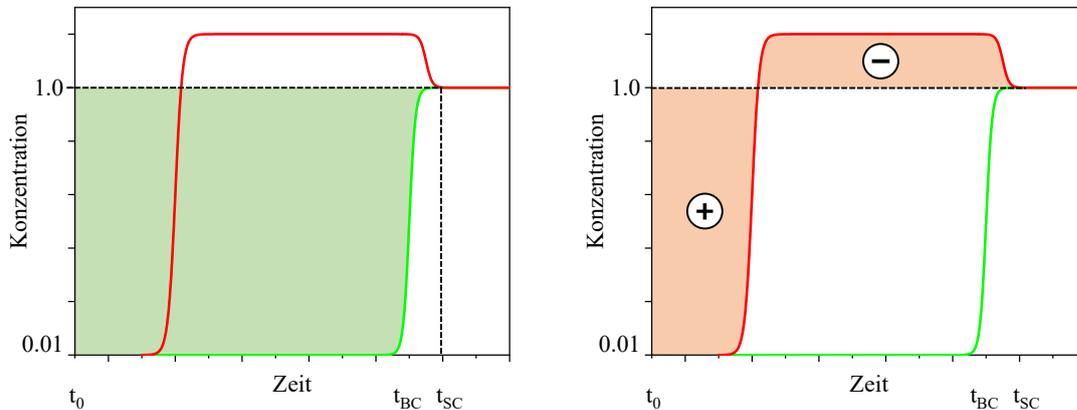


Abb. 9 Darstellung einer Durchbruchkurve (Auftragung der Zeit gegen die Konzentration) von einem binären Gasgemisch im Trägergas. Die Integrationsfläche des bevorzugt adsorbierten Gases ist grün dargestellt (links). Die rote Fläche markiert die Integrationsfläche des schwächer adsorbierten Gases. Die Fläche über einer normierten Konzentration von 1 wird Überschwing Effekt genannt und wird in der Berechnung mit negativem Vorzeichen berücksichtigt. Adaptiert von Lit.¹⁷⁹

Diese Durchbruchkurven unterscheiden sich zu Durchbruchkurven für nur eine Komponente insofern, dass es hier häufig zu einem Überschwing Effekt kommt. Dieser ist in Abb. 9 durch die rote Fläche mit Minus markiert. Dieser Effekt kann zwei Ursachen haben. Zum einen kann es sich hierbei um starke Veränderungen im Volumenstrom durch Adsorption einer Komponente handeln. Um dies auszuschließen, können die molaren Flüsse verglichen werden. Handelt es sich nicht um veränderte Volumenströme, ist vermutlich Effekt 2, der Verdrängungseffekt, für den Überschwinger verantwortlich. Hierbei wird Gas 1 (hier: N₂) adsorbiert, aber im Verlauf der Messung vom präferiert adsorbierten Gas 2 (hier: CO₂) nach und nach verdrängt. Daher ist es für die Berechnung der Aufnahmekapazität und der Selektivität im Gleichgewicht notwendig, den Überschwinger in der Integration der Durchbruchkurve als negativ zu betrachten.

Auch für diese Messungen können Werte wie SC und BC mithilfe der Formeln (18) bis (22) nach Durchführung der Totzeitkorrektur berechnet werden. Aus den SC der beiden Gase kann die Selektivität mithilfe von Formel (17) erhalten werden.

4 SYNOPSIS

Die vorliegende Arbeit basiert auf drei Publikationen und einem Manuskript, die von der Entwicklung von porösen organischen Polymeren (POPs) mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich ihrer Performance als CO₂ Trennmaterialien handeln. Insbesondere mikroporöse organische Polyimide (MOPIs) werden hierbei aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften wie z.B. der hohen thermischen und chemischen Stabilität sowie ihrer erhöhten Polarität gezielt gewählt. In Kapitel 4.1 wird die Herstellung zweier MOPIs mit sehr kleinen Linkermolekülen realisiert, die aufgrund der hohen Ringspannung über die klassische Synthese nicht erreicht werden kann. Durch die modifizierte Synthese wird es somit möglich, sehr kleine Poren zu generieren, die für eine gute CO₂ Trennung essenziell sind. Die Diffusionshemmung, die durch die kleinen Poren die Gastrennung verlangsamen kann, wird hierbei durch Einführung einer hierarchischen Strukturierung durch die neue Syntheseroute umgangen. Diese beschleunigte Diffusion ist für die Wirtschaftlichkeit der Materialien für reale Gastrennungen essentiell.

Die verbesserte Syntheseroute und die Einführung der Hierarchie wird in Kapitel 4.2 aufgegriffen, indem zwei weitere MOPIs hergestellt und auf ihre Performance in realitätsnahen Untersuchungen geprüft werden. Das Augenmerk liegt in diesem Kapitel auf der Untersuchung der Materialien unter realen Bedingungen, weswegen die innovative Messmethodik der dynamischen Sorptionsanalyse mit realen Gasmischungen durchgeführt wird. Hierfür war es notwendig diese Analysemethode in der Arbeitsgruppe zu etablieren. Der gesamte Aufbau, sowie die Einführung der Messungen wurde im Rahmen dieser Arbeit umgesetzt. An den beiden MOPIs werden Aufnahmekapazität, Selektivität, Regeneration und Zyklenstabilität untersucht. Außerdem wird der Einfluss freier funktioneller Gruppen untersucht, indem die beiden Materialien strukturell ähnlich gewählt werden und sich lediglich in der Anzahl an freien Aminogruppen unterscheiden. Mithilfe dieser Änderung wird der Einfluss der Gruppen auf die Oberfläche, die Aufnahmekapazität sowie auf die Selektivität mittels statischer und dynamischer Physisorption untersucht und verglichen.

Ein Problem bei den dynamischen Untersuchungen stellt die Morphologie der Materialien als feine Pulver dar. Diese sind zum einen schwer in der Handhabung und zum anderen kann es durch den Gasfluss zu starken Druckabfällen in der Trennsäule kommen. Aus diesem Grund wird in Kapitel 4.3 die Prozessierung der unlöslich und unschmelzbaren MOPIs behandelt. Mithilfe eines Hilfspolymers wird eine selbsttragende, poröse MOPI Fasermatte mit hohen

CO₂ Aufnahmekapazitäten und Selektivitäten hergestellt, die aufgrund ihrer Faserstruktur ebenfalls eine hierarchische Porosität besitzt. Dass diese Möglichkeit der Prozessierung nicht nur für MOPIs gilt, wird mit einer kovalentorganischen Gerüstverbindung (COF) in Kapitel 4.4 bewiesen. In diesem Kapitel wird eine ähnliche aber weniger harsche Route angewandt, um das weniger thermisch stabile Netzwerk TpPa-COF in eine selbsttragende Fasermatte mit hohen Oberflächen zu überführen. Mithilfe dieses Verfahrens ist es nicht nur möglich poröse Polymere in 3D Objekte zu prozessieren, sondern auch eine hierarchische Porosität durch die Nanofasern einzuführen.

4.1 Ultramikroporöse Polyimide mit hierarchischer Morphologie zur Kohlenstoffdioxid Separation

Thematisch handelt diese Publikation von der Verbesserung der Synthesebedingungen für poröse organische Polymere und der Verbesserung der Diffusion dieser Materialien.^{43,44} Hierfür wurden zwei über die klassische Synthese nicht herstellbare mikroporöse organische Polyimide mit sehr kleinen Linkermolekülen gewählt (Abb. 10). Für die daraus entstehenden Polymere wird eine hohe Ringspannung des Imidrings aufgrund der kleinen Linker erwartet.

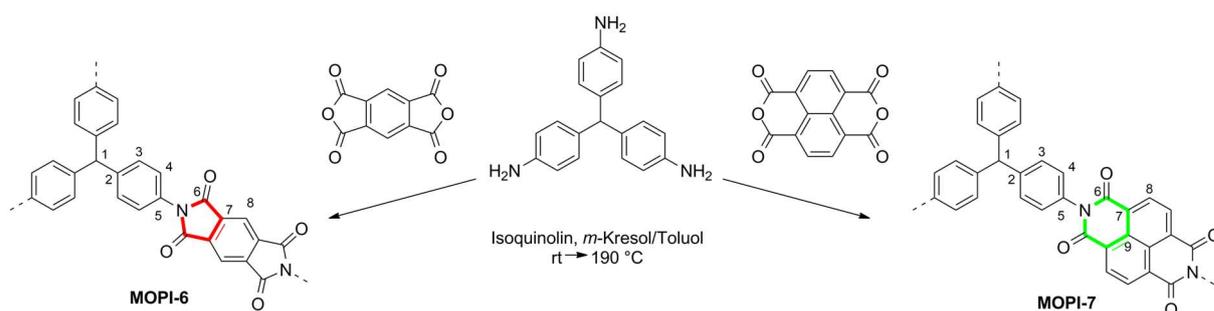


Abb. 10 Schematische Darstellung der beiden untersuchten Kondensationsreaktionen. Die roten Linien markieren den 5-gliedrigen, die grünen Linien den 6-gliedrigen Imidring.

Zur Verbesserung der Synthesebedingungen wurden zu dem klassischen hochsiedenden Lösungsmittel *m*-Kresol verschiedene Mengen an Toluol zugegeben. Von dieser Zugabe werden drei Effekte erwartet. Toluol kann aufgrund des Azeotrops mit Wasser einen Schleppeffekt für das entstehende Kondensat ausüben. Durch die Entfernung des Nebenprodukts aus dem Reaktionsgleichgewicht, kann dieses auf die Seite der Produkte verschoben werden. Diesem positiven Effekt wirkt die Siedetemperaturabsenkung des Lösungsmittelgemisches als zweiter Effekt entgegen. Beim dritten handelt es sich um ein starkes Sieden mit vermehrter Blasenbildung des Gemisches, aufgrund der veränderten Polarität des Lösungsmittelgemisches und des gleichen Energieeintrags für alle Reaktionen. Der strukturelle Einfluss der Effekte wird mittels ¹³C- und ¹⁵N-CP-MAS-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, PXRD, CHN- und TG-Analyse untersucht. Die Untersuchungen der Morphologie wird über REM und Physisorption durchgeführt.

Wie erwartet, führte die hohe Ringspannung nicht zur Ausbildung der Polymere über die klassische Syntheseroute mit *m*-Kresol. Durch die Zugabe von Toluol konnte die Synthese ermöglicht und zudem sowohl die Ausbeute als auch der Vernetzungsgrad deutlich erhöht werden. Da jedoch der Effekt der Schleppeigenschaften dem der Siedepunktveränderung

entgegenwirkt, wird ein Maximum des Vernetzungsgrads bei einem Toluolgehalt von 0,5 erhalten. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 11 dargestellt.

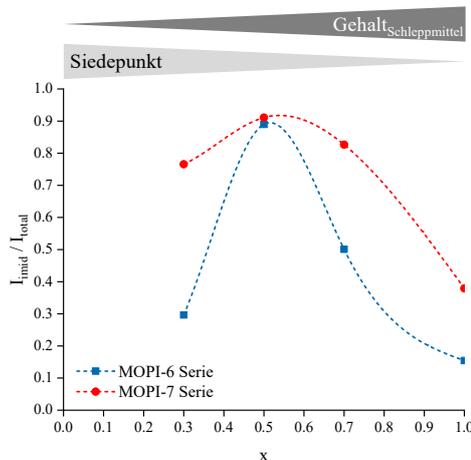


Abb. 11 Auftragung des Gehalts an Toluol x im Lösungsgemisch gegen den Vernetzungsgrad (bestimmt über das Verhältnis der Integrale I_{imide} und I_{total} der ^{15}N -CP-MAS-NMR-Spektren) und Beschreibung der Beziehung zweier Effekte (Schleppmitteleigenschaften und Siedepunktänderung) auf die Umwandlung in Imide. Die gestrichelten Linien sind Orientierungshilfen.

Der dritte Effekt wird durch die Betrachtung der Morphologie sichtbar (Abb. 12). Durch das Einbringen und Erhöhen des Toluolgehalts werden kleinere Partikel erhalten, die sich zu einer schwammartigen Struktur zusammenfügen. Diese Strukturen können mittels REM Aufnahmen sichtbar gemacht werden. Durch die neu erhaltenen großen Poren im Mikrometerbereich wird die Diffusion zu den kleinen Mikro- und Ultramikroporen erleichtert. Dieser hierarchische Effekt hat Auswirkungen auf die Physisorption. Hier wird die Aufnahme von Argon bei 87 K und die daraus resultierende Oberfläche von 3 auf 376 m^2/g bzw. von 14 auf 487 m^2/g deutlich erhöht.

Es wurde gezeigt, dass die Verwendung von zwei Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Siedepunkten und Polaritäten die Ausbeute und den Vernetzungsgrad erheblich erhöht und eine schwammartige Morphologie hervorruft, die eine hierarchische Porosität erzeugt. Durch diese Technik kann die kinetische Hemmung verringert werden, indem der Zugang zu Mikroporen, insbesondere Ultramikroporen, durch die Erzeugung zusätzlicher Poren im makroporösen Bereich erleichtert wird. Vor allem bei Anwendungen wie der Druckwechseladsorption zur Trennung von Gasgemischen, bei denen dynamische Prozesse von Bedeutung sind, sind hierarchisch strukturierte Materialien unerlässlich, da sie die Äquilibrierungszeiten verkürzen und somit die Effizienz der Sorptionsmittel erhöhen.

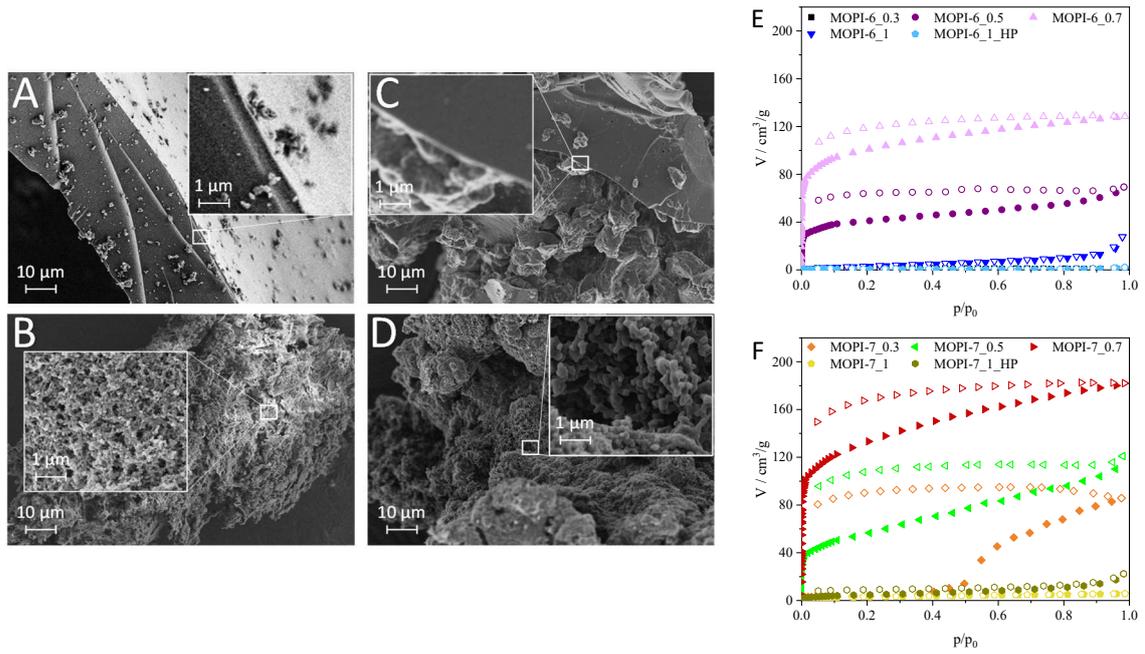


Abb. 12 Ausgewählte REM Aufnahmen für die MOPI-6 Reihe (A, B) und die MOPI-7 Reihe (C, D) mit unterschiedlichem Toluolgehalt (oben: 0,3; unten: 0,5). Sorptionsisothermen (Ar@87 K) der MOPI-6 Reihe (E) und der MOPI-7 Reihe (F) mit unterschiedlichen Toluolgehalt.

4.2 Dynamische Sorption mit industriell relevanten Gasmischungen an mikroporösen organischen Polyimiden mit unterschiedlichen Funktionalitäten

Zur weiteren Optimierung poröser organischer Polymere wird in dieser Arbeit der Einfluss freier funktioneller Gruppen auf die CO₂ Aufnahme und Selektivität genauer untersucht. Die Erkenntnisse der ersten Publikation werden hier wieder aufgegriffen, indem zwei MOPIs mit hierarchischer Porosität durch die Verwendung des Lösungsmittelgemischs *m*-Kresol/Toluol im Verhältnis 1:1 hergestellt werden (Abb. 13). Die beiden Polymere sollen sich lediglich in der Anzahl an freien funktionellen Gruppen unterscheiden. Als Grundbausteine dienen zum einen Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarbonsäuredianhydrid (BTCD), welches in der Literatur bereits zu hohen Aufnahmewerten für CO₂ geführt hat. Zum anderen wird ein Triptycenaustein verwendet. Beide Bausteine bestehen aus sowohl aromatischen Einheiten als auch Alkyleinheiten, welche den Aufbau des Netzwerks und die daraus resultierende Porosität positiv beeinflusst. Triptycenaustein (Tr) ist ein besonderer Baustein, da seine Geometrie eine sowohl einfache als auch doppelte Funktionalisierung pro Benzolring erlaubt. Dies wird genutzt, indem sowohl 2,6,14-Triaminotriptycenaustein (TA-Tr) als auch 2,3,6,7,14,16-Hexaminotriptycenausteinhexachloride (HA-Tr) als Aminobaustein verwendet wird. Für beide Polymere wird als stöchiometrisches Verhältnis 2:3 (Tr : BTCD) gewählt, da aufgrund der Sterik und des Überschusses an Aminogruppen auch für HA-Tr die Reaktion lediglich einer Aminogruppe pro Benzolring erwartet wird. So sollen freie Aminogruppen im Verhältnis von 1:1 zu den reagierten Imidgruppen entstehen. Der Einfluss der veränderten Polarität durch die freien Gruppen auf die Oberfläche, die Aufnahmekapazität sowie auf die Selektivität werden untersucht. Außerdem werden die Materialien unter dynamischen Bedingungen getestet. Hierfür werden innovative dynamische Sorptionsanalysen mit realen Gasmischungen durchgeführt und hinsichtlich Selektivität, Regeneration und Zyklenstabilität untersucht.

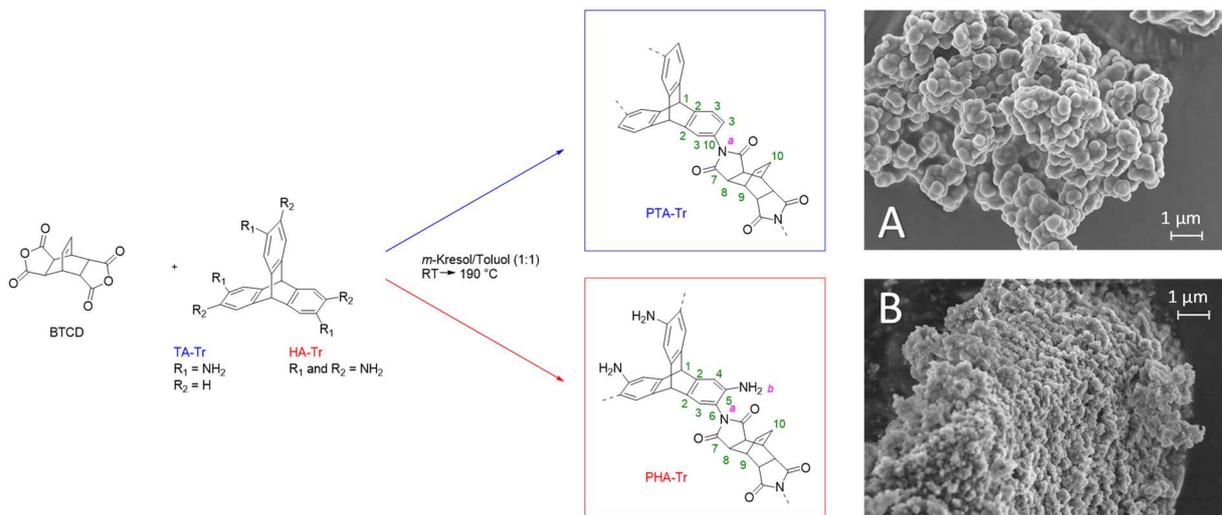


Abb. 13 Schematische Darstellung der Synthese sowie die jeweiligen REM Aufnahmen der beiden MOPIs PTA-Tr (A) und PHA-Tr (B).

Die Abwesenheit des Signals freier Aminogruppen im ¹⁵N-CP-MAS-NMR-Spektrum (Abb. 14) bestätigt einen hohen Vernetzungsgrad für das Polymer PTA-Tr, bestehend aus den Monomeren BTCD und TA-Tr. Für PHA-Tr ist ein Signal für die Aminogruppen vorhanden, jedoch weniger intensiv als erwartet. Da es sich hierbei um Messungen unter CP Bedingungen handelt, wird ein deutlich stärkeres Signal für die Aminogruppen als für die Imidgruppen bei einem Einbauverhältnis von 1:1 erwartet. Dies lässt darauf schließen, dass mehr Imidgruppen als Aminogruppen vorliegen und somit an einigen Stellen beide Aminofunktionen am Benzolring des Triptycens reagiert haben. Für eine Quantifizierung wurde eine ¹³C-MAS-NMR-Messung ohne CP Bedingungen herangezogen, mit welcher ein Verhältnis von 2:4,43 (Tr : BTCD) anstelle des geplanten Verhältnisses von 2:3 durch Integration bestimmt wird.

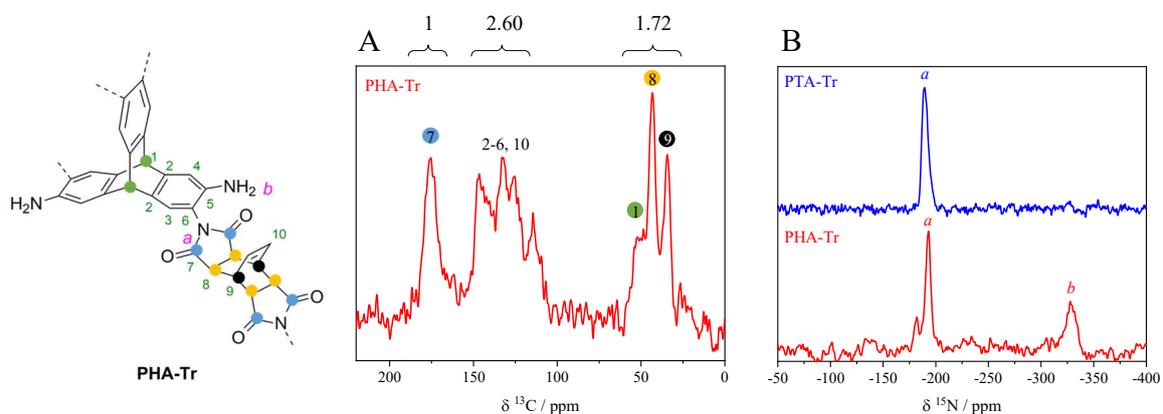


Abb. 14 ¹³C-MAS- (A) und ¹⁵N-CP-MAS- (B) NMR-Spektren der Polymere PTA-Tr (blau) und PHA-Tr (rot) und die Struktur mit Zuordnung von PHA-Tr (links). Die Integrale der drei Peakgruppen der Kohlenstoffe im ¹³C-MAS-NMR-Spektrum sind über dem Spektrum abgebildet.

Durch dieses geänderte Verhältnis ergeben sich für die beiden Polymere unterschiedliche Strukturen, wodurch kein einfacher Vergleich des Funktionalitätsunterschieds getroffen werden kann. Trotz der unterschiedlichen Struktur, erreichen beide vergleichbare Oberflächen (Ar@87 K, BET). Als einzigen Unterschied weist PHA-Tr zu PTA-Tr zum vergleichbaren Mikroporenvolumen zusätzlich einen hohen Anteil größerer Poren auf.

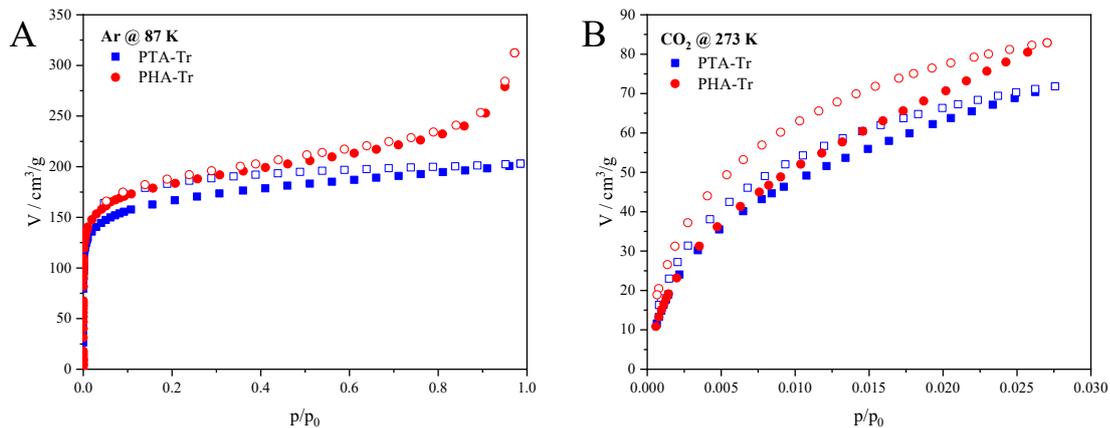


Abb. 15: Ar (A) und CO_2 (B) Isothermen von PTA-Tr (blau) und PHA-Tr (rot) bei 87 K (Ar) und 273 K (CO_2). Gefüllte Symbole stellen die Adsorption, leere Symbole stellen die Desorption dar.

Die CO_2 Aufnahme ist für PHA-Tr wie erwartet erhöht, was überwiegend auf die erhöhte Polarität durch die freien Amine zurückzuführen ist. Gleichzeitig erhöht sich die CH_4 Aufnahme im gleichen Verhältnis. Dies ist jedoch eher auf die erhöhte Anzahl größerer Poren als einen Einfluss der Polarität zurückzuführen. Im Gegensatz dazu ist die Aufnahme von N_2 in PHA-Tr deutlich erniedrigt. Dieses Phänomen ist in der Literatur als die Nitrophobizität stickstoffhaltiger Gruppen bekannt. Die Selektivität (CO_2/N_2) berechnet über IAST ist demnach deutlich verbessert für PHA-Tr.

Die Bestimmung der sehr geringen Aufnahme insbesondere für Gase wie N_2 ist aufgrund der Nachweisempfindlichkeit oft sehr schwierig. Außerdem kann aufgrund der Messmethodik, die über Reingasisothermen in Gleichgewicht arbeitet nur eine Annäherung der Werte erreicht werden kann. Aus diesen Gründen werden die Werte für Aufnahme und Selektivität in dieser Arbeit auch im dynamischen Fluss bestimmt. Zu diesem Zweck war es notwendig, diese Messmethodik in der Arbeitsgruppe zu etablieren. Nach erfolgreicher Beschaffung, Installation und Durchführung von Testmessungen konnten die beiden Polymere auf ihre Leistungsfähigkeit unter realitätsnahen, dynamischen Bedingungen untersucht werden. Die Aufnahmen und Selektivitäten sind hierbei nahezu identisch mit den statischen, was auf eine

ausgezeichnete Kinetik der Polymere hinweist. Dynamische Selektivitäten von bis zu 144 (CO_2 gegenüber CH_4 , 5:95 bei 40°C) werden mit einer spezifischen Durchbruchzeit von 386 s/g erzielt. Darüber hinaus wird eine hervorragende Regenerierbarkeit nachgewiesen, die einfach und schnell erreicht werden kann. In einem Zyklenstabilitätsversuch wird auch die Stabilität der Werte über mindestens fünf Zyklen bestätigt. Diese Eigenschaften sind insbesondere wichtig für die Anwendung.

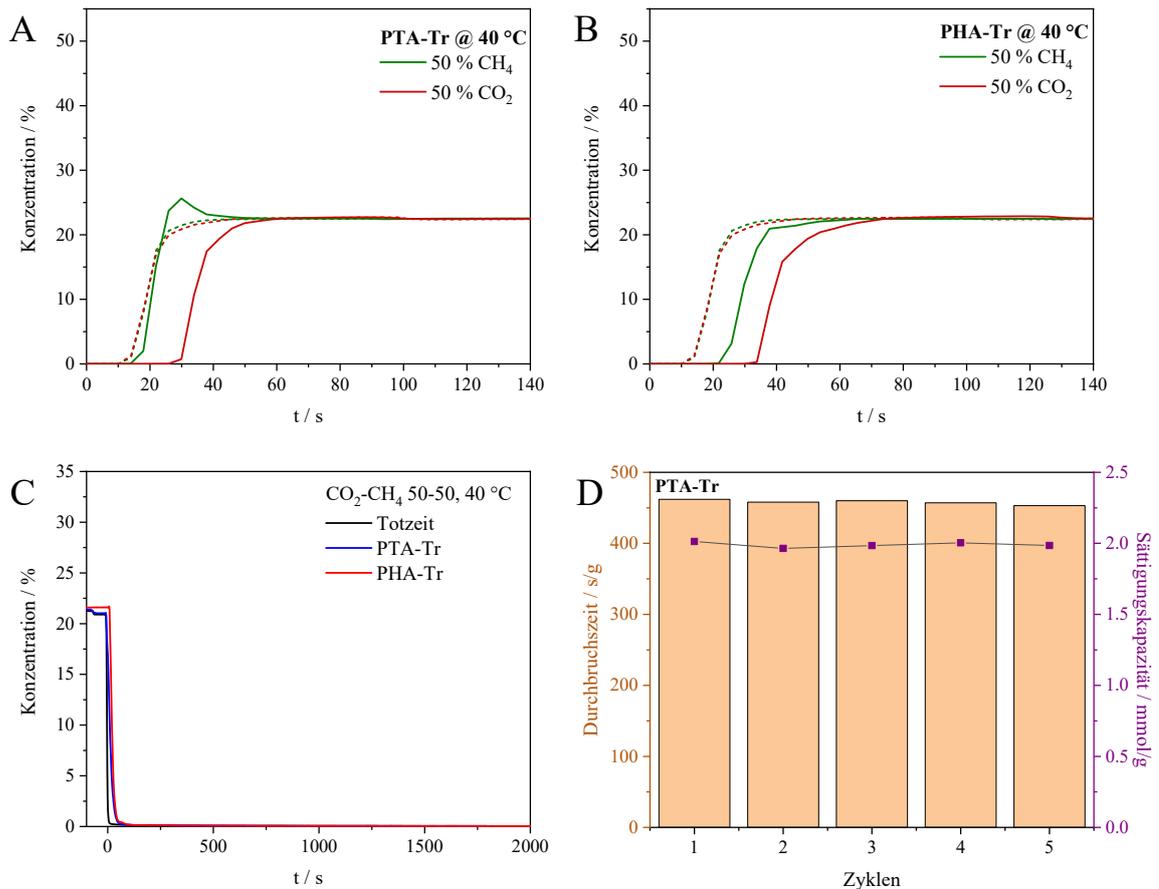


Abb. 16 Durchbruchkurven der Polymere PTA-Tr (A) und PHA-Tr (B) für das Gasmisch CO_2 (rot) und CH_4 (grün) im Verhältnis von 50:50 im Trägergas Helium bei 40°C . Die durchgezogene Linie stellt den Durchbruch bei der Messung der Polymere dar, die gestrichelte Linie sind die jeweiligen Totzeitmessungen. Desorptionsmessungen (C) der Polymere PTA-Tr (blau) und PHA-Tr (rot), sowie der Totzeitmessung (schwarz) für das Gasmisch CO_2 und CH_4 im Verhältnis von 50:50 im Trägergas Helium bei 40°C . Darstellung der spezifischen Durchbruchzeit (orange) und der Sättigungskapazität (lila) (D) bei einer sequentiellen Messung mit fünf Zyklen.

4.3 Elektrogesponnene Vliesfasermembranen aus porösen Polymeren mit hoher Kohlenstoffdioxidaufnahme und -selektivität

In den vorherigen Arbeiten hat sich gezeigt, dass eine hierarchische Strukturierung die Zugänglichkeit kleiner Poren verbessern kann. Aufbauend darauf wird in dieser Arbeit ein weiterer Ansatz zur Einbringung größerer Poren verfolgt. Zudem wird die Prozessierbarkeit von MOPIs näher beleuchtet. MOPIs sind im Allgemeinen aufgrund ihrer hochvernetzten Struktur weder löslich noch schmelzbar, wodurch die Verarbeitung der Materialien in für die Anwendung als CO₂ Trennmaterialien wichtige Formen wie Membranen oder Granulate nahezu unmöglich ist. Diese Formen sind für industrielle Prozesse wie PSA jedoch erforderlich, da zum einen die Handhabung von feinen Pulvern schwierig ist und es zum anderen zu hohen Druckverlusten in der Trennsäule kommen kann. Mithilfe einer templatgesteuerten, dreistufigen Synthese wird in dieser Arbeit ein literaturbekanntes MOPI (NPI-I¹⁸⁰) über Elektrosponnen zu einer Fasermatte verarbeitet (Abb. 17). Der Prozess des Elektrosponnens wird hierbei von den Kooperationspartnern vorgenommen. Als Templat wird das lösliche und lineare Polymer PVP verwendet, welches als Matrix für das Elektrosponnen dienen soll. Im ersten Syntheseschritt wird PVP mit den beiden Monomeren des MOPIs gelöst und vermischt und diese Mischung zu einer Fasermatte versponnen. Die PVP-Monomer-Fasermatte wird im zweiten Schritt basierend auf den Reaktionsmechanismus von Polyimiden über zwei Heizschritte behandelt, wodurch die Monomere zum gewünschten MOPI reagieren. Um eine selbsttragende MOPI Fasermatte zu erhalten, wird im dritten Schritt das Templat PVP mittels Pyrolyse entfernt (Abb. 17).

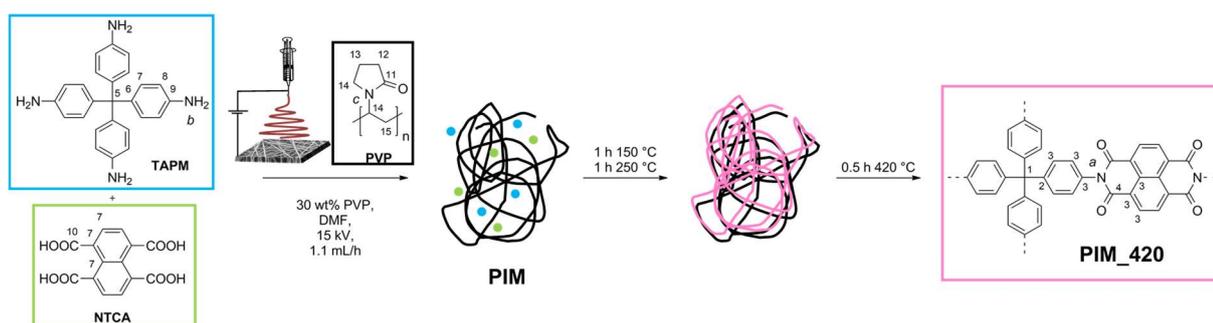


Abb. 17 Schematische Darstellung des Elektrosponnens der beiden Monomere Tetrakis(4-aminophenyl)methan (TAPM) und Naphthalen-1,4,5,8-tetracarbonsäure (NTCA) zusammen mit dem Templat Polyvinylpyrrolidon (PVP) zu einer Polyimid-basierte Membran (PIM), der anschließenden Polykondensation und der Pyrolyse von PVP bei 420 °C (PIM₄₂₀).

Zur Untersuchung des Einflusses der neuen Synthesebedingungen auf die Struktur, Morphologie und CO₂ Aufnahme und -Selektivität wird das MOPI auch im Bulk hergestellt. Hierbei wird zum einen die klassische Syntheseroute mit *m*-Kresol als Lösungsmittel und

langsamen, schrittweisen Heizschritten verwendet, und zum anderen angelehnt an die Elektrosponnen-Bedingungen DMF mit kurzen Heizschritten bei hohen Temperaturen verwendet. Die Entfernung von PVP wird auch bei diesen Verfahren durch Pyrolyse ermöglicht. Alle Produkte werden mittels ^{13}C - und ^{15}N -CP-MAS-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, PXRD und CHN-Analyse strukturell untersucht. Die thermische Stabilität der Netzwerke und der Pyrolyseprozess des PVP wird mittels TGA bestimmt. Zur genaueren Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen der Matrix PVP und den Monomeren bzw. von PVP und dem entstandenen MOPI wird die ^1H -DQ-SQ-NMR-Spektroskopie angewendet. Die Faserstruktur wird mithilfe der REM sichtbar gemacht. Physisorption dient zur Untersuchung der Gassorptionseigenschaften.

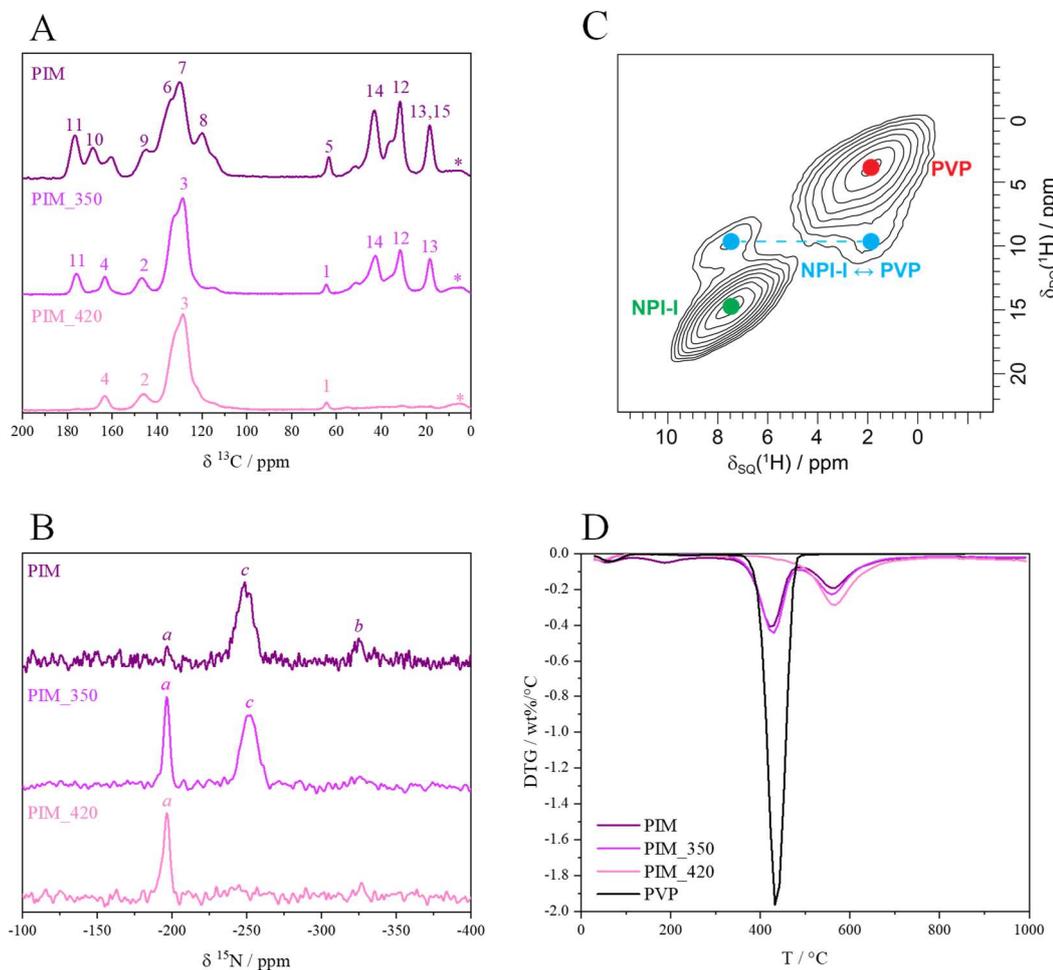


Abb. 18 ^{13}C - (A) und ^{15}N - (B) CP-MAS-NMR-Spektren, die Ableitung der TGA-Kurve (D) der Polyimid-Precursor Matte (PIM), nach der Behandlung bei 350 $^{\circ}\text{C}$ (PIM₃₅₀) und nach der Behandlung bei 420 $^{\circ}\text{C}$ (PIM₄₂₀) und ^1H -SQ-DQ-NMR-Spektrum von PIM₃₅₀.

Mithilfe von ^{13}C - und ^{15}N -CP-MAS-NMR-Spektroskopie in Abb. 18 kann der Verlauf der Synthese durch Betrachtung der Fasermatten nach unterschiedlichen Syntheseschritten

nachverfolgt werden. Die versponnenen PVP-Monomer Fasern zeigen die Signale der beiden Monomere, sowie die von PVP. Nach den ersten Heizschritten verschwinden die Monomersignale und die Kondensation zum Polyimid wird durch neue Signale sichtbar. Die mittels TGA bestimmte Pyrolysetemperatur von 420 °C wird ebenfalls mit NMR bestätigt, da nach 350 °C die Signale von PVP noch sichtbar sind, diese nach dem Heizschritt bei 420 °C jedoch verschwinden (Abb. 18). Die Anlagerung der Monomere um die PVP Struktur und die Polykondensation mit PVP als Formgeber auf atomarer Ebene wird durch ein eindeutiges Kreuzkorrelationssignal im $^1\text{H-SQ-DQ-NMR}$ -Spektrum in Abb. 18 bestätigt.

Mithilfe der NMR-Spektroskopie, der TG-Analyse und der REM Aufnahmen wird außerdem bestätigt, dass die Polyimidfasern nach der Pyrolyse intakt sind. In den Physisorptionsisothermen ($\text{Ar}@87\text{ K}$) zeigt sich eine blockierende Wirkung von PVP auf die Poren, da für alle Polymere, die noch nicht bei 420 °C behandelt wurden und daher noch PVP enthalten, unporös für Argon sind. Nach der Pyrolyse weist die Polyimid-Fasermatte eine Oberfläche von $222\text{ m}^2/\text{g}$ (BET, $\text{Ar}@87\text{ K}$, Abb. 19) und eine mit dem Referenz-Bulkmaterial vergleichbare CO_2 Aufnahme von $3,0\text{ mmol/g}$ (1 bar, 0 °C) auf.

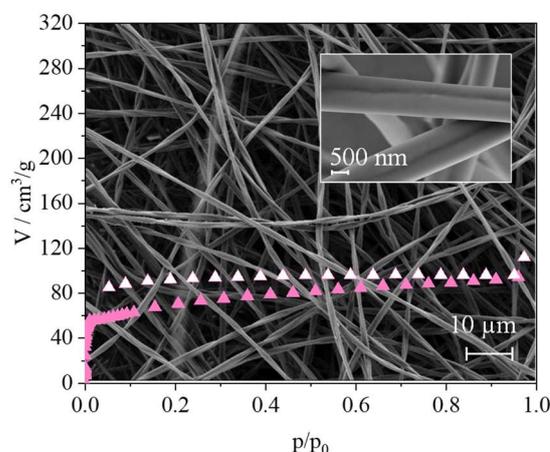


Abb. 19 REM Aufnahme der selbsttragenden Fasermatte PIM_420, sowie die Physisorptionsisotherme für die Messung mit Argon bei 87 K. Die gefüllten Symbole präsentieren die Adsorption und die leeren Symbole die Desorption.

Es konnte gezeigt werden, dass MOPIs zu porösen, selbsttragenden Fasermatten verarbeitet werden können, die neben einer hohen CO_2 Aufnahme eine hierarchische Strukturierung dank ihrer Faserstruktur aufweisen. Diese Strukturierung ist eine Möglichkeit die Diffusion von Gasen während des Trennungsprozesses zu beschleunigen und die Wirtschaftlichkeit des Prozesses damit zu verbessern. Durch die Möglichkeit diese Art von Materialien in 3D Objekte zu überführen, kann zudem die oft schwierige Handhabung und Verwendung als CO_2 Trennmaterialien erheblich erleichtert und verbessert werden.

4.4 Flexible, mechanisch stabile und poröse selbsttragende Mikrofasernetzwerkmembranen bestehend aus kovalentorganischen Gerüstverbindungen

Die in der vorherigen Arbeit gezeigten Ergebnisse sind vielversprechend für die Verarbeitung von porösen Polymeren zu 3D Objekten. Allerdings bedingt die hohe Pyrolysetemperatur von 420 °C, die für die Entfernung des Templats PVP notwendig ist, die Verwendung thermisch sehr stabiler Netzwerke wie die der Polyimide. In dieser Arbeit wird daher ein weiterer Lösungsansatz zum Prozessieren von porösen Polymeren in Fasermatten untersucht. Als Zielmaterial wird hier die weniger thermisch stabile, literaturbekannte COF TpPa-1 verwendet. Als Matrix dient das in hochpolaren Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid (DMF) oder Dimethylacetamid (DMAc) lösliche Polymer Polyacrylnitril (PAN), welches mit dem Monomer *p*-Phenylendiamin (Pa) zusammen über Elektrospinnen zu einer Fasermatte versponnen wird. Die PAN-Pa-Fasermatte wird im Anschluss mit dem Monomer 1,3,5-Triformylphloroglucinol (Tp) im Autoklaven zur Reaktion gebracht, sodass die COF um die PAN-Fasern entstehen kann. Für die Entfernung des Templats wird hier eine Soxhlet Extraktion gewählt, die eine sanftere Methode im Vergleich zur Pyrolyse darstellt. Es werden zwei Syntheserouten gewählt, die sich lediglich in der Beladung von PAN mit Pa von 100 Gew.-% oder 200 Gew.-% unterscheiden. Die Syntheseschritte werden von den Kooperationspartnern durchgeführt. Sie sind in Abb. 20 dargestellt und werden mittels ¹³C- und ¹⁵N-CP-MAS-NMR und IR-Spektroskopie, sowie mittels PXRD und TGA verfolgt. Die Entstehung und die Zugänglichkeit der Poren wird mittels Stickstoff und Argon Physisorption bei 77 K oder 87 K untersucht. Die Stabilität der Fasermatten wird über ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm bestimmt.

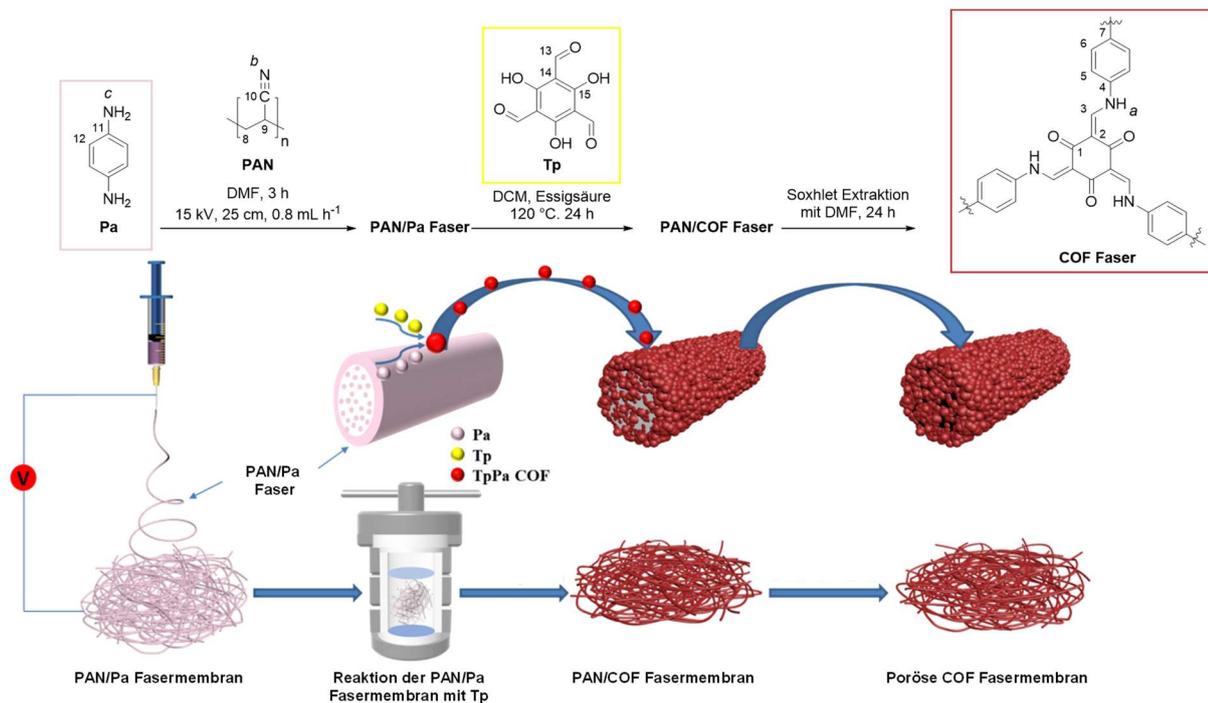


Abb. 20 Schematische Darstellung des Elektrospinnens des Monomers *p*-Phenyldiamin (Pa) zusammen mit dem Templat Polyacrylnitril (PAN), der anschließenden Polykondensation mit dem Monomer 1,3,5-Triformylphloroglucinol (Tp) im Hochdruckautoklaven und der Entfernung von PAN mittels Soxhlet-Extraktion.

In den ¹³C- und ¹⁵N-CP-MAS-NMR-Spektren in Abb. 21 ist der Verlauf der Reaktion sichtbar. Die Spektren der PAN/Pa Fasermatte bestätigen die erfolgreiche Beladung der PAN Fasern mit Pa durch das Vorhandensein der Signale der beiden Komponenten. Nach der Reaktion der Matte mit Tp im Hochdruckautoklaven wird die erfolgte Polykondensation durch die Signale des TpPa COF und das Verschwinden der Monomere Signale sichtbar. Dass die vollständige Entfernung von PAN durch die Soxhlet Extraktion mit DMF möglich ist, wird durch das Verschwinden der PAN Signale in den Spektren nachgewiesen. Außerdem zeigen die REM Aufnahmen in Abb. 21, dass nach Entfernen des PAN große Hohlräume sichtbar werden im Vergleich zur relativ kompakten Struktur der PAN/COF-Fasern. Dieses Phänomen spiegelt sich auch in den Physisorptionsmessungen wider. Während die Fasermatten mit PAN eine Oberfläche von 224 bzw. 229 m²/g (BET, N₂@77 K) erreichen, steigen die Oberflächen nach Entfernen des PAN auf 1120 bzw. 1153 m²/g (Abb. 21).

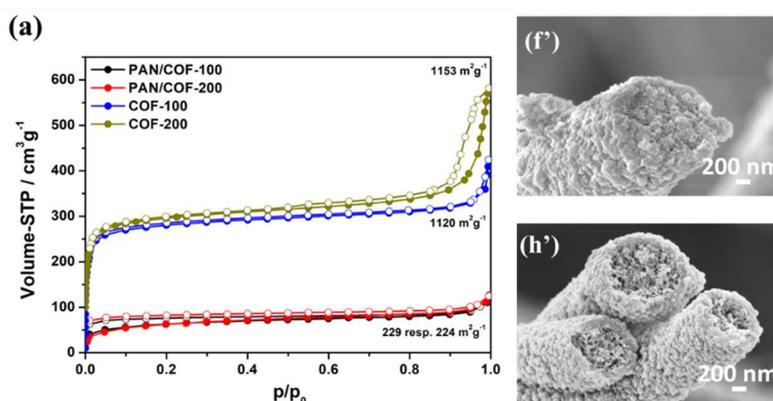
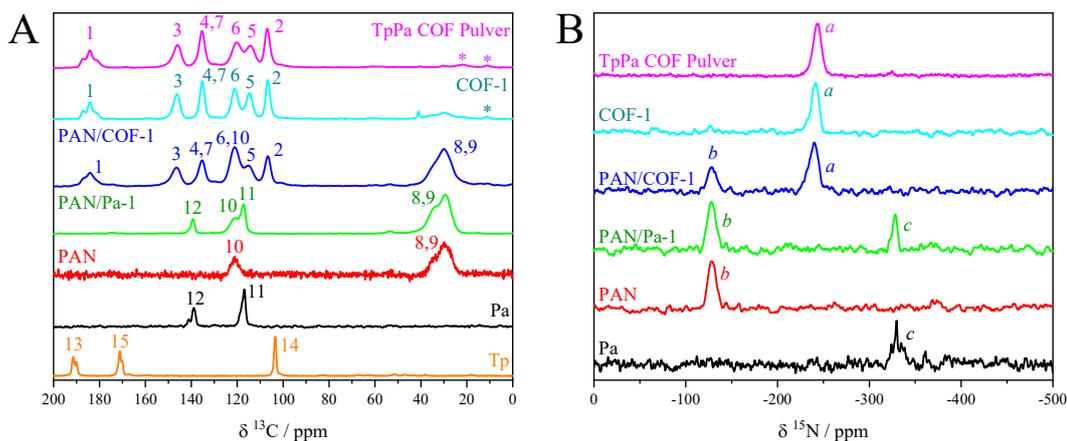


Abb. 21 ^{13}C - (A) und ^{15}N - (B) CP-MAS-NMR-Spektren der Precursor Fasermatte (PAN/Pa-1), nach der Reaktion zu PAN/COF-1 und nach der Entfernung des Templats PAN (COF-1), sowie der Referenzmaterialien Pa, Tp, PAN und TpPa COF in Pulverform. Physisorptionsisothermen (a) gemessen mit Stickstoff bei 77 K der PAN/COF Fasermatten (rot und schwarz) und der COF Fasermatten nach Entfernen von PAN (olive und blau). Die gefüllten Symbole beschreiben die Adsorption und die leeren Symbole die Desorption. REM Aufnahmen der PAN/COF Fasermatten (f') und der COF Fasermatten (h').

Mithilfe von PXRD kann die für COFs typische Kristallinität der Fasern über den gesamten Synthesebereich bestätigt werden. Thermische und mechanische Untersuchungen bestätigen eine exzellente Stabilität bis 368 bzw. 393 °C und eine Zugfestigkeit bis $0,64 \pm 0,11$ MPa, die nach 10 000 Zyklen des Biegens noch einen Wert von $0,50 \pm 0,10$ MPa erreicht.

Es konnte gezeigt werden, dass der Ansatz der templatgesteuerten Herstellung von porösen, selbsttragenden Fasermatten auch für kristalline und weniger thermisch stabile Systeme angewendet werden kann. Da für diese Route lediglich ein Monomer mit PAN elektrospinnbar sein muss, kann diese Methode auf eine breite Menge an porösen Systemen angewendet werden.

4.5 Ausblick

Mithilfe dieser Arbeit konnten viele Erkenntnisse zur Verbesserung poröser organischer Polymere gewonnen werden. Außerdem wurde durch die Verwendung innovativer dynamischer Physisorptionsmessungen Untersuchungen unter realen und praxisrelevanten Bedingungen unternommen und die Eigenschaften, die dafür notwendig sind, genauer betrachtet.

Es konnten die in der Literatur diskutierten Annahmen der Verbesserung der CO₂ Aufnahmekapazität, die mit der Erhöhung der Ultramikroporosität durch Verwendung kleiner Linkermoleküle einhergeht, bestätigt werden. Ebenfalls konnte die Verbesserung der CO₂ Selektivität gegenüber N₂ durch Einführung stickstoffhaltiger Gruppen beobachtet werden. Die Verwendung dieser Strategien kann folglich auch in Zukunft zur Optimierung poröser Polymere beitragen.

In allen vier Arbeiten hat sich vor allem die kinetische Hemmung des Gastransports aufgrund kleiner Ultramikroporen herausgestellt. Diese Hemmung gilt es in Zukunft besser zu überwinden, um Anwendung poröser Polymere in der Gastrennung finden zu können. Mit dieser Arbeit wurden zwei vielversprechende Ansätze vorgestellt. Ein Beispiel war die Verwendung eines Lösungsmittelgemischs bestehend aus zwei Lösungsmitteln unterschiedlicher Siedepunkte und Polaritäten. Aufbauend darauf könnten weitere Optimierungen angestellt werden, die zum einen bessere und vor allem ökonomisch und ökologisch günstigere Lösungsmittelgemische verwenden, zum Beispiel mit der Verwendung von Wasser.

Mit der Prozessierung der porösen Polymere in Fasermatten als zweiten Lösungsansatz konnte aufgrund der Faserstruktur ebenfalls eine hierarchische Porosität eingeführt werden. In dieser Arbeit wurde der Prozess bereits auf zwei unterschiedliche Systeme getestet und erste Erkenntnisse über die mechanische Stabilität der Fasern gewonnen. Die Verbesserung der mechanischen Stabilität ist essentiell damit die Fasermatten den harschen Bedingungen des Trennungsprozesses standhalten und eine lange Lebensdauer erreichen. Zudem sind Untersuchungen im dynamischen Fluss notwendig, um weiteres Verbesserungspotential in der Strukturierung und Funktionalität der Materialien zu erfassen.

Die Möglichkeit der Prozessierung der eigentlich nicht prozessierbaren, da unlöslich und unschmelzbaren, Polymere, eröffnet zudem neue Wege zur Herstellung anderer 3D Objekte. So könnte die Herstellung von Granulaten oder Membranen über weitere formgebende Prozesse

die Probleme wie Druckverlust in der Auftrennsäule und die schwierige Handhabung von Pulvern extrem verbessern und die Attraktivität für die Verwendung in großen Anlagen erhöhen.

Für die Bestätigung des Potentials der Materialien unter realen und praxisrelevanten Bedingungen ist die Verwendung dynamischer Physisorptionsanlagen im Labormaßstab ein großer Gewinn, da das aufwendige Upscaling der Materialien für die ersten Untersuchungen nicht notwendig ist und die ersten Stellschrauben zur Verbesserung des Potentials deutlich früher im Entwicklungsprozess geändert werden können.

5 LITERATURVERZEICHNIS

- 1 P. Gabrielli, M. Gazzani and M. Mazzotti, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, **59**, 7033–7045.
- 2 T. P. Senftle and E. A. Carter, *Acc. Chem. Res.*, 2017, **50**, 472–475.
- 3 C. Chao, Y. Deng, R. Dewil, J. Baeyens and X. Fan, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2020, **138**, 110490.
- 4 NOAA National Centers for Environmental Information, *State of the Climate: Global Climate Report for Annual 2018*, 2019.
- 5 National Oceanic and Atmospheric Administration, Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>, (accessed 24 June 2023).
- 6 D. Pimentel and M. Pimentel, *Ecol. Econ.*, 2006, **59**, 195–198.
- 7 NOAA Trends in CO₂, <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/mlo.html>, (accessed 16 July 2023).
- 8 J. M. Vadillo, L. Gómez-Coma, A. Garea and A. Irabien, *Energy & Fuels*, 2021, **35**, 111–136.
- 9 C. Mulder, E. Conti and G. Mancinelli, *Ecol. Indic.*, 2021, **130**, 108066.
- 10 F. Vega, F. M. Baena-Moreno, L. M. Gallego Fernández, E. Portillo, B. Navarrete and Z. Zhang, *Appl. Energy*, 2020, **260**, 114313.
- 11 R. M. Cuéllar-Franca and A. Azapagic, *J. CO₂ Util.*, 2015, **9**, 82–102.
- 12 M. Bui, C. S. Adjiman and A. Bardow et al., *Energy Environ. Sci.*, 2018, **11**, 1062–1176.
- 13 D. M. D’Alessandro, B. Smit and J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2010, **49**, 6058–82.
- 14 F. Falbo, A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli and F. Tasselli, *Appl. Petrochemical Res.*, 2016, **6**, 439–450.
- 15 T. Lockwood, *Energy Procedia*, 2017, **114**, 2658–2670.
- 16 B. L. Salvi and S. Jindal, *SN Appl. Sci.*, 2019, **1**, 885.

- 17 A. I. Osman, M. Hefny, M. I. A. Abdel Maksoud, A. M. Elgarahy and D. W. Rooney, *Environ. Chem. Lett.*, 2021, **19**, 797–849.
- 18 M. Ramdin, S. P. Balaji, J. M. Vicent-Luna, J. J. Gutiérrez-Sevillano, S. Calero, T. W. de Loos and T. J. H. Vlugt, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 23599–23604.
- 19 P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber and T. E. Müller, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7281–7305.
- 20 L. Zou, Y. Sun, S. Che, X. Yang, X. Wang, M. Bosch, Q. Wang, H. Li, M. Smith, S. Yuan, Z. Perry and H.-C. Zhou, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1700229.
- 21 G. T. Rochelle, *Science*, 2009, **325**, 1652–1654.
- 22 N. MacDowell, N. Florin, A. Buchard, J. Hallett, A. Galindo, G. Jackson, C. S. Adjiman, C. K. Williams, N. Shah and P. Fennell, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1645–1669.
- 23 A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar and R. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 1438–1463.
- 24 R. Liu, X. Shi, C. Wang, Y. Gao, S. Xu, G. Hao, S. Chen and A. Lu, *ChemSusChem*, 2021, **14**, 1428–1471.
- 25 C. Xu and N. Hedin, *Mater. Today*, 2014, **17**, 397–403.
- 26 P. Bhanja, A. Modak and A. Bhaumik, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 244–257.
- 27 A. Alabadi, H. A. Abbood, Q. Li, N. Jing and B. Tan, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 38614.
- 28 F. B. And and D. M. Ruthven, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**, 8339–8344.
- 29 G. Li, P. Xiao, P. Webley, J. Zhang, R. Singh and M. Marshall, *Adsorption*, 2008, **14**, 415–422.
- 30 Q.-G. Zhai, X. Bu, C. Mao, X. Zhao, L. Daemen, Y. Cheng, A. J. Ramirez-Cuesta and P. Feng, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 13645.
- 31 Y.-B. Zhang, H. Furukawa, N. Ko, W. Nie, H. J. Park, S. Okajima, K. E. Cordova, H. Deng, J. Kim and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 2641–2650.
- 32 R.-B. Lin, L. Li, H. Wu, H. Arman, B. Li, R.-G. Lin, W. Zhou and B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 8022–8028.

-
- 33 A.-H. Lu and G.-P. Hao, *Annu. Reports Sect. 'A' Inorg. Chem.*, 2013, **109**, 484–503.
- 34 Y. Tian and G. Zhu, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 8934–8986.
- 35 L. Cusin, H. Peng, A. Ciesielski and P. Samorì, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2021, **60**, 14236–14250.
- 36 M. G. Rabbani and H. M. El-Kaderi, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 1511–1517.
- 37 R. Dawson, A. I. Cooper and D. J. Adams, *Polym. Int.*, 2013, **62**, 345–352.
- 38 G. Singh, J. Lee, A. Karakoti, R. Bahadur, J. Yi, D. Zhao, K. AlBahily and A. Vinu, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 4360–4404.
- 39 H. O. R. Landa, D. Flockerzi and A. Seidel-Morgenstern, *AIChE J.*, 2013, **59**, 1263–1277.
- 40 A. Möller, R. Eschrich, C. Reichenbach, J. Guderian, M. Lange and J. Möllmer, *Adsorption*, 2017, **23**, 197–209.
- 41 S. Das, T. Ben and S. Qiu, *Polymer (Guildf.)*, 2020, **207**, 122928.
- 42 M. Zhang, L. Li, Q. Lin, M. Tang, Y. Wu and C. Ke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 5154–5158.
- 43 M. R. Liebl and J. Senker, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 970–980.
- 44 C. Klumpen, M. Breunig, T. Homburg, N. Stock and J. Senker, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 5461–5470.
- 45 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051–1069.
- 46 K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**, 603–619.
- 47 S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas and M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Science+Business Media, 2004.
- 48 Z. Gao, N. Giovambattista and O. Sahin, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 6228.
- 49 G. S. Day, H. F. Drake, H.-C. Zhou and M. R. Ryder, *Commun. Chem.*, 2021, **4**, 114.
- 50 C. Colella and A. F. Gualtieri, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, **105**, 213–221.
-

- 51 A. W. Chester and E. G. Derouane, *Zeolite Characterization and Catalysis*, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 2009.
- 52 G. Santori, A. Frazzica, A. Freni, M. Galieni, L. Bonaccorsi, F. Polonara and G. Restuccia, *Energy*, 2013, **50**, 170–176.
- 53 M. Erdogan, S. Graf, U. Bau, F. Lanzerath and A. Bardow, *Appl. Therm. Eng.*, 2017, **125**, 1075–1082.
- 54 E. M. Flanigen, R. W. Broach and S. T. Wilson, in *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp. 1–26.
- 55 R. M. Milton, in *Zeolite Synthesis*, 1989, pp. 1–10.
- 56 M. Dusselier and M. E. Davis, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 5265–5329.
- 57 D. Stoltenberg, in *Oberflächenmodifikation von porösen Gläsern zur Trennung von Gemischen ähnlicher Gase durch Membranverfahren und Adsorption*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2013, pp. 15–53.
- 58 J.-T. Anyanwu, Y. Wang and R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2021, **60**, 6277–6286.
- 59 D. V. Quang, A. Dindi and M. R. M. Abu-Zahra, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, **5**, 3170–3178.
- 60 H. Kassab, M. Maksoud, S. Aguado, M. Pera-Titus, B. Albela and L. Bonneviot, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 2508–2516.
- 61 J.-R. Li, R. J. Kuppler and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1477–1504.
- 62 H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276–279.
- 63 M. Usman, A. Helal, M. M. Abdelnaby, A. M. Alloush, M. Zeama and Z. H. Yamani, *Chem. Rec.*, 2021, **21**, 1771–1791.
- 64 Q. Qian, P. A. Asinger, M. J. Lee, G. Han, K. Mizrahi Rodriguez, S. Lin, F. M. Benedetti, A. X. Wu, W. S. Chi and Z. P. Smith, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 8161–8266.
- 65 K. V. Rao, R. Haldar, T. K. Maji and S. J. George, *Polymer (Guildf.)*, 2014, **55**, 1452–1458.
- 66 R. A. Maia, B. Louis, W. Gao and Q. Wang, *React. Chem. Eng.*, 2021, **6**, 1118–1133.

- 67 D.-A. Yang, H.-Y. Cho, J. Kim, S.-T. Yang and W.-S. Ahn, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 6465–6473.
- 68 J. An, S. J. Geib and N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 38–39.
- 69 L. M. Salonen, S. R. Pinela, S. P. S. Fernandes, J. Louçano, E. Carbó-Argibay, M. P. Sarriá, C. Rodríguez-Abreu, J. Peixoto and B. Espiña, *J. Chromatogr. A*, 2017, **1525**, 17–22.
- 70 W. Wang, M. Zhou and D. Yuan, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 1334–1347.
- 71 S. Das, P. Heasman, T. Ben and S. Qiu, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 1515–1563.
- 72 Z. Wang, B. Zhang, H. Yu, G. Li and Y. Bao, *Soft Matter*, 2011, **7**, 5723–5730.
- 73 J. Ozdemir, I. Mosleh, M. Abolhassani, L. F. Greenlee, R. R. Beitle and M. H. Beyzavi, *Front. Energy Res.*, 2019, **7**, 77.
- 74 X. Feng, X. Ding and D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 6010–6022.
- 75 Y. Wan, L. Wang, H. Xu, X. Wu and J. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 4508–4516.
- 76 A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger and O. M. Yaghi, *Science*, 2005, **310**, 1166–1170.
- 77 H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2007, **316**, 268–72.
- 78 C. S. Diercks and O. M. Yaghi, *Science*, 2017, **355**, 6328.
- 79 S. Xiong, L. Li, L. Dong, J. Tang, G. Yu and C. Pan, *J. CO₂ Util.*, 2020, **41**, 101224.
- 80 Y. Zeng, R. Zou and Y. Zhao, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 2855–2873.
- 81 C. Klumpen, F. Radakovitsch, A. Jess and J. Senker, *Molecules*, 2017, **22**, 1343.
- 82 J.-S. M. Lee and A. I. Cooper, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 2171–2214.
- 83 J. Huang, X. Wang, P. D. Patil, J. Tang, L. Chen and Y.-N. Liu, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 41172–41178.
- 84 L. Tan and B. Tan, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3322–3356.
- 85 A. M. James, J. Reynolds, D. G. Reed, P. Styring and R. Dawson, *Materials (Basel)*.

- 2021, **14**, 1605.
- 86 J.-Y. Lee, C. D. Wood, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky and A. I. Cooper, *Chem. Commun.*, 2006, 2670–2672.
- 87 B. Li, R. Gong, W. Wang, X. Huang, W. Zhang, H. Li, C. Hu and B. Tan, *Macromolecules*, 2011, **44**, 2410–2414.
- 88 S. Lin, C. S. Diercks, Y.-B. Zhang, N. Kornienko, E. M. Nichols, Y. Zhao, A. R. Paris, D. Kim, P. Yang, O. M. Yaghi and C. J. Chang, *Science*, 2015, **349**, 1208–1213.
- 89 S.-Y. Ding, M. Dong, Y.-W. Wang, Y.-T. Chen, H.-Z. Wang, C.-Y. Su and W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 3031–3037.
- 90 S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee and D. Jiang, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2008, **47**, 8826–8830.
- 91 C. R. DeBlase, K. E. Silberstein, T.-T. Truong, H. D. Abruña and W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 16821–16824.
- 92 G. Li, B. Zhang, J. Yan and Z. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 11453–11461.
- 93 J. Yan, B. Zhang and Z. Wang, *Polym. Chem.*, 2016, **7**, 7295–7303.
- 94 M. Breunig, M. Dorner and J. Senker, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 12797–12806.
- 95 J. Weber, Q. Su, M. Antonietti and A. Thomas, *Macromol. Rapid Commun.*, 2007, **28**, 1871–1876.
- 96 K. R. Carter, R. A. DiPietro, M. I. Sanchez and S. A. Swanson, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 213–221.
- 97 Z. Wang, B. Zhang, H. Yu, L. Sun, C. Jiao and W. Liu, *Chem. Commun. (Camb.)*, 2010, **46**, 7730–7732.
- 98 Q. Fang, J. Wang, S. Gu, R. B. Kaspar, Z. Zhuang, J. Zheng, H. Guo, S. Qiu and Y. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 8352–8355.
- 99 E. Rangel Rangel, E. M. Maya, F. Sánchez, J. G. de la Campa and M. Iglesias, *Green Chem.*, 2015, **17**, 466–473.
- 100 C. Zhang, S. Zhang, Y. Yan, F. Xia, A. Huang and Y. Xian, *ACS Appl. Mater. Interfaces*,

- 2017, **9**, 13415–13421.
- 101 Q. Wu, W. Huang, H. Wang, L. Pan, C. Zhang and X. Liu, *Chinese J. Polym. Sci.*, 2015, **33**, 1125–1132.
- 102 J. Lee and J. Y. Chang, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 10419–10422.
- 103 J. Yan, B. Zhang and Z. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 26618–26627.
- 104 M. M. Unterlass, F. Emmerling, M. Antonietti and J. Weber, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 430–432.
- 105 H. Inoue, Y. Sasaki and T. Ogawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **60**, 123–131.
- 106 H. P. Latscha, U. Kazmaier and H. Klein, *Organische Chemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016.
- 107 S. Koltzenburg, M. Maskos and O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- 108 U. Bruder, in *Kunststofftechnik leicht gemacht*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2016.
- 109 H. Schüle and P. Eyerer, *Polymer Engineering 2*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2020.
- 110 K. Kohlgrüber, M. Bierdel and H. Rust, *Polymer-Aufbereitung und Kunststoff-Compoundierung*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2019.
- 111 M. Bonnet, *Kunststofftechnik*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2014.
- 112 H. Domininghaus, *Kunststoffe*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012.
- 113 K. Geng, T. He, R. Liu, S. Dalapati, K. T. Tan, Z. Li, S. Tao, Y. Gong, Q. Jiang and D. Jiang, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 8814–8933.
- 114 Y. Gu, J. Zhao and J. A. Johnson, *Angew. Chemie*, 2020, **132**, 5054–5085.
- 115 Y. Li, W. Chen, G. Xing, D. Jiang and L. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 2852–2868.
- 116 T. E. Rufford, S. Smart, G. C. Y. Watson, B. F. Graham, J. Boxall, J. C. Diniz da Costa and E. F. May, *J. Pet. Sci. Eng.*, 2012, **94**, 123–154.
- 117 F. Rezaei and P. Webley, *Chem. Eng. Sci.*, 2009, **64**, 5182–5191.

- 118 F. Akhtar, L. Andersson, S. Ogunwumi, N. Hedin and L. Bergström, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, **34**, 1643–1666.
- 119 F. Russo, F. Galiano, A. Iulianelli, A. Basile and A. Figoli, *Fuel Process. Technol.*, 2021, **213**, 106643.
- 120 L. M. Robeson, *J. Memb. Sci.*, 1991, **62**, 165–185.
- 121 H. Fan, A. Mundstock, A. Feldhoff, A. Knebel, J. Gu, H. Meng and J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 10094–10098.
- 122 C. Ma, M. Wang, Z. Wang, M. Gao and J. Wang, *J. CO₂ Util.*, 2020, **42**, 101296.
- 123 Z. Kang, Y. Peng, Y. Qian, D. Yuan, M. A. Addicoat, T. Heine, Z. Hu, L. Tee, Z. Guo and D. Zhao, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 1277–1285.
- 124 V. Muthukumaraswamy Rangaraj, M. A. Wahab, K. S. K. Reddy, G. Kakosimos, O. Abdalla, E. P. Favvas, D. Reinalda, F. Geuzebroek, A. Abdala and G. N. Karanikolos, *Front. Chem.*, 2020, **8**, 534.
- 125 A. R. Nabais, R. P. P. L. Ribeiro, J. P. B. Mota, V. D. Alves, I. A. A. C. Esteves and L. A. Neves, *Sep. Purif. Technol.*, 2018, **202**, 174–184.
- 126 L. Ma, F. Svec, Y. Lv and T. Tan, *Chem. – An Asian J.*, 2019, **14**, 3502–3514.
- 127 H. Zhu, L. Wang, X. Jie, D. Liu and Y. Cao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 22696–22704.
- 128 Z. Wang, S. Zhang, Y. Chen, Z. Zhang and S. Ma, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 708–735.
- 129 Y. Cheng, L. Zhai, Y. Ying, Y. Wang, G. Liu, J. Dong, D. Z. L. Ng, S. A. Khan and D. Zhao, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 4549–4560.
- 130 D. Hao, J. Zhang, H. Lu, W. Leng, R. Ge, X. Dai and Y. Gao, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 1462–1464.
- 131 Y. Ying, D. Liu, J. Ma, M. Tong, W. Zhang, H. Huang, Q. Yang and C. Zhong, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 13444–13449.
- 132 H. Thakkar, S. Lawson, A. A. Rownaghi and F. Rezaei, *Chem. Eng. J.*, 2018, **348**, 109–116.

-
- 133 H. Thakkar, S. Eastman, A. Hajari, A. A. Rownaghi, J. C. Knox and F. Rezaei, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 27753–27761.
- 134 R.-R. Liang, S.-Y. Jiang, R.-H. A and X. Zhao, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 3920–3951.
- 135 S. Kandambeth, A. Mallick, B. Lukose, M. V. Mane, T. Heine and R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 19524–19527.
- 136 S. Karak, S. Kandambeth, B. P. Biswal, H. S. Sasmal, S. Kumar, P. Pachfule and R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 1856–1862.
- 137 B. Ding and J. Yu, *Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- 138 R. Ostermann, J. Cravillon, C. Weidmann, M. Wiebcke and B. M. Smarsly, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 442–444.
- 139 Y. Wu, F. Li, H. Liu, W. Zhu, M. Teng, Y. Jiang, W. Li, D. Xu, D. He, P. Hannam and G. Li, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 16971–16978.
- 140 J. Zhu, Y. Ding, S. Agarwal, A. Greiner, H. Zhang and H. Hou, *Nanoscale*, 2017, **9**, 18169–18174.
- 141 G. Li and Z. Wang, *Macromolecules*, 2013, **46**, 3058–3066.
- 142 C. Shen, Y. Bao and Z. Wang, *Chem. Commun. (Camb.)*, 2013, **49**, 3321–3323.
- 143 T. Islamoglu, S. Behera, Z. Kahveci, T.-D. Tessema, P. Jena and H. M. El-Kaderi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 14648–14655.
- 144 C. Shen and Z. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 17585–17593.
- 145 H. Vardhan, G. Verma, S. Ramani, A. Nafady, A. M. Al-Enizi, Y. Pan, Z. Yang, H. Yang and S. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 3070–3079.
- 146 W. Lu, D. Yuan, J. Sculley, D. Zhao, R. Krishna and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 18126–18129.
- 147 M. G. Rabbani, A. K. Sekizkardes, O. M. El-Kadri, B. R. Kaafarani and H. M. El-Kaderi, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 25409–25417.
- 148 M. Thommes, *Chemie Ing. Tech.*, 2010, **82**, 1059–1073.
-

- 149 A. K. Mohammed, S. Usgaonkar, F. Kanheerampockil, S. Karak, A. Halder, M. Tharkar, M. Addicoat, T. G. Ajithkumar and R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 8252–8261.
- 150 R. Bera, M. Ansari, A. Alam and N. Das, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2019, **1**, 959–968.
- 151 G. Zhang, M. Tsujimoto, D. Packwood, N. T. Duong, Y. Nishiyama, K. Kadota, S. Kitagawa and S. Horike, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 2602–2609.
- 152 S. Hug, M. E. Tauchert, S. Li, U. E. Pachmayr and B. V. Lotsch, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 13956–13964.
- 153 Y. Zhao, K. X. Yao, B. Teng, T. Zhang and Y. Han, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 3684–3692.
- 154 C. Mehler, Dissertation, Technische Universität München, 2003.
- 155 F. Tariq, R. Haswell, P. D. Lee and D. W. McComb, *Acta Mater.*, 2011, **59**, 2109–2120.
- 156 Yan Yao, Kirk J. Czymmek, Rajesh Pazhianur and Abraham M. Lenhoff, *Langmuir*, 2006, **22**, 11148–11157.
- 157 S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas and M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*, Kluwer Academic Publishers, 2010.
- 158 H. Furukawa, M. A. Miller and O. M. Yaghi, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3197–3204.
- 159 W. V. Loebenstein, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*, 1958, **60**, 105–108.
- 160 S. Sircar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 5435–5448.
- 161 S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319.
- 162 J. Rouquerol, P. Llewellyn and F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, **160**, 49–56.
- 163 K. S. Walton and D. S. Sholl, *AIChE J.*, 2015, **61**, 2757–2762.
- 164 A. L. Myers and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, 1965, **11**, 121–127.
- 165 N. F. Cessford, N. A. Seaton and T. Düren, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 4911–4921.
- 166 O. Talu, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 13059–13071.

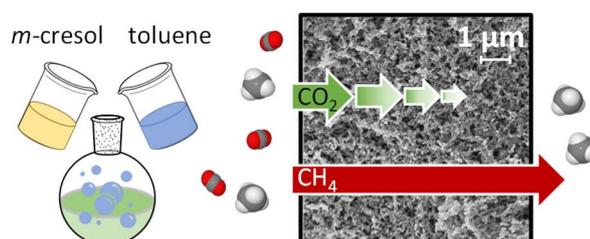
- 167 A. L. Myers and P. A. Monson, *Adsorption*, 2014, **20**, 591–622.
- 168 R. T. Yang, *Gas separation by adsorption processes*, Butterworth-Heinemann, 1987.
- 169 N. Popp, Dissertation, Universität Bayreuth, 2015.
- 170 H. A. Patel, S. H. Je, J. Park, Y. Jung, A. Coskun and C. T. Yavuz, *Chemistry*, 2014, **20**, 772–80.
- 171 D. Shade, B. W. S. Bout, D. S. Sholl and K. S. Walton, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2022, **61**, 2367–2391.
- 172 3P Instruments GmbH & Co. KG, dynamic-sorption-method/advantages, <https://www.dynamicsorption.com/dynamic-sorption-method/advantages/>, (accessed 20 March 2022).
- 173 Q. Instruments, *TECH NOTE 64*, 1–4.
- 174 C. Reichenbach, *Partikelwelt*, 2017, **18**, 24–30.
- 175 3P Instruments GmbH & Co. KG, dynamic-sorption-method/breakthrough-measurement, <https://www.dynamicsorption.com/dynamic-sorption-method/breakthrough-measurement/>, (accessed 20 March 2022).
- 176 3P INSTRUMENTS GmbH & Co. KG, *mixSorb L mixSorb S, mixSorb SHP mixSorb Manager Dynamic Sorption Analyzer Operating Manual Version 1.3.0.8*, 3P INSTRUMENTS GmbH & Co. KG, 2020.
- 177 Dynamic Sorption Method, <https://www.dynamicsorption.com/dynamic-sorption-method/>, (accessed 20 March 2022).
- 178 A. D. Evans, M. S. Cummings, R. Luebke, M. S. Brown, S. Favero, M. P. Attfield, F. Siperstein, D. Fairen-Jimenez, K. Hellgardt, R. Purves, D. Law and C. Petit, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, **58**, 18336–18344.
- 179 3P Instruments GmbH & Co. KG, dynamic-sorption-method/equilibria, <https://www.dynamicsorption.com/dynamic-sorption-method/equilibria/>, (accessed 20 March 2022).
- 180 G. Li and Z. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 24428–24437.

6 ERGEBNISSE

6.1 Ultramicroporous polyimides with hierarchical morphology for carbon dioxide separation

Marion Breunig,^a Melanie Dorner,^a Jürgen Senker^{*a}

Reproduced from *Journal of Materials Chemistry A*, **2021**, *9*, 12797-12806 with permission from the Royal Society of Chemistry.



^a University of Bayreuth, Inorganic Chemistry III, Northern Bavarian NMR Centre (NBNC), Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany. E-mail: juergen.senker@uni-bayreuth.de

Das Konzept der Publikation wurde von mir und Prof. Dr. Jürgen Senker entwickelt. Die Synthesen wurden zum Teil von mir und zum Teil von Melanie Dorner in ihrer Zeit als wissenschaftliche Hilfskraft unter meiner Leitung durchgeführt. Die Messung und Interpretation von IR-Spektren, Röntgenpulverdiffraktogramme, CHN-Analysen, thermogravimetrischen Analysen und Physisorptionsanalysen mit Argon, Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Methan wurden von mir durchgeführt. Festkörper NMR-Spektren wurden von Beate Bojer und REM Aufnahmen wurden von Marco Schwarzmann durchgeführt und jeweils vollständig von mir interpretiert. Die Publikation wurde von mir verfasst und von Prof. Dr. Jürgen Senker korrigiert und überarbeitet.



Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 12797

Ultramicroporous polyimides with hierarchical morphology for carbon dioxide separation†

Marion Breunig,  Melanie Dorner and Jürgen Senker *

Microporous organic polyimides are promising materials to be used as adsorbents to remove carbon dioxide from flue gases by physisorptive separation processes. Especially, ultramicroporous systems often exhibit excellent CO₂ selectivities and uptakes. Ultramicroporosity is usually achieved by using small linkers, making conventional synthesis routes challenging due to the stress in the resulting networks. Using toluene as an entraining agent, we were able to synthesise two new microporous organic polyimides – MOPI-6 and MOPI-7 – with very small linker molecules. The composition of the solvent mixture *m*-cresol/toluene was varied and all polymers were characterised using ¹³C and ¹⁵N CP MAS NMR as well as IR spectroscopy, CHN, PXRD, TGA, SEM and physisorption. Both polymer series exhibit high crosslinking degrees, and the systems prepared in *m*-cresol/toluene mixtures show ultra- and supermicroporosity with CO₂ uptakes comparable with values for systems reported in the literature. By preferentially adsorbing CO₂, which blocks the accessible pore space for methane, these systems feature outstanding selectivity values up to 72 for CO₂/CH₄ mixtures. Additionally, they exhibit a sponge-like morphology resulting in unusual hierarchical porosity, which we attribute to pronounced boiling of the solvent mixture by adjusting the solvent polarity to the polymer particle surface properties. The hierarchical porosity reduces diffusion paths and thus avoids kinetic hindrances important in dynamic sorption processes used in industrial relevant applications like pressure (PSA), vacuum (VSA) or temperature swing adsorption (TSA). Thus, we consider the use of solvent mixtures with strong boiling point differences as an approach to synthesise hierarchical porous polymers, which is applicable for a wide range of porous polymers.

Received 23rd December 2020
Accepted 2nd May 2021

DOI: 10.1039/d0ta12426e

rsc.li/materials-a

Introduction

Nine of the ten warmest years since weather recording began have passed since 2005, with the last six years (2014–2019) being considered the six warmest years in global history.¹ In 2015, the Paris Agreement under the United Nations Framework Convention on Climate Change has set a target to limit the rise in temperature to a maximum of 1.5 °C compared to pre-industrial times.² In particular, the increased release of gases like methane (CH₄), nitrous oxide (N₂O) and carbon dioxide (CO₂), since the industrial revolution, intensifies the greenhouse effect.³ As carbon dioxide is the most abundant greenhouse gas, limiting its release into the environment is considered to be one of the most efficient strategies to contain the harmful effects of global warming.⁴

Since the largest part of anthropogenic CO₂ is produced by exhaust gases emitted by power plants, a quick solution to reduce CO₂ emissions in this field is required.⁵ After decades of intensive research, various strategies for carbon capture and

sequestration (CCS) have been developed.^{6–10} CO₂ is separated from gas mixtures by adsorption in liquids or solids and then sequestered *e.g.* by conversion into fine chemicals, gas hydrates or compressed and stored in subsurface geologic reservoirs.^{11–13}

The typical post-combustion flue gas from a fossil fuel power station (1 bar) is cooled down to 40–60 °C. CO₂ then has to be removed from a demanding gas mixture containing on average only 15–16% of CO₂, but 70–75% of N₂ and 10% of other gases like H₂O and O₂.^{14–18} In view of such complex gas compositions, an ideal adsorbent should have the following properties: (1) high CO₂ loading capacity; (2) high selectivity for CO₂; (3) long-term stability under harsh conditions; (4) low regeneration energy as for reversible sorption processes at constant temperature and (5) low costs for the synthesis of the adsorbent.^{19,20}

Porous organic polymers (POPs) can meet these five requirements particularly well.^{19,21–25} They possess high thermal and chemical stability.²⁶ The physisorptive host–guest interactions lead to easy regeneration, which may take place *via* pressure swing adsorption (PSA) or vacuum swing adsorption (VSA).²⁷ They are light weight and easy to modify chemically, offering a straightforward way to create a wide range of different polymers.²⁸ To avoid dense packing, a large number of reticular syntheses are available, which are based on rigid linker molecules.²¹ Recent work revealed that an ultramicroporous

University of Bayreuth, Inorganic Chemistry III, Northern Bavarian NMR Centre (NBNC), Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany. E-mail: juergen.senker@uni-bayreuth.de

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d0ta12426e

structure (pores < 0.7 nm) and highly polar surfaces are especially favourable for CO₂ adsorption.^{5,29} They are ideal counterparts for the strong multipole moments, the small size and the high saturation vapor pressure of CO₂.^{14,30}

Microporous organic polyimides (MOPIs) are promising due to the high polarity of the imide functional groups and the large number of monomers that react *via* straightforward polycondensation.³¹ In addition, polyimides are remarkably stable, thermally and chemically.³² They are, therefore, particularly suited for harsh conditions of post-combustion such as long-term exposure to high temperatures and corrosive gases. While the polar surface required for high CO₂ adsorption and selectivity is already provided by the polar imide group in MOPIs, additionally needed ultramicroporosity is achieved by using small, rigid linker molecules with structure directing properties.⁵ Tris(4-aminophenyl)amine (TAA) and pyromellitic dianhydride (PMD), two particularly small monomers, are used for the synthesis of MPI-2,³³ resulting in a remarkable CO₂ adsorption capacity of 14 wt% (273 K, 1 bar), highlighting this type of monomer as a promising candidate for CO₂ capture.³³

Nonetheless, hardly any MOPIs with linkers smaller than 7 Å are reported, which is probably due to strain on the resulting networks. Here, we present a synthesis route favouring the synthesis of such stressed systems. For this purpose, we shifted the equilibrium of the reaction by adding an entrainer, thereby removing the produced condensate from the system. This strategy was already applied to polymers with intrinsic microporosity (PIMs) and linear polyimides by using toluene as an entrainer which can remove water from the reaction *via* an azeotrope.^{34–36} Here we expand this concept by focusing on a solvent-entrainer pair with a large difference in boiling points. This induces strong changes in the reaction temperature as well as the boiling behaviour and influences the polarity of the solvent mixture as a function of the entrainer content. We explore the effect of these aspects on the morphology and stoichiometry of the networks.

As two exemplary systems, we carry out the synthesis with the monomers tris(4-aminophenyl)methane (TAM) and pyromellitic dianhydride (PMD) or 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTD) in *m*-cresol. Both combinations will form particularly stressed systems due to their small size and high rigidity. The condensate water is removed *via* an azeotrope with toluene.^{35,36} Both polymers were prepared in different mixtures of *m*-cresol and toluene. The networks were fully characterized by solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy (¹³C, ¹⁵N) and infrared (IR) spectroscopy as well as elemental analysis (CHN), powder X-ray diffraction (PXRD) and thermogravimetric analysis (TGA). Physisorption experiments with argon, CO₂, CH₄ and N₂ were carried out allowing us to analyse the porosity, the sorption capacities and the separation selectivities of the corresponding gas mixtures.

Experimental

Materials and methods

Argon sorption measurements were carried out on a Quantachrome Autosorb-1 pore analyser at 87 K. The data were analysed

using the ASIQ v 3.0 software package. For the argon-based isotherms, the specific surface area was calculated using the Brunauer–Emmet–Teller (BET) equation as well as with quasi-stationary density functional theory (QSDFT) kernels. The valid points for determining the BET surface area were calculated for microporous materials according to the method described by Rouquerol *et al.*³⁷ The choice of the QSDFT adsorption branch kernel for cylindrical pores in carbon-based materials depended on the calculated fitting error. CO₂, N₂ and CH₄ adsorption isotherms were measured using a Quantachrome Nova surface analyser at 273, 298, and 313 K, respectively. The isosteric heat of adsorption was calculated using the CO₂ and CH₄ adsorption isotherms recorded at these temperatures. For the CO₂ isotherms at 273 K, calculations of the specific surface areas, pore volumes and pore size distributions were derived using the nonlocal density functional theory (NLDFT) slit-pore model for carbon materials. Selectivities were calculated using the IAST method according to the literature.^{38,39} For the calculations, the IAST++ software of Lee *et al.* was used.³⁹ The polymers were degassed under vacuum (10^{−2} kPa) at 120 °C for 24 h before starting the adsorption experiments.

¹³C solid-state NMR spectra were acquired using a Bruker Avance III HD spectrometer operating at a B₀ field of 9.4 T (ν₀(¹³C) = 100.6 MHz). MAS spectra were obtained by ramped cross-polarization (CP) experiments where the ¹³C nutation was set to 55 kHz and the ¹H nutation frequency ν_{nut} was varied linearly from 50–100% on average matching the Hartmann–Hahn conditions. The samples were spun at 12.5 kHz in a 4 mm MAS double resonance probe. The contact time was set to 3 ms. Proton broadband decoupling with spinal-64 and ν_{nut} = 60 kHz was applied during acquisition. The spectra were referenced with respect to TMS (tetramethylsilane) using the secondary standard adamantane.

¹⁵N solid-state NMR spectra were acquired using a Bruker Avance II spectrometer operating at a B₀ field of 7.1 T (ν₀(¹⁵N) = 30.4 MHz). A square CP with a contact time of 5 ms where the ¹⁵N nutation was set to 36 kHz was employed. The samples were spun at 5.0 kHz in a 7 mm MAS triple resonance probe. Proton broadband decoupling with spinal-64 and ν_{nut} = 50 kHz was applied during acquisition. The spectra are referenced with respect to nitromethane using secondary standard glycine.

For acquiring IR spectra, a JASCO FT/IR-6100 Fourier transform infrared spectrometer with an attenuated total reflectance (ATR) unit at a resolution of 4 cm^{−1} was used. CHN analysis was carried out using a UNICUBE elemental with sulfanilamide as the standard (measured: C [41.85], H [4.68], N [16.26]). TGA was carried out on a Mettler Toledo TGA/SDTA851 in the range of 30 to 1000 °C under an air atmosphere with a heating rate of 10 °C min^{−1}. To quantify the stability of the polymers, the temperature at which 5% mass loss occurs (T_{5wt%}) is used. PXRD measurements were performed on a PANalytical Empyrean diffractometer. Here, a region from 5 to 30° 2θ was measured with a 1/4 antiscatter slit and Cu K_α radiation (nickel filtered). Scanning electron microscopy (SEM) was measured with a scanning electron microscope, Zeiss (Oberkochen, Germany) LEO 1530 FESEM with an acceleration voltage of 3 kV. All

samples were sputtered with platinum or platinum and carbon by a Cressington Sputter Coater 108.

Synthesis

All chemicals were purchased at Sigma-Aldrich Chemistry GmbH, VWR Chemicals, TCI, Merck, Bernd Kraft or aber GmbH and were, if not mentioned otherwise, used without further purification (Table S1†). Toluene and *m*-cresol were freshly distilled (*m*-cresol over CaH₂) and stored under dry argon prior to use. The inert gas argon was dried over KOH and molecular sieves (3 Å), and residual O₂ was removed by a BTS-catalyst.

General polymerisation procedure. On the basis of former work,³¹ polymerisation reactions were carried out under an argon atmosphere in dry Schlenk flasks equipped with a magnetic stirrer. The molar ratio of tris(4-aminophenyl)methane and the chosen anhydride was set to 2 : 3 to provide equimolar amounts of amine and anhydride groups for condensation. For all polymers, *m*-cresol and toluene were used as solvents with the following ratios $x = V_{\text{toluene}}/V_{\text{total}}$ of 0, 0.3, 0.5, 0.7 and 1. Both polymers were also polymerised in a high-pressure autoclave with toluene. The following, more detailed synthesis of MOPI-6_x (Schlenk flask) and MOPI-6_HP (autoclave) is given for the procedure with pyromellitic anhydride. The exact quantities of solvent and the resulting yields of the polymers are listed in Table 1. All NMR- and IR-spectra, CHN, TGA, PXRD, SEM and physisorption data are given in the ESI (Chapter S2, Tables S2–S7, Fig. S1–S26.†).

Synthesis of MOPI-6_x. A total amount of 257 mg of tris(4-aminophenyl)methane (0.889 mmol, 2 eq.) and 291 mg pyromellitic dianhydride (1.333 mmol, 3 eq.) were added to *y* mL (Table 1) of *m*-cresol under an argon atmosphere to dissolve the monomers. The mixture was stirred for 24 h at 0 °C. Afterwards, *z* mL (Table 1) of toluene and a catalytic amount (≈ 1 mg) of isoquinoline were added and the mixture was again stirred for 24 h at room temperature. The polymerisation reaction was carried out according to the following temperature protocol: 40 °C for 4 h, 60 °C for 4 h, 80 °C for 6 h, 100 °C for 6 h, 120 °C for 8 h, 140 °C for 8 h, 160 °C for 18 h, and 190 °C for 24 h. After cooling to room temperature, the resulting solid was filtered and washed with toluene, dichloromethane, and methanol.

Additional purification was achieved by extraction in a Soxhlet apparatus with tetrahydrofuran overnight. The product was dried *in vacuo* at 120 °C.

Synthesis of MOPI-6_HP. A total amount of 257 mg of tris(4-aminophenyl)methane (0.889 mmol, 2 eq.) and 291 mg pyromellitic dianhydride (1.333 mmol, 3 eq.) were added to 72 mL of toluene under argon atmosphere. The mixture was stirred for 24 h at 0 °C. Afterwards, a catalytic amount (≈ 1 mg) of isoquinoline was added and the mixture was again stirred for 24 h at room temperature. The autoclave was closed and the polymerisation reaction was carried out according to the following temperature protocol: 40 °C for 4 h, 60 °C for 4 h, 80 °C for 6 h, 100 °C for 6 h, 120 °C for 8 h, 140 °C for 8 h, 160 °C for 18 h, and 190 °C for 24 h. After cooling to room temperature, the resulting solid was filtered and washed with toluene, dichloromethane, and methanol. Additional purification was achieved by extraction in a Soxhlet apparatus with tetrahydrofuran overnight. The product was dried *in vacuo* at 120 °C.

Results and discussion

Synthesis and characterisation

Two dianhydride linkers pyromellitic dianhydride (PMD) and 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTD) were used in a series of condensation reactions with the connector tris(4-aminophenyl)methane (TAM) and mixtures of the solvents *m*-cresol and toluene (Fig. 1). It is known, that toluene acts as an entrainer for the condensate water.^{34–36} The reaction conditions were adopted from the literature³¹ by increasing the amount of heating steps and holding times for each temperature to favour the slow and homogeneous growth of the oligomers and to prevent early precipitation. In addition, this procedure might promote self-healing of the network, as reported previously for covalent organic frameworks and thus increases the local order.^{40–43}

The toluene content was varied between 0, 0.3, 0.5, 0.7 and 1 to study its influence on the reaction progress and the properties of the resulting polymers. Changing the solvent content modifies three main synthesis conditions: (1) water concentration, by removing the resulting water from the condensation reaction with the entraining agent toluene, (2) reaction temperature, by changing the boiling point according to the phase diagram of toluene and *m*-cresol, and (3) bubble formation at the polymer particles, by matching the solvent polarity to the surface properties of the particles and excessive boiling of toluene as a result of constant energy inputs. Conditions (1) and (2) influence the law of mass action, while we assume (3) to impact the morphology of the products. In order to separate these effects, the reactions are also carried out in a high-pressure autoclave, as they ensure equilibrium conditions for the liquid gas transition and thus avoid bubbling.

For the synthesis with only *m*-cresol as solvent, no polymer was obtained for MOPI-6. For MOPI-7 a very small amount (yield of 3%) was recovered, which was, therefore, not considered for the following characterisation. The fact that these two polymers cannot be produced using classical synthesis routes may be one reason they have not been reported in the literature yet. We

Table 1 Volume of *m*-cresol (*y*) and toluene (*z*) used for the reaction mixture and yield of the products

	<i>x</i>	<i>y</i> /mL	<i>z</i> /mL	Yield/%
MOPI-6_0	0	72	0	0
MOPI-6_0.3	0.3	48	24	46
MOPI-6_0.5	0.5	36	36	64
MOPI-6_0.7	0.7	24	48	26
MOPI-6_1	1	0	72	25
MOPI-6_HP	1	0	72	67
MOPI-7_0	0	72	0	3
MOPI-7_0.3	0.3	48	24	91
MOPI-7_0.5	0.5	36	36	53
MOPI-7_0.7	0.7	24	48	83
MOPI-7_1	1	0	72	54
MOPI-7_HP	1	0	72	39

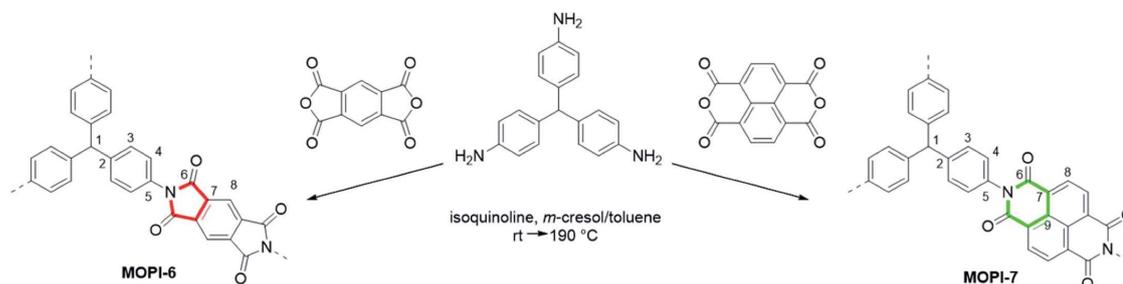


Fig. 1 Sketch of the two condensation reactions studied as a function of the synthesis conditions. The red lines mark the 5-membered imide ring, and the green lines highlight the 6-membered imide ring.

could achieve good yields up to 91% using *m*-cresol/toluene mixtures (Table 1) though. The MOPI-7 series achieves significantly higher yields (53–91%) compared to the MOPI-6 series (25–64%), demonstrating the lower strain in the network formation with the larger linker and the higher stability of the 6-membered imide ring compared to the 5-membered one.

All polymers appear to be amorphous based on PXRD measurements (Fig. S3†). TG measurements carried out in air indicate the excellent thermal stability typical for polyimide materials (Fig. S4†). The stability of the MOPI-7 series ($T_{5\text{wt}\%}$ of 443–517 °C) is higher by roughly 10% compared to the MOPI-6 series ($T_{5\text{wt}\%}$ of 413–464 °C). With these values, we can conclude that MOPIs are promising materials for high-temperature applications and are able to withstand the harsh conditions of post combustion processes. The experimental data of the elemental analysis agree reasonably well with the calculated values for 100% conversion (Table S4†). With the exception of MOPI-6_1, the deviation between observed and calculated atom percentages is below 1% for H and N and below 5% for C. The larger discrepancy of 8.61% (C) for MOPI-6_1 is explained by the significant content of intermediate products as confirmed by NMR and IR spectroscopic analysis (Fig. 2, S1 and S2†).

The successful conversion to a polyimide network was, furthermore, confirmed by using ^{13}C (Fig. S1†), ^{15}N (Fig. 2) CP MAS NMR as well as IR (Fig. S2†) spectroscopy. Imide formation is most obvious from the dominant peak at -207 and -196 ppm in the ^{15}N CP MAS NMR spectra and the $\text{C}=\text{O}$ stretching vibration for five- and six-membered imide rings at 1711 – 1781 and 1667 – 1725 cm^{-1} detected in the IR spectra. For the MOPI-7 series, high crosslinking degrees ($I_{\text{imide}}/(I_{\text{imide}} + I_{\text{amine}})$; I_j represents the intensity of the corresponding resonances within the ^{15}N NMR spectra) represented by only small peaks at -330 ppm typical for unreacted end groups in the ^{15}N CP MAS NMR spectra were observed. Only MOPI-7_1 contains a high proportion of unreacted $-\text{NH}_2$ units. For the MOPI-6 series, the proportion of unreacted groups is significantly larger including the intermediate carboxamide units ($-\text{CO}-\text{NH}-$). The corresponding ^{15}N resonance at -250 ppm for the latter is most pronounced for MOPI-6_0.3 and MOPI-6_1. This intermediate stage and unreacted anhydrides were also detected in the IR spectra with bands at $1663/1666$ ($\text{C}=\text{O}$ stretching vibration of aromatic carboxylic acid), $1605/1606$ ($\text{C}=\text{O}$

stretching vibrations of secondary amides), $1263/1269$ and $723/726$ cm^{-1} (other secondary amides).^{44,45}

To evaluate the influence of temperature and the entraining effect on the progress of the reaction and the cross-linking degree, the intensities of the resonances in the ^{15}N NMR spectra were normalised and displayed as a function of the toluene content (Fig. 3). As all ^{15}N MAS NMR spectra were acquired with CP, it is likely that the intensity of the imide resonances is underestimated. Therefore, the proportion $I_{\text{imide}}/I_{\text{total}}$, characteristic of the crosslinking degree, is the lower limit of the potential values. For both series the proportion of imides

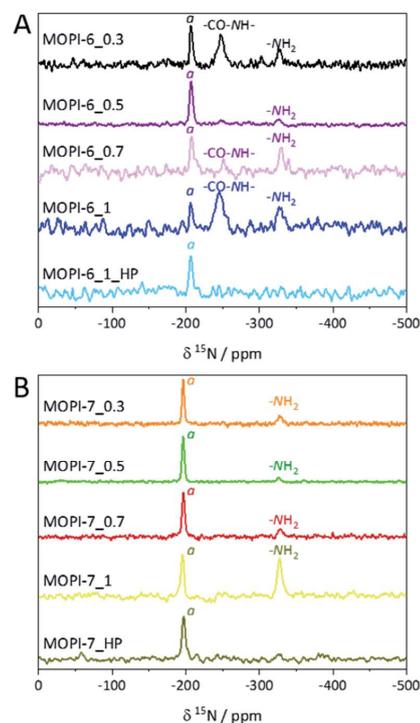


Fig. 2 ^{15}N CP MAS NMR spectra of the MOPI-6 (A) and MOPI-7 (B) series. The imide resonances are labeled with an a.

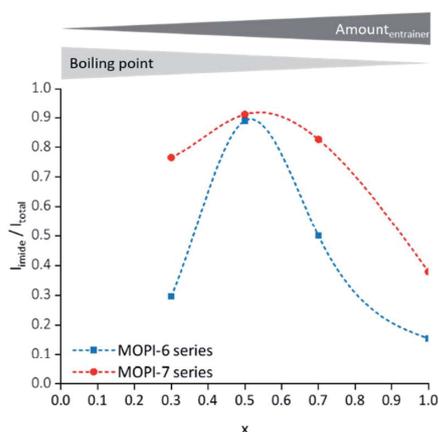


Fig. 3 Description of the relation between boiling point, entrainer content and conversion to imides with the toluene content of solvent mixture x against the proportion of imide ($I_{\text{imide}}/I_{\text{total}}$). The dotted lines are guides for the eye.

first increases with increasing toluene content and reaches a maximum at a proportion of around 0.5. Towards the higher toluene content range, a decrease in the imide proportion is observed.

We rationalise this behaviour with two effects which act in opposite directions. While higher reaction temperatures shift the equilibrium towards the products, the remaining water in the system has the opposite effect. By increasing the content of the entraining agent and thereby removing water from the reaction, the equilibrium of the reaction is shifted to the side of the products, which promotes the formation of imides. At the same time however, the reaction temperature decreases as a function of the boiling point of the solvent mixture. Up to toluene contents x of roughly 0.5, the influence of the entraining agent predominates as the proportion of imides increases. For larger x , the imide proportion declines again suggesting that now the lower temperature has a negative influence on the formation, which is even more evident for the reaction with pure toluene in a Schlenk flask. Apparently, the content of 0.5 seems to be in the optimal range for the synthesis, since both effects are balanced. While for the MOPI-7 series also toluene contents of 0.3 and 0.7 lead to reasonably high crosslinking degrees, for the MOPI-6 series the value of 0.5 is decisive. As a result of these two effects 100% conversion was achieved for the synthesis of MOPI-6/7_HP in pure toluene in a high-pressure autoclave at 190 °C.

Morphology

SEM as well as argon and CO₂ physisorption experiments on the MOPI-6 and MOPI-7 series suggest a correlation between the content of the solvent mixtures and a hierarchical morphology of the polymer particles leading to better accessibility of the intrinsic nanoporosity. The values given below for pore sizes and volumes as well as for the surface areas determined by CO₂ sorption might be slightly overestimated due to strong

interactions of CO₂ with polar groups like amine, amide and imide groups (¹⁵N CP MAS NMR and IR spectroscopy; Fig. 2, and S2†).⁴⁶ As the proportion of polar groups is similar for all samples we expect the derived trends for the characteristic values to be significant nevertheless. The SEM images (Fig. 4 & S17–S26†) illustrate that the particle sizes of both series (MOPI-6/7) decrease with increasing toluene content up to 0.7. For pure toluene the particle size becomes larger again, with the samples from the autoclave syntheses (100% toluene and 190 °C) exhibiting by far the largest particle sizes. The samples with the smallest particles (MOPI-6/7_0.5 and MOPI-6/7_0.7) are also the ones with the spongy morphology, suggesting that for these cases particle aggregation is less pronounced compared to the other cases. Apparently, for solvent mixtures with a toluene content of 0.5–0.7, optimal interactions at the interface between the liquid phase and the solid precipitates are accomplished. Then, bubble formation is enhanced at the surfaces of the precipitates, which might explain the reduced aggregation of the particles. The surface tension of the solvent mixture depends strongly on the polarity of the individual components, and thus both polarity and bubble formation are important aspects for the mechanism of creating the observed sponge-like morphology.

Remarkably, the samples, for which compact particles (MOPI-6/7_0.3, MOPI-6/7_HP) were obtained, exhibit a very small argon porosity evident by surface areas less than 20 m² g⁻¹ and pore volumes smaller than 0.1 cm³ g⁻¹ (Table 2). In spite of their sponge-like particle morphology, similar values were determined for MOPI-6/7_1. Nevertheless, calculations from the CO₂ isotherms result in total pore volumes up to 0.22 cm³ g⁻¹ and surface areas up to 700 m² g⁻¹ (Table 2 and Fig. 5). These samples thus exhibit moderate ultramicroporosity (pore

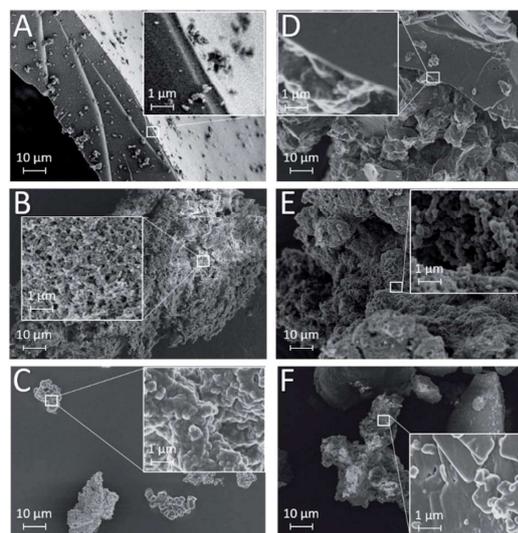


Fig. 4 Selected SEM images of MOPI-6_0.3 (A), MOPI-6_0.7 (B), MOPI-6_HP (C), MOPI-7_0.3 (D), MOPI-7_0.7 (E) and MOPI-7_HP (F). A full suite is given in Fig. S17–S26.†

Table 2 Surface areas and pore volumes determined from argon and CO₂ isotherms and calculated by BET and DFT methods

Polymer	S_{BET}^a (Ar@87 K)/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	S_{DFT}^b (Ar@87 K)/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	S_{DFT}^c (CO ₂ @273 K)/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{pore,tot,Ar}}^d$ / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{pore,mic,Ar}}^d$ / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{pore,mic}}/V_{\text{pore,tot}}$ Ar, DFT	$V_{\text{pore,CO}_2}^e$ / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
MOPI-6_0.3	3	2	436	0.001	7.035×10^{-4}	0.70	0.142
MOPI-6_0.5	157	148	512	0.083	0.037	0.45	0.163
MOPI-6_0.7	376	404	574	0.161	0.100	0.62	0.174
MOPI-6_1	13	9	239	0.023	0.002	0.09	0.069
MOPI-6_HP	3	2	347	0.002	6.267×10^{-4}	0.30	0.092
MOPI-7_0.3	14	56	711	0.099	0.000	0.00	0.216
MOPI-7_0.5	208	204	691	0.145	0.038	0.26	0.203
MOPI-7_0.7	487	512	676	0.227	0.126	0.56	0.202
MOPI-7_1	11	8	223	0.007	9.728×10^{-4}	0.14	0.059
MOPI-7_HP	17	14	104	0.024	4.881×10^{-4}	0.20	0.063

^a Surface areas calculated based on the BET equation. ^b Surface areas calculated using QSDFT for cylindrical pores in carbon-based materials for the adsorption branch only. ^c Surface areas calculated based on NLDFIT with a slit-pore model for carbon materials. ^d Pore volumes calculated by DFT methods from argon isotherms. ^e Pore volumes calculated by DFT methods from CO₂ isotherms.

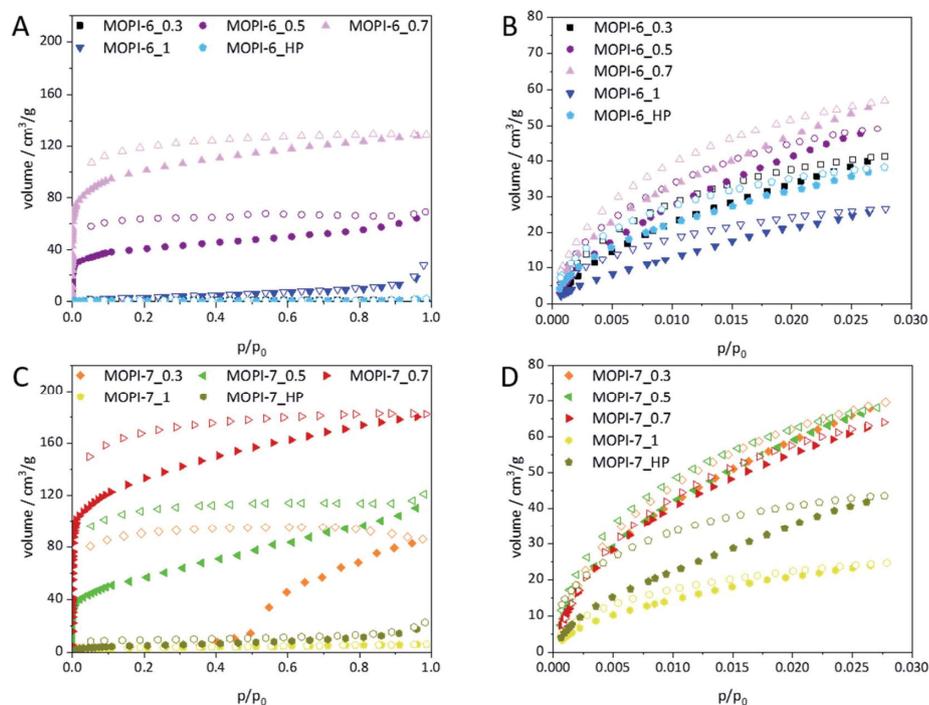


Fig. 5 Argon isotherms of the MOPI-6 (A) and MOPI-7 (C) series measured at 87 K. CO₂ isotherms of the MOPI-6 (B) and MOPI-7 (D) series measured at 273 K. Full symbols depict the adsorption isotherms, and hollow symbols, the corresponding desorption curves.

diameters ≤ 0.7 nm). Polymers synthesised with a toluene content of 0.5 and 0.7 with a sponge-like morphology show similar ultramicroporosity compared to the compact particles with a toluene content of 0.3. In addition, the argon surface areas increased significantly up to $500 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, and the pore volumes, up to $0.23 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ for these materials. Since no high-pressure CO₂ isotherms could be obtained for the MOPI-6/7 series, no quantitative comparison between the ratio of

ultramicropores and larger micropores is possible. The proportion of micropores amounts up to 60% with a slightly higher percentage for the MOPI-6 series (Table 2). For the MOPI-7 series, on average, the corresponding surface areas and micropore volumes are larger by roughly 30%. Both series contain only micropores and small mesopores (Fig. S5†).

Changes of the particle morphology and accessibility of the pores by argon, thus, are probably related to the toluene

content. Toluene contents of 0.5 and 0.7 lead to an increasingly sponge-like morphology for both series. The resulting hierarchical porosities reduce diffusion paths more efficiently, and micropores become more accessible for argon as kinetic inhibition, like pore blocking, is reduced.⁴⁷ This effect is also obvious from the shape of the adsorption and desorption isotherms, where the hystereses decline with increasing toluene content. In combination with identical ultramicroporosity for polymers with toluene contents of 0.3 to 0.7, as observed by similar CO₂ isotherms and corresponding surface areas and pore volumes, it is likely that the local porosity is similar for all samples. CO₂ can easily resolve the pores as it is much smaller than argon which facilitates the diffusion. Furthermore, the high temperature of 273 K during the measurements is favourable for diffusion compared to argon. The high temperature, additionally, leads to an increased flexibility of the network, which affects the diffusion positively. We expect the sponge-like morphology to be a consequence of the strong boiling of toluene at elevated temperatures (effect (3)), bubbling occurs, preventing the aggregation of precipitating particles.

Gas sorption and selectivity

As expected from the previous discussion, the CO₂ and CH₄ uptakes for MOPI-6/7_1/HP, synthesised in pure toluene, are up to three times smaller compared to that of polymers synthesised with *m*-cresol/toluene mixtures (Fig. 8). Thus, only the latter will be considered for the following discussions. While the CO₂ uptake at 0 °C for the MOPI-6 series (0.3 ≤ *x* ≤ 0.7) increases with increasing toluene content of the solvent mixture from 1.8 to 2.5 mmol g⁻¹ by approx. 40%, those for the MOPI-7 series are 2.9 to 3.1 mmol g⁻¹ and thus are significantly larger and remain almost constant. Although the overall CH₄ uptake is three- (MOPI-7 series) to six-times (MOPI-6 series) smaller, their trends as function of the toluene content are similar to ones observed for CO₂. We attribute the higher uptake values for the MOPI-7 series and their smaller variance to the larger anhydride linker and the higher crosslinking degree. The larger linker generates slightly larger pores less prone to partial collapse of the pore structure due to the higher crosslinking degree, compared to the MOPI-6 series, where significant amounts of polar end or intermediate groups were observed (amine, amide, imide from ¹⁵N CP MAS NMR at Fig. 2).

The nitrogen content of both MOPI series as well as their mostly ultramicroporous character renders them unattractive for N₂ adsorption, which is reflected in their very small N₂ uptakes. Increasing the temperature from 0 °C to 40 °C reduces the CO₂ adsorption capacity by approx. 40%. This demonstrates significant adsorption enthalpies (*Q*) which reach about 30 kJ mol⁻¹ at low coverage for both MOPI series (Fig. 6). With higher loadings the adsorption enthalpies reduce moderately by up to 20%. This trend supports the existence of strong unspecific adsorption sites for CO₂ with a distribution of interaction strength that is typical for ultramicropores with polar surfaces.

In contrast the adsorption enthalpies for CH₄ differ strongly between the two polymer series. While for MOPI-6_*x*, adsorption enthalpies above 40 kJ mol⁻¹ at low coverage and a strong

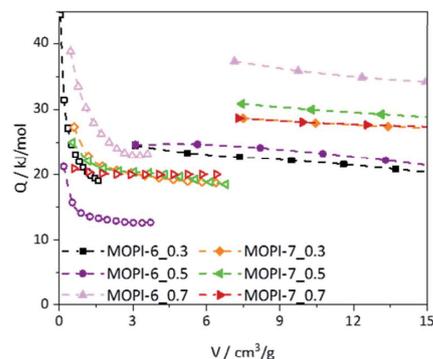


Fig. 6 Isosteric heats of adsorption for CO₂ (full symbols) and CH₄ (hollow symbols) calculated from adsorption isotherms at 273, 298, and 313 K. The dotted lines are guides for the eye.

decrease by more than 50% towards higher loadings were observed, the CH₄ adsorption enthalpies for the MOPI-7 series are significantly smaller ($Q_{\text{CH}_4} \approx 24 \text{ kJ mol}^{-1}$) and vary less strongly (20%). Therefore, the MOPI-6 networks exhibit few strong preferred adsorption sites for CH₄, most probably originating from an ideal size match within the pores. The adsorption behaviour for the MOPI-7 series resembles that of CO₂ with a distribution of unspecific adsorption sites.

To judge the selectivities for potential separation applications the acquired adsorption isotherms for N₂, CO₂ and CH₄ were used to estimate selectivity coefficients based on IAST. Representatively we used gas mixtures for technically relevant applications: (1) 15 : 85 CO₂/N₂ for post-combustion separation of flue gases from power plants, (2) 5 : 95 CO₂/CH₄ for natural gas sweetening and (3) 50 : 50 CO₂/CH₄ for separation of gases in biogas plants (Table 3).⁴⁸

The very small uptakes of N₂ promise high CO₂/N₂ selectivities for separation applications. As the observed N₂ uptake values are close to the sensitivity limit, IAST analyses lead to unreasonably high and fluctuating selectivities between 67 and 1×10^{18} , and thus no quantification could be performed (Table S7†). The selectivity coefficients of the polymers for a gas composition of 5 : 95 CO₂/CH₄ reach moderate values up to 24

Table 3 CO₂/CH₄ selectivities calculated from the corresponding isotherms

MOPI-	CO ₂ /CH ₄ 5 : 95			CO ₂ /CH ₄ 50 : 50		
	0 °C	25 °C	40 °C	0 °C	25 °C	40 °C
6_0.3	17	14	14	7	15	4
6_0.5	18	16	11	19	72	24
6_0.7	24	11	10	60	14	35
7_0.3	17	12	12	20	14	18
7_0.5	18	14	10	23	26	9
7_0.7	16	11	10	18	12	11

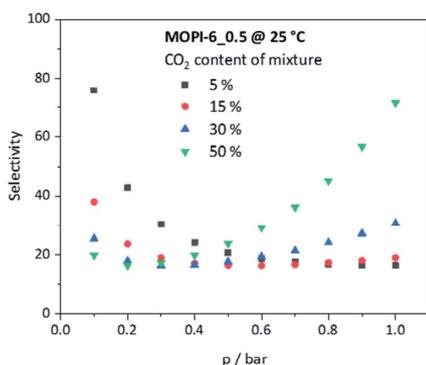


Fig. 7 Calculated selectivities at different pressures for MOPI-6_0.5 at 25 °C with different gas compositions (5%, 15%, 30% and 50% CO₂ in CH₄).

(Tables 3, S7, and Fig. S11†). However, increasing the CO₂ content to 50% leads to selectivity values of up to 72.

This unusual behaviour is reflected in Fig. 7, where CO₂/CH₄ selectivities for MOPI-6_0.5 are displayed derived from single-component isotherms obtained using IAST for gradually increasing CO₂ contents between 5 and 50%. At a composition of 5% CO₂ in CH₄ the selectivity decreases with increasing pressure of the gas mixture. With increasing CO₂ content, a turnover to a situation occurs where the selectivities increase strongly in the higher pressure range. This suggests that with

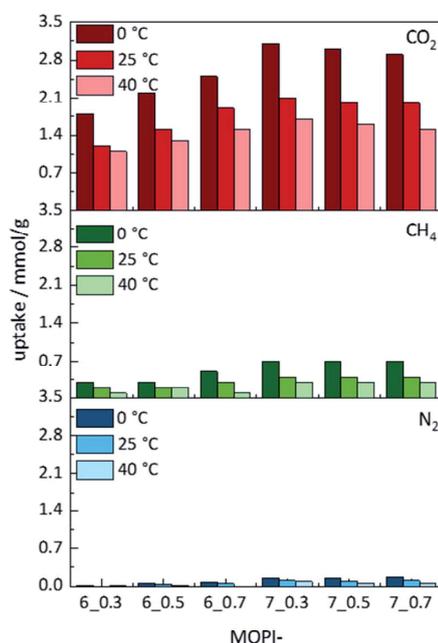


Fig. 8 Uptakes calculated from individual isotherms (the values were determined at $p = 1$ bar).

increasing CO₂ content in the gas mixture the adsorption sites within the pores are increasingly blocked by CO₂. It seems that these polymers with extremely small pores have a certain concurrence behaviour of the two gases. A similar effect was recently reported for DUT-8(Ni).⁴⁹ This effect is particularly pronounced with the polymers of the 6-series (Fig. S14–S16†).

Conclusions

Based on a systematic study varying the toluene content of the solvent mixture toluene/*m*-cresol (x) the polyimide networks MOPI-6 and MOPI-7 (Fig. 1) were successfully synthesised based on the connector tris(4-aminophenyl)methane (TAM) and two linear linkers pyromellitic dianhydride (PMD) and 1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic dianhydride (NTD), respectively. A pronounced maximum for the yield ($\approx 90\%$) and crosslinking degree ($\approx 90\%$) were observed for toluene contents between 0.3 and 0.5 (Fig. 3, and Table 1). We attribute these findings to the interplay of the increasing entraining efficiency of toluene^{34–36} and the simultaneous reduction of the reaction temperature as a function of the toluene content. Due to the high crosslinking degrees, the resulting networks are thermally stable up to temperatures of roughly 500 °C.

While syntheses with pure toluene and a toluene content of 0.3 led to compact particles exhibiting only certain ultramicroporosity, the products for $0.3 < x \leq 0.7$ feature a sponge-like morphology (Fig. 4) accompanied with remarkable hierarchical porosity consisting of ultra- and supermicropores as well as larger macropores. We attribute the sponge-like character of the materials to bubble formation on the polymer particles, due to adjusting the solvent polarity to the surface properties of the particles and excessive boiling of toluene as a result of the boiling point differences ($T_B(\text{toluene}) = 111$ °C, $T_B(m\text{-cresol}) = 203$ °C). The sponge-like morphology is accompanied by up to three times larger uptake values for CO₂ and CH₄. With values around 3 mmol g⁻¹ (14 wt%), the CO₂ uptake at 0 °C (Fig. 8), e.g. MOPI-7_0.5, is comparable with results reported for other microporous polyimides.^{14,29,31}

The selectivities for CO₂/CH₄ gas mixtures with small CO₂ contents show a typical behaviour, with large selectivities at small total pressures and a strong decline of the selectivities towards higher pressure (Fig. S14–S16†). In contrast for gas mixtures with CO₂ contents larger than 30%, the selectivities increase with increasing total pressure resulting in selectivities up to a value of 72 (Fig. 7). We attribute this to the increasingly effective pore blocking by CO₂, repelling otherwise adsorbed CH₄.

Our results demonstrate that highly stressed systems, might still be accessible for use by using a solvent mixture with a classical solvent with a high boiling point in combination with an additional solvent which forms an azeotrope with the condensate at lower boiling temperatures. Since the use of two solvents with different boiling points and polarities induces a sponge-like morphology creating hierarchical porosity, we envision this strategy to be also beneficial for the synthesis of a broad range of porous polymers that do not require the use of an entrainer. This technique promises to reduce kinetic

inhibition by facilitating access to micropores, especially ultramicropores, by generating additional pores in the macroporous region. Particularly in applications such as pressure or temperature swing adsorption for the separation of gas mixtures, in which dynamic processes are significant, hierarchically structured materials are essential as they reduce the equilibration times and thus make the sorbents more efficient.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors thank Beate Bojer and Dr Renée Siegel for performing solid-state NMR measurements, Marco Schwarzmann for taking SEM images and Dr Ulrike Lacher for performing mass spectrometry experiments. We gratefully thank Prof. Josef Breu, Prof. Rhett Kempe and Prof. Hans-Werner Schmidt for access to the respective instruments.

Notes and references

- 1 NOAA National Centers for Environmental Information, *State of the Climate: Global Climate Report for Annual 2018*, 2019.
- 2 United-Nations, *Paris Agreement*, 2015.
- 3 World Meteorological Organization, *WMO Greenh. Gas Bull.*, No. 11, 2015, pp. 1–4.
- 4 A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar and R. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 1438–1463.
- 5 K. Wang, H. Huang, D. Liu, C. Wang, J. Li and C. Zhong, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, **50**, 4869–4876.
- 6 Y.-S. Bae and R. Q. Snurr, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 11586–11596.
- 7 N. Yang, H. Yu, L. Li, D. Xu, W. Han and P. Feron, *Oil Gas Sci. Technol.*, 2014, **69**, 931–945.
- 8 A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar and R. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 1438–1463.
- 9 A. Raza, R. Gholami, R. Rezaee, V. Rasouli and M. Rabiei, *Petroleum*, 2019, **5**, 335–340.
- 10 C. Chao, Y. Deng, R. Dewil, J. Baeyens and X. Fan, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2020, **138**, 110490.
- 11 R. S. Middleton, G. N. Keating, P. H. Stauffer, A. B. Jordan, H. S. Viswanathan, Q. J. Kang, J. W. Carey, M. L. Mulkey, E. J. Sullivan, S. P. Chu, R. Esposito and T. A. Meckel, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7328–7345.
- 12 R. Barker, Y. Hua and A. Neville, *Int. Mater. Rev.*, 2016, **62**, 1–31.
- 13 S. Bachu, *Environ. Geol.*, 2003, **44**, 277–289.
- 14 C. Shen and Z. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 17585–17593.
- 15 D. M. D'Alessandro, B. Smit and J. R. Long, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2010, **49**, 6058–6082.
- 16 P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber and T. E. Müller, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7281–7305.
- 17 C. Gu, D. Liu, W. Huang, J. Liu, R. Yang, Y. Du, X. Xiong, Z. Wang, J. Blümel, R. Krishna, Z. Li and H. C. Zhou, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 7410–7417.
- 18 T. M. McDonald, W. R. Lee, J. A. Mason, B. M. Wiers, C. S. Hong and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 7056–7065.
- 19 R. Yuan, H. Ren, Z. Yan, A. Wang and G. Zhu, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 2266–2272.
- 20 R. F. Alirio Egidio Rodrigues, Y.-J. Wu and L. Miguel Madeira, *Sorption Enhanced Reaction Processes*, World Scientific Publishing Europe Ltd, 2018.
- 21 S. Das, P. Heasman, T. Ben and S. Qiu, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 1515–1563.
- 22 R. Dawson, A. I. Cooper and D. J. Adams, *Prog. Polym. Sci.*, 2012, **37**, 530–563.
- 23 L. Zou, Y. Sun, S. Che, X. Yang, X. Wang, M. Bosch, Q. Wang, H. Li, M. Smith, S. Yuan, Z. Perry and H.-C. Zhou, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1700229.
- 24 S. Zhang, Q. Yang, C. Wang, X. Luo, J. Kim, Z. Wang and Y. Yamauchi, *Adv. Sci.*, 2018, **5**, 1801116.
- 25 Y. Tian and G. Zhu, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 8934–8986.
- 26 R. Dawson, A. I. Cooper and D. J. Adams, *Polym. Int.*, 2013, **62**, 345–352.
- 27 Y. Zeng, R. Zou and Y. Zhao, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 2855–2873.
- 28 F. Zhao, H. Liu, S. Mathe, A. Dong, J. Zhang, F. Zhao, H. Liu, S. D. R. Mathe, A. Dong and J. Zhang, *Nanomaterials*, 2017, **8**, 15.
- 29 S. Wu, S. Gu, A. Zhang, G. Yu, Z. Wang, J. Jian and C. Pan, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 878–885.
- 30 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051–1069.
- 31 C. Klumpen, M. Breunig, T. Homburg, N. Stock and J. Senker, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 5461–5470.
- 32 M. R. Liebl and J. Senker, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 970–980.
- 33 G. Li and Z. Wang, *Macromolecules*, 2013, **46**, 3058–3066.
- 34 N. Du, J. Song, G. P. Robertson, I. Pinnau and M. D. Guiver, *Macromol. Rapid Commun.*, 2008, **29**, 783–788.
- 35 N. Ritter, I. Senkovska, S. Kaskel and J. Weber, *Macromolecules*, 2011, **44**, 2025–2033.
- 36 X. Zhao, J. Liu, H. Yang, L. Fan and S. Yang, *Eur. Polym. J.*, 2008, **44**, 808–820.
- 37 J. Rouquerol, P. Llewellyn and F. Rouquerol, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2007, vol. 160, pp. 49–56.
- 38 H. O. R. Landa, D. Flockertzi and A. Seidel-Morgenstern, *AIChE J.*, 2013, **59**, 1263–1277.
- 39 S. Lee, J. H. Lee and J. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, 2018, **35**, 214–221.
- 40 S. Bi, C. Yang, W. Zhang, J. Xu, L. Liu, D. Wu, X. Wang, Y. Han, Q. Liang and F. Zhang, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 2467.
- 41 X. Wang, X. Han, J. Zhang, X. Wu, Y. Liu and Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 12332–12335.
- 42 T. Banerjee, K. Gottschling, G. Savasci, C. Ochsenfeld and B. V. Lotsch, *ACS Energy Lett.*, 2018, **3**, 400–409.

- 43 F. Auras, L. Ascherl, A. H. Hakimioun, J. T. Margraf, F. C. Hanusch, S. Reuter, D. Bessinger, M. Döblinger, C. Hettstedt, K. Karaghiosoff, S. Herbert, P. Knochel, T. Clark and T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 16703–16710.
- 44 G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts.*, John Wiley & Sons, 2007.
- 45 M. Hesse; H. Meier and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Germany, 2012.
- 46 M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.*, 2010, **82**, 1059–1073.
- 47 A. K. Mohammed, S. Usgaonkar, F. Kanheerampockil, S. Karak, A. Halder, M. Tharkar, M. Addicoat, T. G. Ajithkumar and R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 8252–8261.
- 48 F. Falbo, A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli and F. Tasselli, *Appl. Petrochem. Res.*, 2016, **6**, 439–450.
- 49 M. Sin, N. Kavooosi, M. Rauche, J. Pallmann, S. Paasch, I. Senkovska, S. Kaskel and E. Brunner, *Langmuir*, 2019, **35**, 3162–3170.

Supporting Information

For

Ultramicroporous Polyimides with hierarchical morphology for carbon dioxide separation

Marion Breunig,^a Melanie Dörner,^a Jürgen Senker^{*a}

- a. University of Bayreuth, Inorganic Chemistry III, Northern Bavarian NMR Centre(NBNC),
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany. E-mail: juergen.senker@uni-bayreuth.de

1	Chemicals.....	3
2	Synthesis	3
2.1	Synthesis of MOPI-6_0	3
2.2	Synthesis of MOPI-6_0.3	3
2.3	Synthesis of MOPI-6_0.5	3
2.4	Synthesis of MOPI-6_0.7	4
2.5	Synthesis of MOPI-6_1	4
2.6	Synthesis of MOPI-6_HP	4
2.7	Synthesis of MOPI-7_0	4
2.8	Synthesis of MOPI-7_0.3	4
2.9	Synthesis of MOPI-7_0.5	4
2.10	Synthesis of MOPI-7_0.7.....	5
2.11	Synthesis of MOPI-7_1.....	5
2.12	Synthesis of MOPI-7_HP	5
3	Characterisation of Polymers	6
3.1	NMR- and IR-Spectra.....	6
3.2	IR Spectroscopy.....	7
3.3	Elemental Analysis	8
3.4	Powder X-ray diffraction.....	8
3.5	TGA patterns	9
3.6	Physisorption argon isotherms.....	10
3.7	Physisorption CO ₂ isotherms.....	11
3.8	CO ₂ , N ₂ , CH ₄ isotherms.....	12
3.9	Heats of adsorption	16
3.10	Selectivities	17
3.11	SEM images	23

1 Chemicals

Table S 1: List of used chemicals, their purities and distributor.

Chemicals	Company	Purity
Isoquinoline	Sigma Aldrich	97 %
<i>m</i> -Cresol	abcr	99 %
Methanol	VWR Chemicals	100 %
Methylene chloride	VWR Chemicals	99.8 %
1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic dianhydride	abcr	95 %
Pyromellitic dianhydride	Merck	97 %
Tetrahydrofuran	Bernd Kraft	99,5 %
Toluene	Sigma Aldrich	≥99.7 %
Tris(4-aminophenyl)methane	TCI	>97 %

2 Synthesis

2.1 Synthesis of MOPI-6_0

No product observable.

2.2 Synthesis of MOPI-6_0.3

MOPI 6_0.3 was observed as brown solid. Yield: 183.4 mg (0.326 mmol, 46 %). ¹³C NMR (CP-MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 165 (C-6), 145 (C-2), 137 (C-7), 130 (C-3, C-4, C-5), 119 (C-8), 55 (C-1). ¹⁵N NMR (CP-MAS, 5 kHz): δ [ppm] = 207 (-CO-N-CO-), 247 (-CO-NH-), 327 (-NH₂). Anal. Found: C [71.12], H [3.97], N [7.38]. Calcd: C [72.60], H [2.87], N [7.47]. IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 1779, 1721, 1663, 1605, 1510, 1356, 1263, 723.

2.3 Synthesis of MOPI-6_0.5

MOPI-6_0.5 was obtained as dark purple powder. Yield: 321 mg (0.571 mmol, 64%). ¹³C NMR (CP-MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 165 (C-6), 144 (C-2), 137 (C-7), 129 (C-3, C-4, C-5), 119 (C-8), 56 (C-1). ¹⁵N NMR (CP-MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -207 (-CO-N-CO-), -326 (-NH₂). Anal. Found: C [69.41], H [3.53], N [7.45]. Calcd: C [72.60], H [2.87], N [7.47]. IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 1781, 1725, 1512, 1362.

2.4 Synthesis of MOPI-6_0.7

MOPI-6_0.7 was observed as dark purple solid. Yield: 138 mg (0.245 mmol, 26 %). ^{13}C NMR (CP MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 165 (C-6), 145 (C-2), 137 (C-7), 130 (C-3, C-4, C-5), 118 (C-8), 56 (C-1). ^{15}N NMR (CP MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -207 (-CO-N-CO-), -251 (-CO-NH-), -329 (-NH₂). Anal. Found: C [71.62], H [3.85], N [8.08]. Calcd: C [72.60], H [2.87], N [7.47]. IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 1778, 1721, 1511, 1366.

2.5 Synthesis of MOPI-6_1

MOPI-6_1 was observed as pink solid. Yield: 125 mg (0.222 mmol, 25 %). ^{13}C NMR (CP MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 166 (C-6), 144 (C-2), 137 (C-7), 130 (C-3, C-4, C-5), 120 (C-8), 55 (C-1). ^{15}N NMR (CP MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -207 (-CO-N-CO-), -246 (-CO-NH-), -327 (-NH₂). Anal. Found: C [63.99], H [3.91], N [7.33]. Calcd: C [72.60], H [2.87], N [7.47]. IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 1778, 1721, 1666, 1606, 1510, 1372, 1269, 726.

2.6 Synthesis of MOPI-6_HP

MOPI-6_HP was obtained as dark purple powder. Yield: 279 mg (0.496 mmol, 67 %). ^{13}C NMR (CP MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 165 (C-6), 144 (C-2), 137 (C-7), 130 (C-3, C-4, C-5), 119 (C-8), 55 (C-1). ^{15}N NMR (CP MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -206 (-CO-N-CO-). Anal. Found: C [68.65], H [3.49], N [7.39]. Calcd: C [72.60], H [2.87], N [7.47]. IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 1778, 1723, 1511, 1363.

2.7 Synthesis of MOPI-7_0

MOPI-7_0 was observed as brown solid. Yield: 13 mg (0.021 mmol, 3 %). Anal. Found: C [75.12], H [5.18], N [5.05]. Calcd: C [75.35], H [3.00], N [6.59]. IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 1716, 1671, 1505, 1246.

2.8 Synthesis of MOPI-7_0.3

MOPI-7_0.3 was observed as dark red solid. Yield: 455 mg (0.714 mmol, 91 %). ^{13}C NMR (CP MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 163 (C-6), 145 (C-2), 128 (C-3, C-4, C-5, C-7, C-8, C-9), 56 (C-1). ^{15}N NMR (CP MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -196 (-CO-N-CO-), -329 (-NH₂). Anal. Found: C [72.57], H [3.56], N [6.66]. Calcd: C [75.35], H [3.00], N [6.59]. IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 1711, 1668, 1504, 1244.

2.9 Synthesis of MOPI-7_0.5

MOPI-7_0.5 was observed as brown solid. Yield: 267 mg (0.419 mmol, 53 %). ^{13}C NMR (CP MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 163 (C-6), 145 (C-2), 129 (C-3, C-4, C-5, C-7, C-8, C-9), 55 (C-1). ^{15}N NMR (CP MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -196 (-CO-N-CO-), -326 (-NH₂). Anal. Found:

C [72.10], H [3.37], N [6.60]. Calcd: C [75.35], H [3.00], N [6.59]. IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 1713, 1671, 1508, 1340.

2.10 Synthesis of MOPI-7_0.7

MOPI-7_0.7 was observed as brown solid. Yield: 417 mg (0.654 mmol, 83 %). ^{13}C NMR (CP MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 162 (C-6), 145 (C-2), 128 (C-3, C-4, C-5, C-7, C-8, C-9), 56 (C-1). ^{15}N NMR (CP MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -196 (-CO-N-CO-), -327 (-NH₂). Anal. Found: C [73.55], H [3.42], N [6.87]. Calcd: C [75.35], H [3.00], N [6.59]. IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 1718, 1674, 1506, 1245.

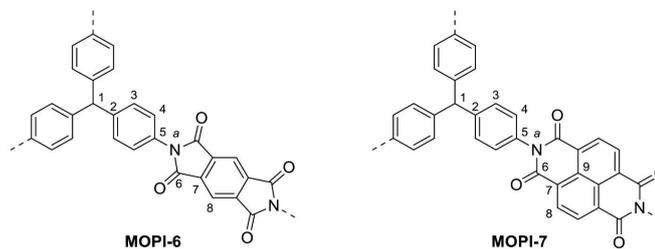
2.11 Synthesis of MOPI-7_1

MOPI-7_1 was observed as dark purple solid. Yield: 269 mg (0.421 mmol, 54 %). ^{13}C NMR (CP MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 163 (C-6), 145 (C-2), 130 (C-3, C-4, C-5, C-7, C-8, C-9), 56 (C-1). ^{15}N NMR (CP MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -196 (-CO-N-CO-), -328 (-NH₂). Anal. Found: C [71.64], H [3.69], N [7.06]. Calcd: C [75.35], H [3.00], N [6.59]. IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 1714, 1667, 1504, 1246.

2.12 Synthesis of MOPI-7_HP

MOPI-7_0.1 was observed as dark purple solid. Yield: 184 mg (0.289 mmol, 39 %). ^{13}C NMR (CP MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 163 (C-6), 145 (C-2), 129 (C-3, C-4, C-5, C-7, C-8, C-9), 56 (C-1). ^{15}N NMR (CP MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -196 (-CO-N-CO-). Anal. Found: C [69.98], H [3.73], N [5.9]. Calcd: C [75.35], H [3.00], N [6.59]. IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 1715, 1675, 1509, 1246.

3 Characterisation of Polymers



3.1 NMR- and IR-Spectra

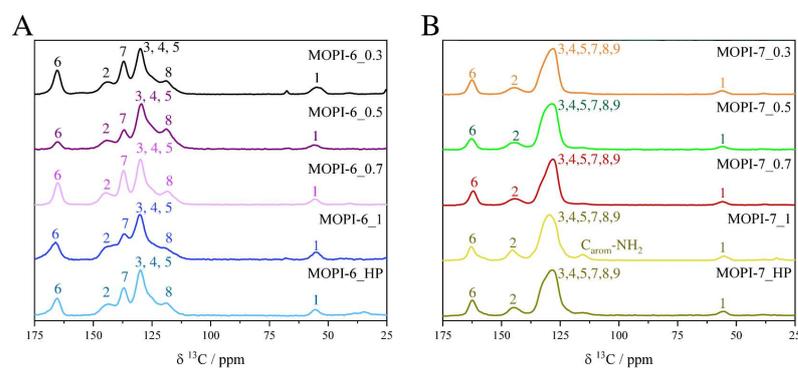


Figure S 1: ^{13}C CP MAS NMR spectra for the MOPI-6 (A) and MOPI-7 (B) synthesis series.

Table S 2: Assignment of ^{13}C and ^{15}N NMR shifts (All values are given in ppm).

Polymer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	a	-NH ₂	-NH-
MOPI-6_0.3	55	145	130	130	130	165	137	119	-	-207	-327	-247
MOPI-6_0.5	56	144	129	129	129	165	137	119	-	-207	-326	-
MOPI-6_0.7	56	145	130	130	130	165	137	118	-	-207	-329	-251
MOPI-6_1	55	144	130	130	130	166	137	120	-	-207	-327	-246
MOPI-6_HP	55	144	130	130	130	165	137	119	-	-206	-	-
MOPI-7_0.3	56	145	128	128	128	163	128	128	128	-196	-329	-
MOPI-7_0.5	55	145	129	129	129	163	129	129	129	-196	-326	-
MOPI-7_0.7	56	145	128	128	128	162	128	128	128	-196	-327	-
MOPI-7_1	56	145	130	130	130	163	130	130	130	-196	-328	-
MOPI-7_HP	56	145	129	129	129	163	129	129	129	-196	-	-

3.2 IR Spectroscopy

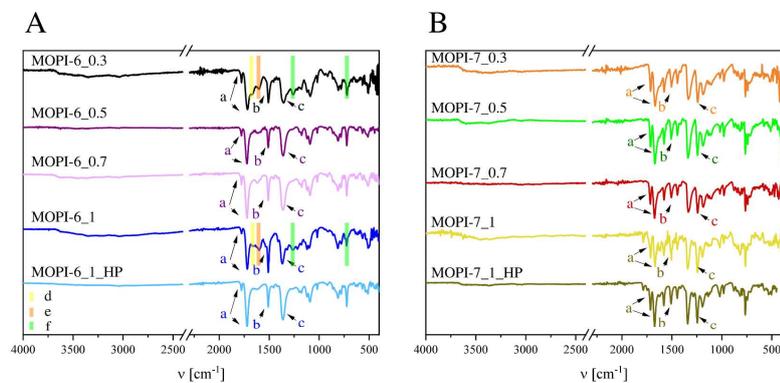


Figure S 2: FTIR spectra of the MOPI-6 series (A) and the MOPI-7 series (B) (450-4000 cm^{-1}). a: imide six- and five-membered ring, b: aromatic C=C stretching vibration, c: C-H tertiary C-atom, d: C=O stretching vibration of aromatic carboxylic acid, e: C=O stretching vibration of secondary amides, f: other secondary amide bands.

Table S 3: Assignment of IR signals (All values are given in cm^{-1}). a: imide six- and five-membered ring, b: aromatic C=C stretching vibration, c: C-H tertiary C-atom, d: C=O stretching vibration of aromatic carboxylic acid, e: C=O stretching vibration of secondary amides, f: other secondary amide bands.

Polymer	a		b		c	d	e		f	
MOPI-6_0.3	1779	1721	1510	1356	1663	1605	1263	723		
MOPI-6_0.5	1781	1725	1512	1362	-	-	-	-		
MOPI-6_0.7	1778	1721	1511	1366	-	-	-	-		
MOPI-6_1	1778	1721	1510	1372	1666	1606	1269	726		
MOPI-6_HP	1778	1723	1511	1363	-	-	-	-		
MOPI-7_0	1716	1671	1505	1246	-	-	-	-		
MOPI-7_0.3	1711	1668	1504	1244	-	-	-	-		
MOPI-7_0.5	1713	1671	1508	1340	-	-	-	-		
MOPI-7_0.7	1718	1674	1506	1245	-	-	-	-		
MOPI-7_1	1714	1667	1504	1246	-	-	-	-		
MOPI-7_HP	1715	1675	1509	1246	-	-	-	-		

3.3 Elemental Analysis

Table S 4: Experimental data, theoretical data and the calculated deviation of CHN analysis.

Polymer	Exp.			Theo.			Deviation		
	C / %	H / %	N / %	C / %	H / %	N / %	C / %	H / %	N / %
MOPI-6_0.3	71.12	3.97	7.38	72.60	2.87	7.47	1.48	1.10	0.09
MOPI-6_0.5	69.41	3.53	7.45	72.60	2.87	7.47	3.19	0.66	0.02
MOPI-6_0.7	71.62	3.85	8.08	72.60	2.87	7.47	0.98	0.98	0.61
MOPI-6_1	63.99	3.92	7.33	72.60	2.87	7.47	8.61	1.05	0.14
MOPI-6_HP	68.65	3.49	7.39	72.60	2.87	7.47	3.95	0.62	0.08
MOPI-7_0.3	72.57	3.56	6.66	75.35	3.00	6.59	2.78	0.56	0.07
MOPI-7_0.5	72.10	3.37	6.60	75.35	3.00	6.59	3.25	0.37	0.01
MOPI-7_0.7	73.55	3.42	6.87	75.35	3.00	6.59	1.80	0.42	0.28
MOPI-7_1	71.64	3.69	7.06	75.35	3.00	6.59	3.71	0.69	0.47
MOPI-7_HP	70.51	3.62	6.33	75.35	3.00	6.59	4.84	0.62	0.26

3.4 Powder X-ray diffraction

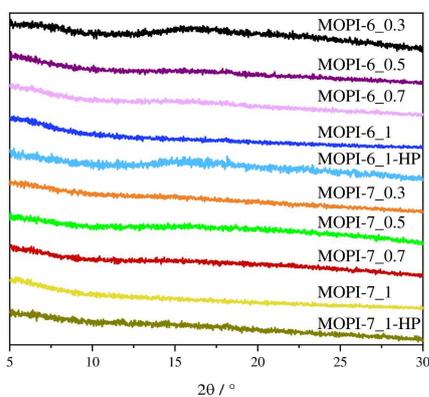


Figure S 3: Powder x-ray diffraction pattern of the MOPIs (5-30 °2 θ , Cu-K α).

3.5 TGA patterns

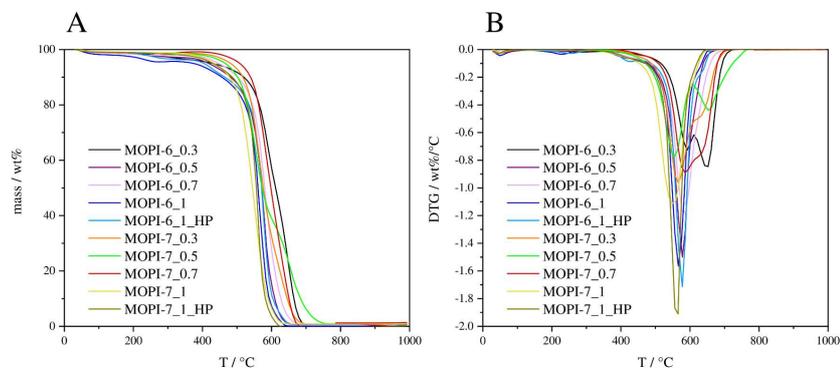


Figure S 4: Thermogravimetric analysis of the MOPI-6 and MOPI-7 series (A) (30-1000 °C, 10 °C/min, under air). Derivation of the thermogravimetric analysis according to temperature of the MOPI-6 and MOPI-7 series (B) (30-1000 °C, 10 °C/min, under air).

Table S 5: Temperature at which 5 wt% mass loss occurs detected from TGA for the MOPI-6 and the MOPI-7 series.

Polymer	T _{-5wt%} / °C
MOPI-6_0.3	458
MOPI-6_0.5	435
MOPI-6_0.7	464
MOPI-6_1	413
MOPI-6_HP	415
MOPI-7_0.3	492
MOPI-7_0.5	475
MOPI-7_0.7	517
MOPI-7_1	443
MOPI-7_HP	444

3.6 Physisorption argon isotherms

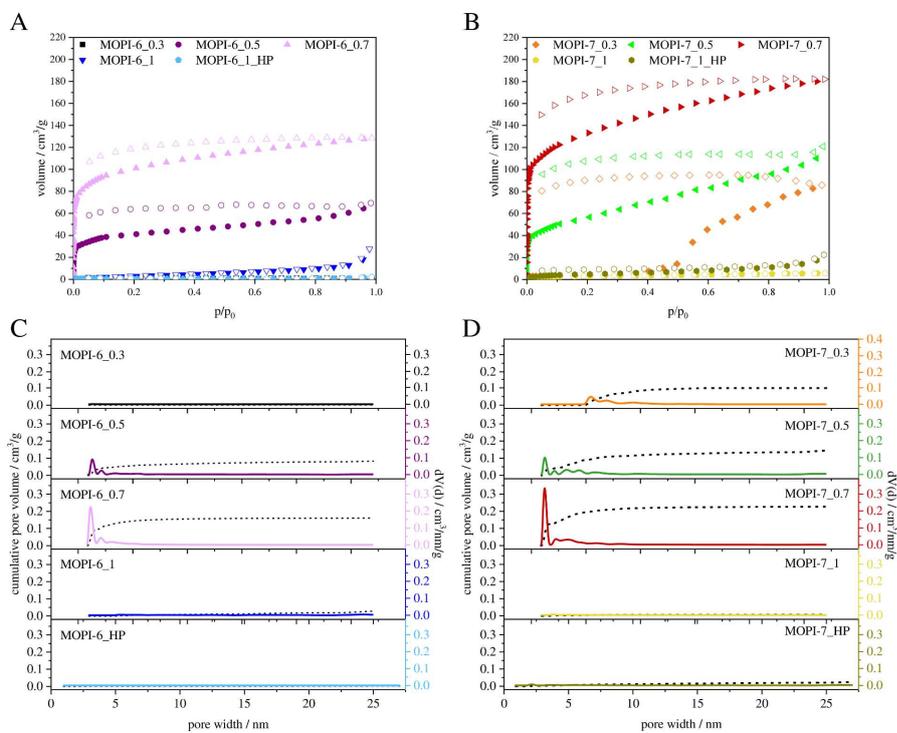


Figure S 5: Argon isotherms of the MOPI-6 (A) and MOPI-7 (B) series measured at 87 K and pore size distributions of the MOPI-6 (C) and MOPI-7 (D) series calculated by QSDFT adsorption branch kernel for cylindrical pores in carbon-based materials. Full symbols characterise adsorption isotherms, hollow symbols the corresponding desorption curve.

3.7 Physisorption CO₂ isotherms

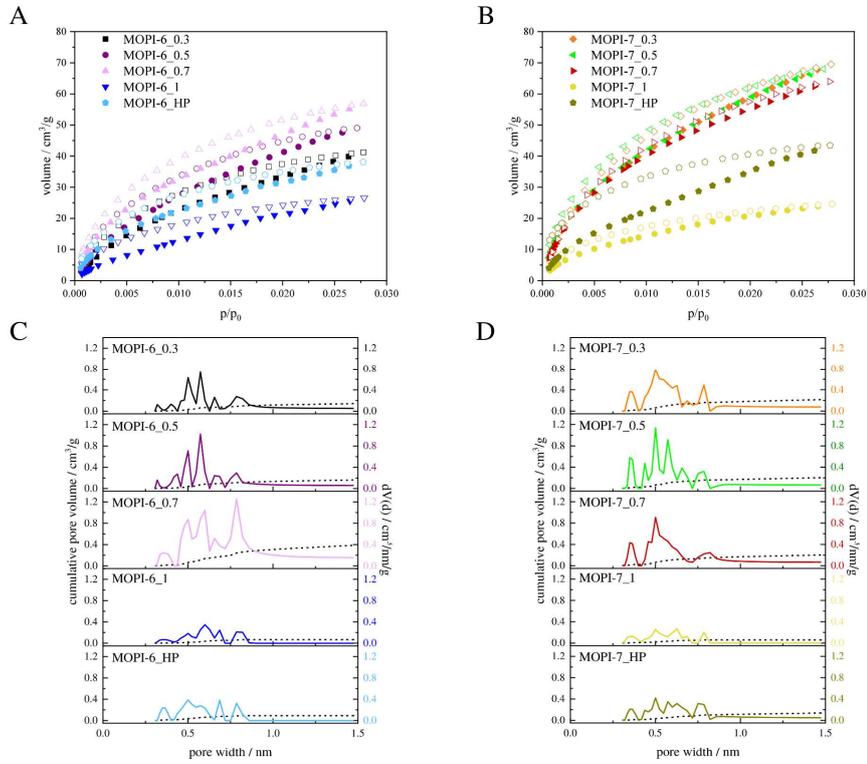


Figure S 6: CO₂ isotherms of the MOPI-6 (A) and MOPI-7 (B) series measured at 273 K and pore size distributions of the MOPI-6 (C) and MOPI-7 (D) series calculated by NLDFT adsorption branch kernel on carbon-based materials. Full symbols characterise adsorption isotherms, hollow symbols the corresponding desorption curve.

3.8 CO₂, N₂, CH₄ isotherms

Table S 6: Uptakes taken from individual Isotherms (the values were determined at p = 1 bar) and Isosteric Heats of Adsorption of CO₂ and CH₄.

MOPI-	CO ₂ / mmol/g			Q _{CO2} / kJ/mol	CH ₄ / mmol/g			Q _{CH4} / kJ/mol	N ₂ / mmol/g		
	0 °C	25 °C	40 °C		0 °C	25 °C	40 °C		0 °C	25 °C	40 °C
6_0.3	1.8	1.2	1.1	25	0.3	0.2	0.1	45	0.02	-	0.01
6_0.5	2.2	1.5	1.3	25	0.3	0.2	0.2	21	0.06	0.03	0.01
6_0.7	2.5	1.9	1.5	37	0.5	0.3	0.1	39	0.07	0.05	-
6_1	1.2	0.7	0.6	32	0.2	0.1	-	-	0.03	0.01	-
6_HP	1.7	1.5	1.2	34	0.4	0.2	0.1	29	0.06	0.04	-
7_0.3	3.1	2.1	1.7	29	0.7	0.4	0.3	27	0.15	0.10	0.08
7_0.5	3.0	2.0	1.6	31	0.7	0.4	0.3	25	0.15	0.08	0.05
7_0.7	2.9	2.0	1.5	29	0.7	0.4	0.3	21	0.17	0.10	0.06
7_1	1.1	0.8	0.7	32	0.2	0.1	0.1	42	-	0.02	-
7_HP	1.9	1.5	1.4	32	0.4	0.2	0.2	30	0.06	0.03	-

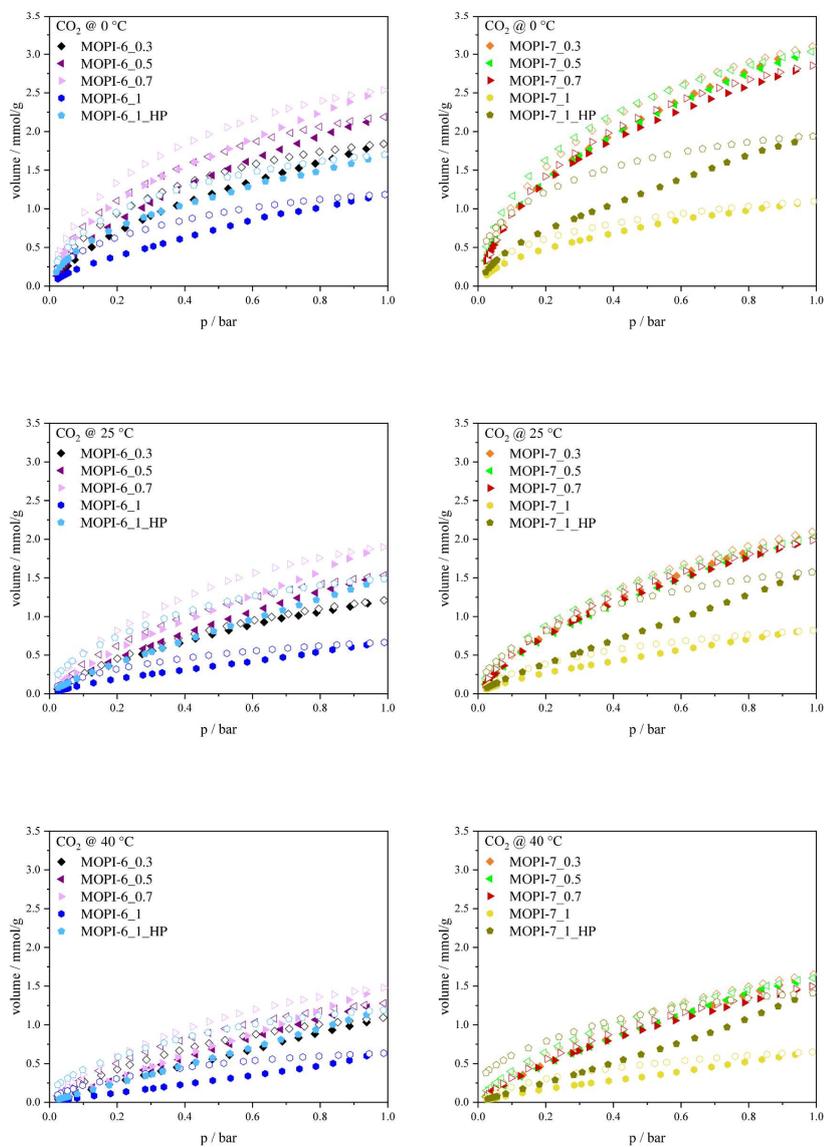


Figure S 7: CO₂ isotherms of the MOPI-6 (left) and MOPI-7 (right) series measured at 0 °C (top), 25 °C (middle) and 40 °C (bottom). Full symbols characterise adsorption isotherms, hollow symbols the corresponding desorption curve.

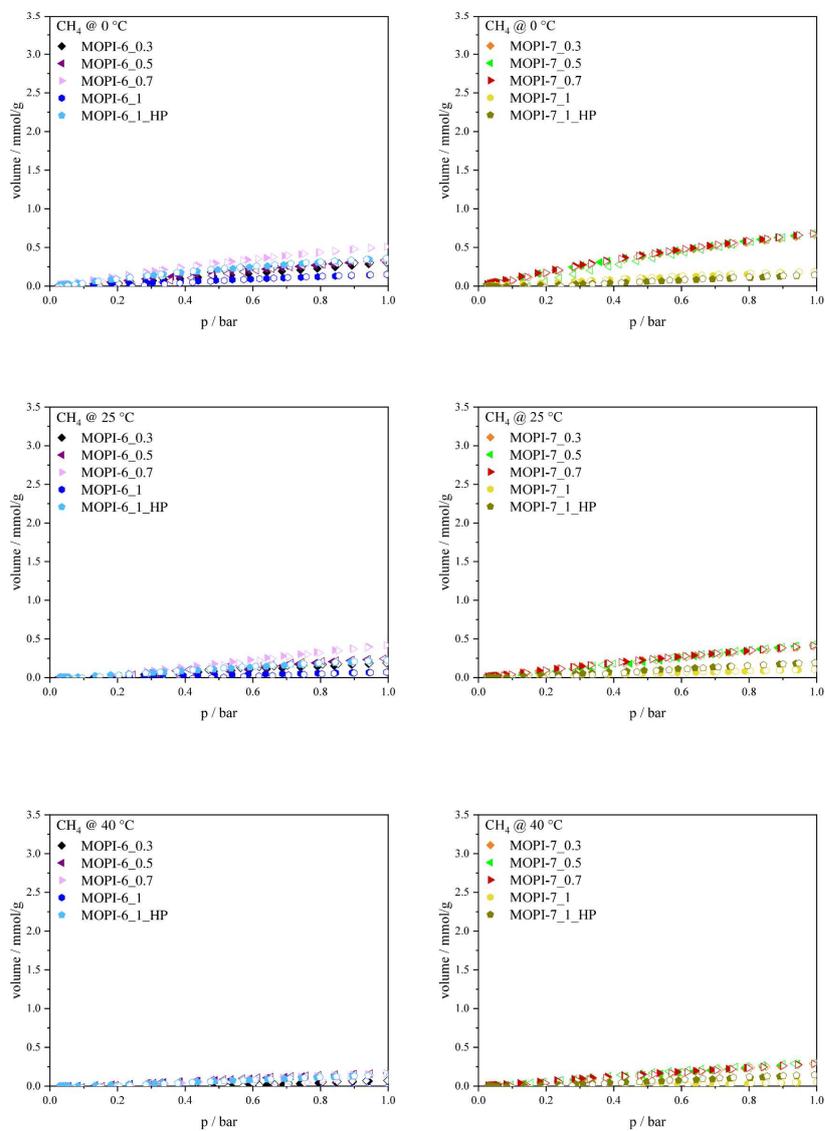


Figure S 8: CH₄ isotherms of the MOPI-6 (left) and MOPI-7 (right) series measured at 0 °C (top), 25 °C (middle) and 40 °C (bottom). Full symbols characterise adsorption isotherms, hollow symbols the corresponding desorption curve.

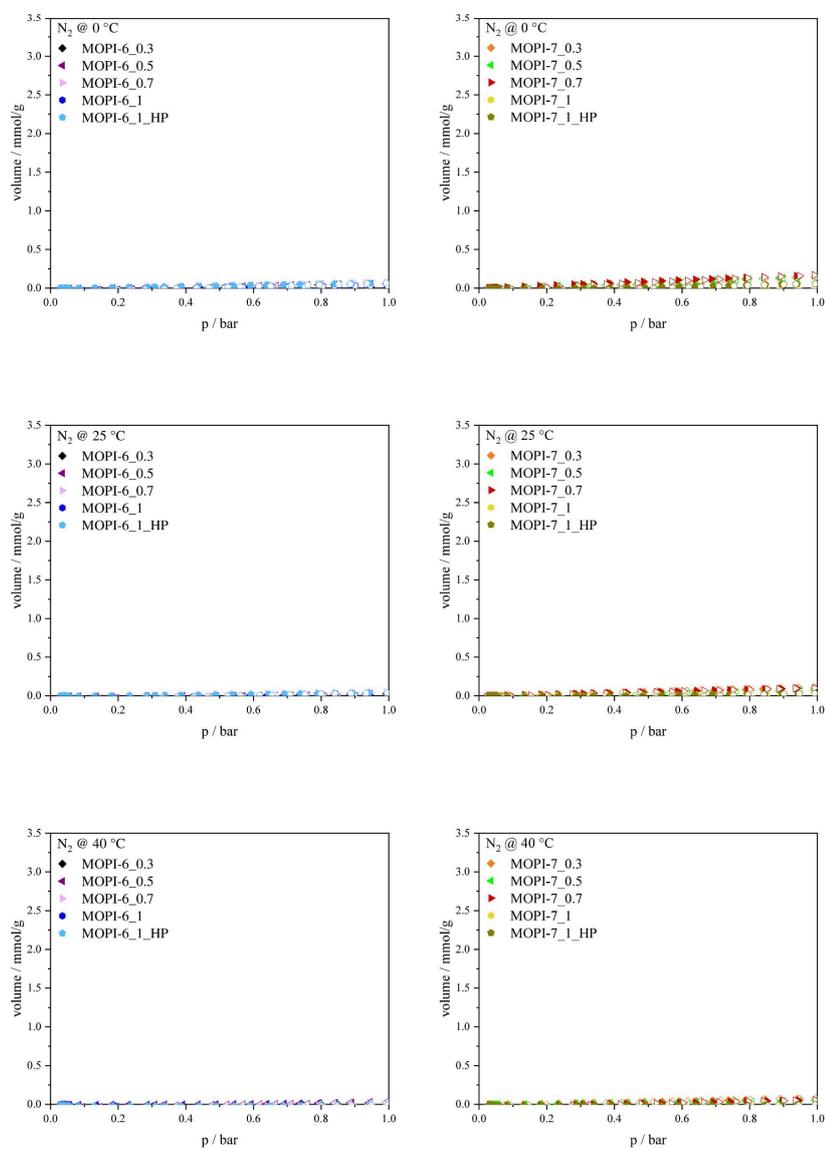


Figure S 9: N₂ isotherms of the MOPI-6 (left) and MOPI-7 (right) series measured at 0 °C (top), 25 °C (middle) and 40 °C (bottom). Full symbols characterise adsorption isotherms, hollow symbols the corresponding desorption curve.

3.9 Heats of adsorption

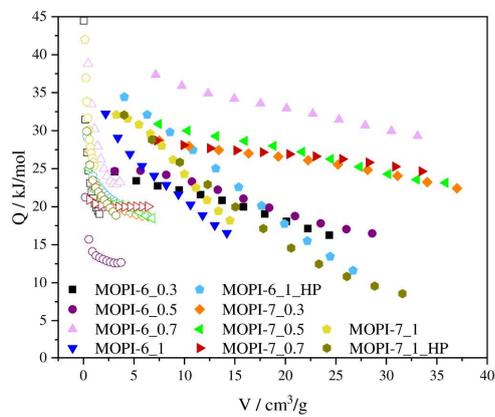


Figure S 10: Isosteric heats of adsorption for CO_2 (full symbols) and CH_4 (hollow symbols) calculated from adsorption isotherms at 273, 298, and 313 K.

3.10 Selectivities

Table S 7: CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivities at 1 bar calculated by IAST from the correspondent Isotherms.

MOPI-	CO ₂ /CH ₄ 5:95			CO ₂ /CH ₄ 50:50			CO ₂ /N ₂ 15:85		
	0 °C	25 °C	40 °C	0 °C	25 °C	40 °C	0 °C	25 °C	40 °C
6_0.3	17	14	14	7	15	4	1E+18	-	3E+7
6_0.5	18	16	11	19	72	24	-	-	1E+8
6_0.7	24	11	10	60	14	35	2069	3157	-
7_0.3	17	12	12	20	14	18	2013	68	112
7_0.5	18	14	10	23	26	9	577	2410	561
7_0.7	16	11	10	18	12	11	2655	67	2179

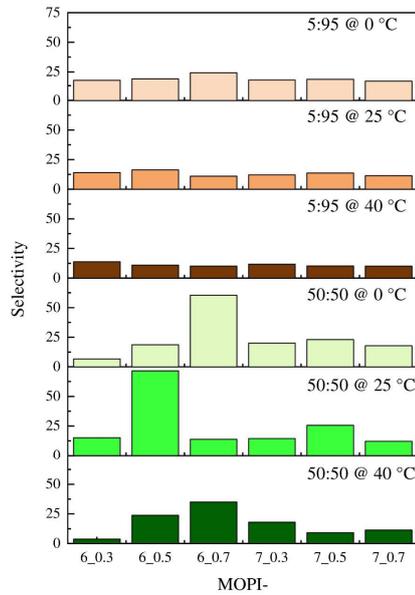


Figure S 11: CO₂/CH₄ selectivities at 1 bar calculated by IAST from the correspondent Isotherms.

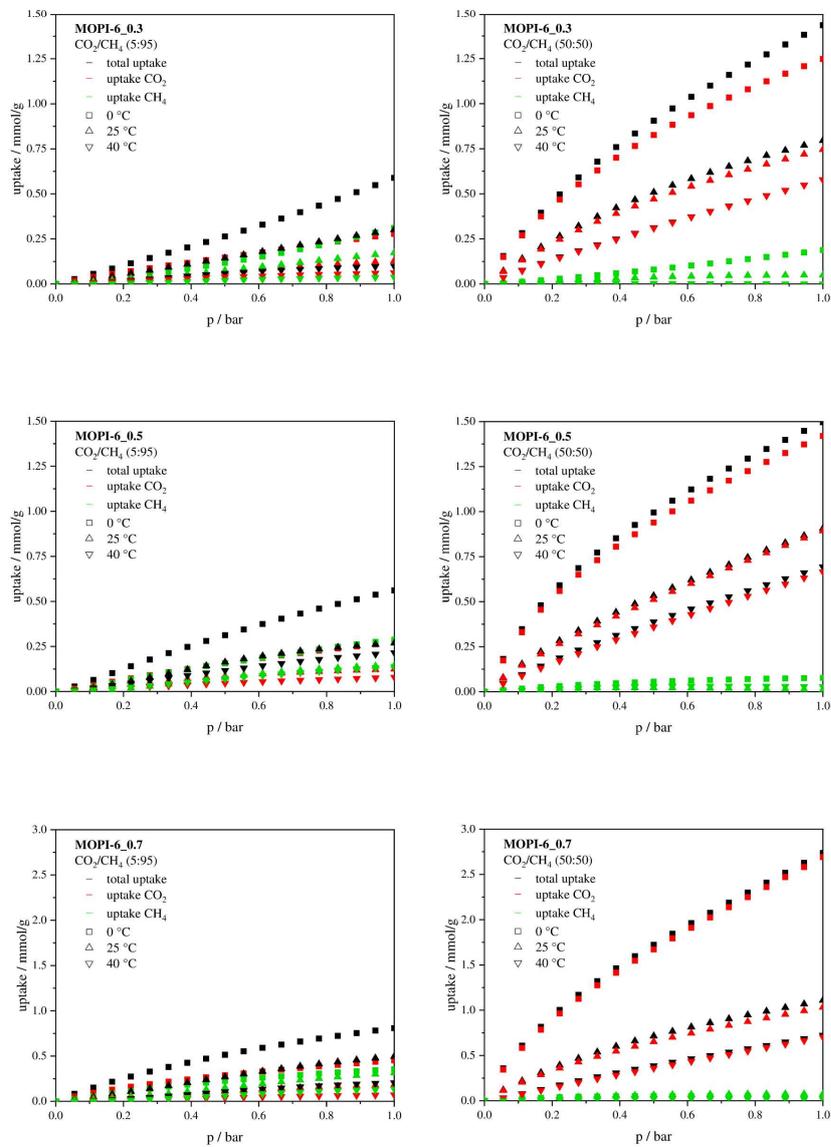


Figure S 12: Isotherms calculated by IAST for gas mixtures of 5:95 CO₂/CH₄ (left) and 50:50 CO₂/CH₄ (right) for the MOPI-6 series. Black indicates the total uptake, red the uptake of CO₂ and green the uptake of CH₄ in the mixture at 0 °C (square symbol), 25 °C (triangle with apex up) and 40 °C (triangle with apex down).

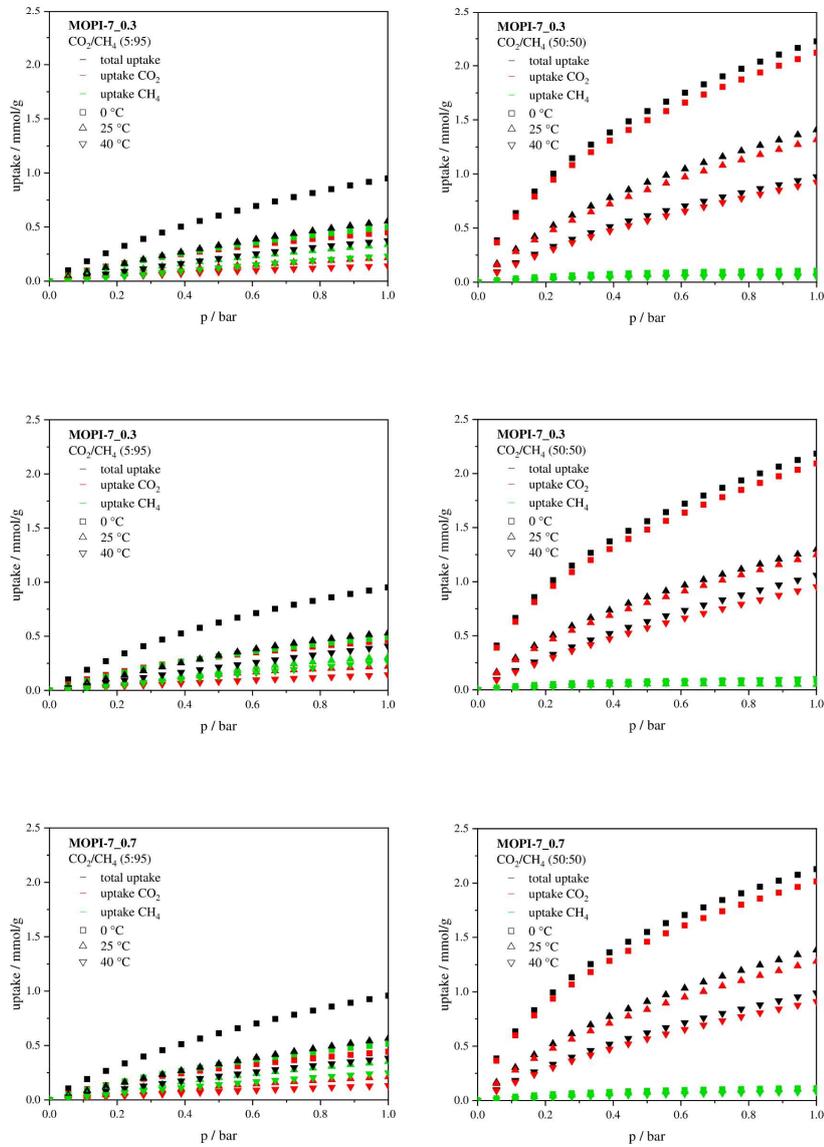


Figure S 13: Isotherms calculated by IAST for gas mixtures of 5:95 CO₂/CH₄ (left) and 50:50 CO₂/CH₄ (right) for the MOPI-7 series. Black indicates the total uptake, red the uptake of CO₂ and green the uptake of CH₄ in the mixture at 0 °C (square symbol), 25 °C (triangle with apex up) and 40 °C (triangle with apex down).

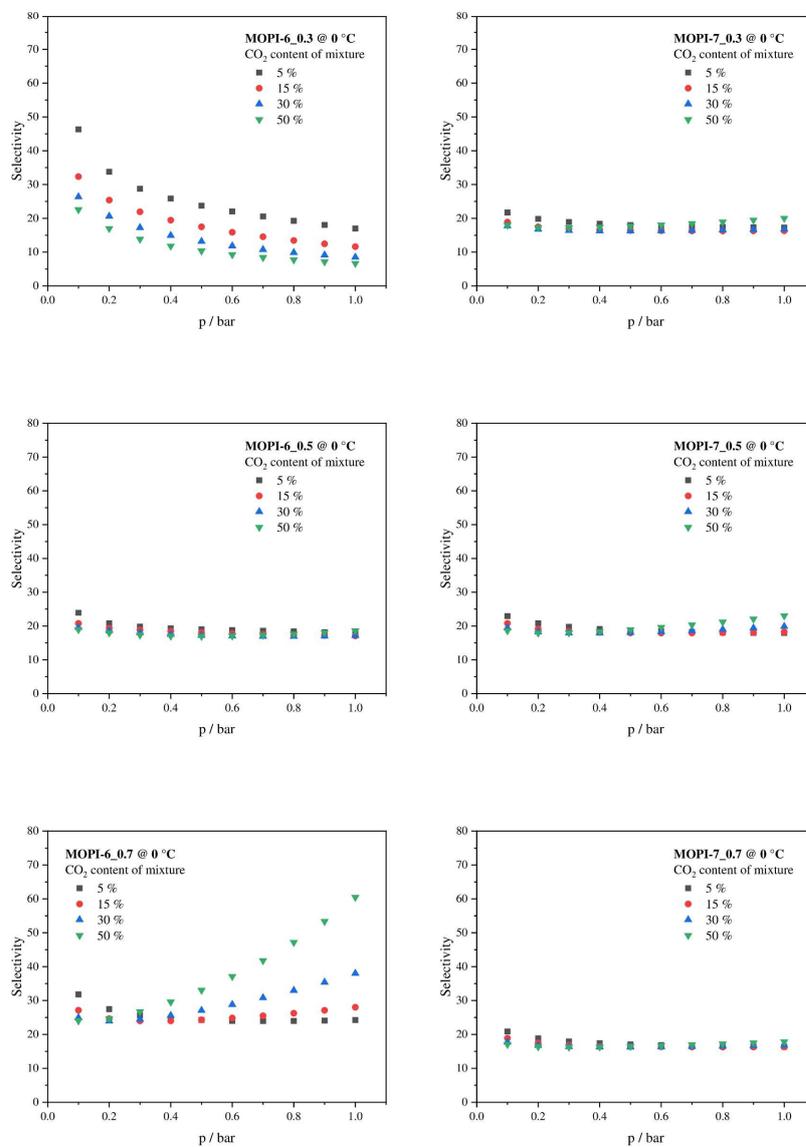


Figure S 14: Selectivities calculated by IAST with varying CO₂ content of the CO₂/CH₄ mixture for the MOPI-6 (left) and MOPI-7 (right) series as a function of pressure at 0 °C.

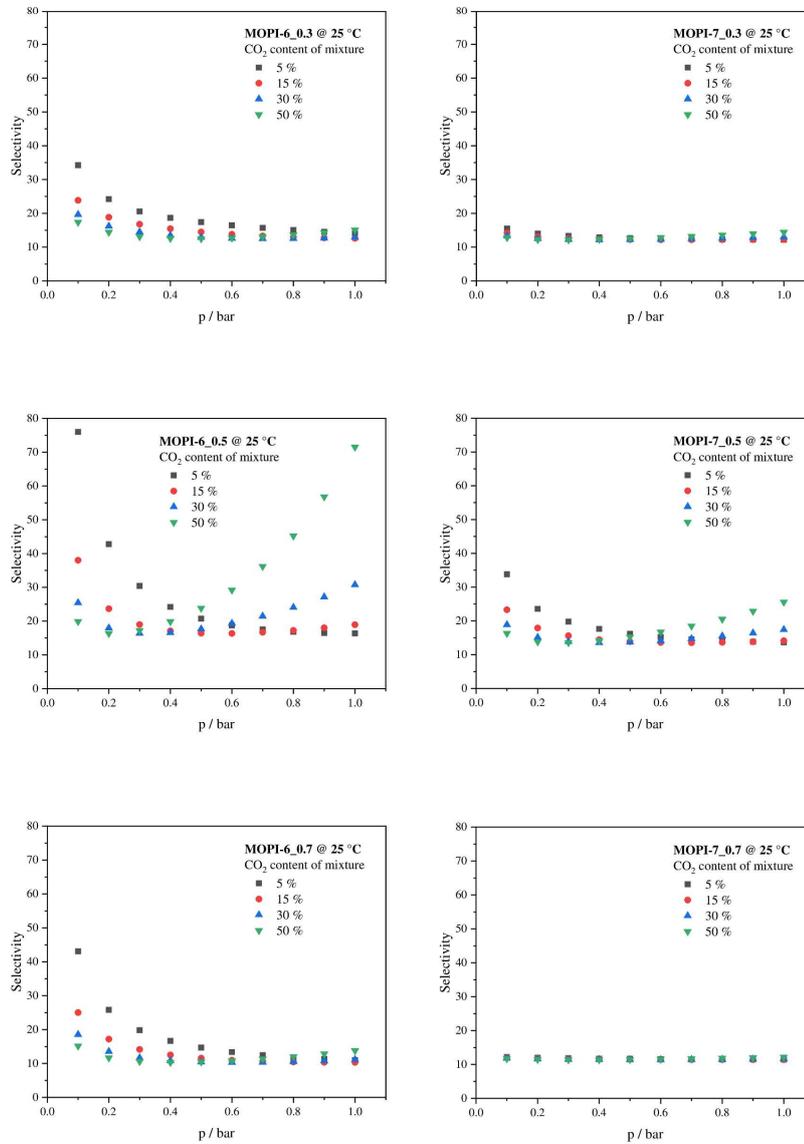


Figure S 15: Selectivities calculated by IAST with varying CO₂ content of the CO₂/CH₄ mixture for the MOPI-6 (left) and MOPI-7 (right) series as a function of pressure at 25 °C.

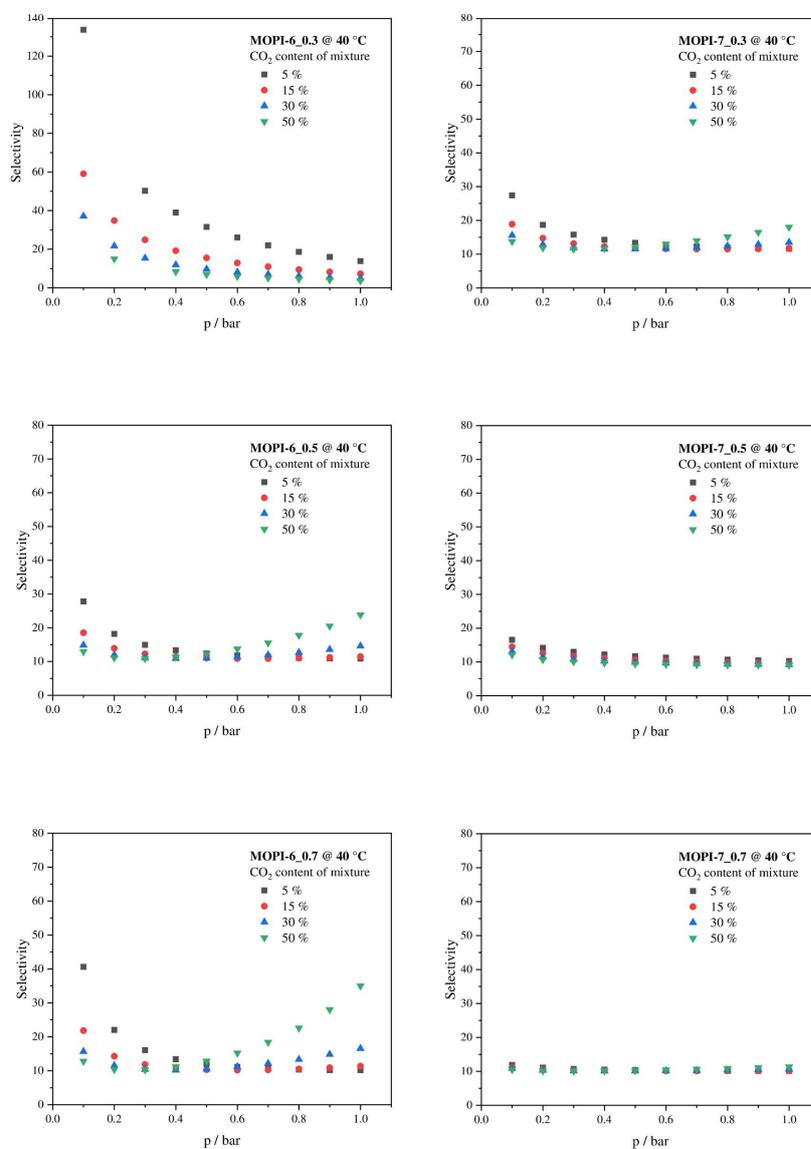


Figure S 16: Selectivities calculated by IAST with varying CO₂ content of the CO₂/CH₄ mixture for the MOPI-6 (left) and MOPI-7 (right) series as a function of pressure at 40 °C.

3.11 SEM images

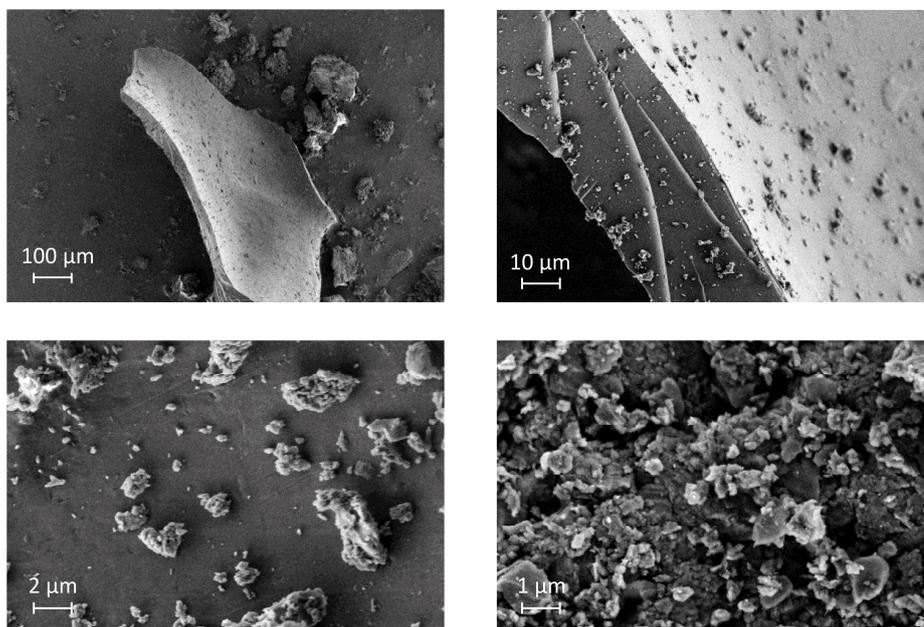


Figure S 17: SEM Images of MOPI-6_0.3.

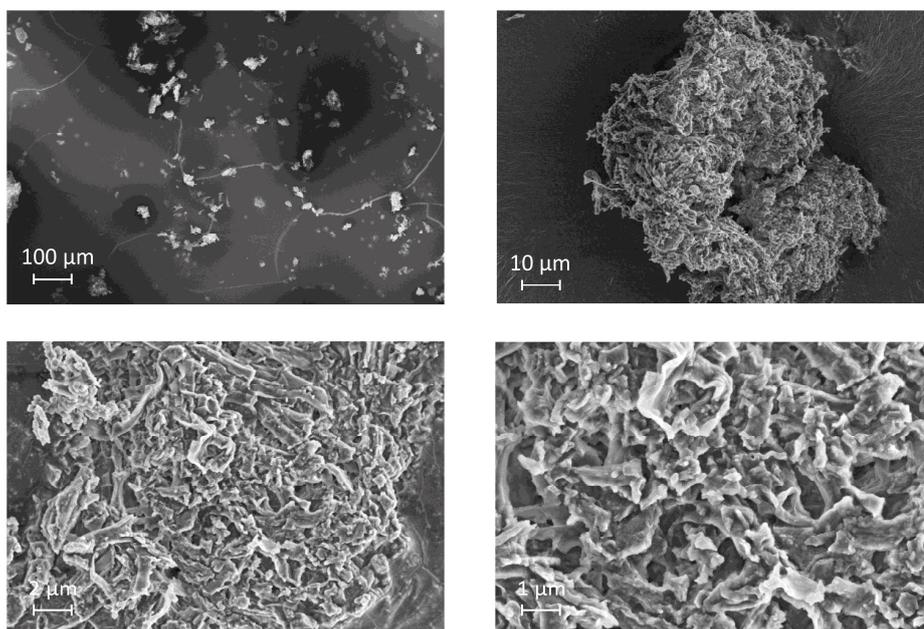


Figure S 18: SEM Images of MOPI-6_0.5.

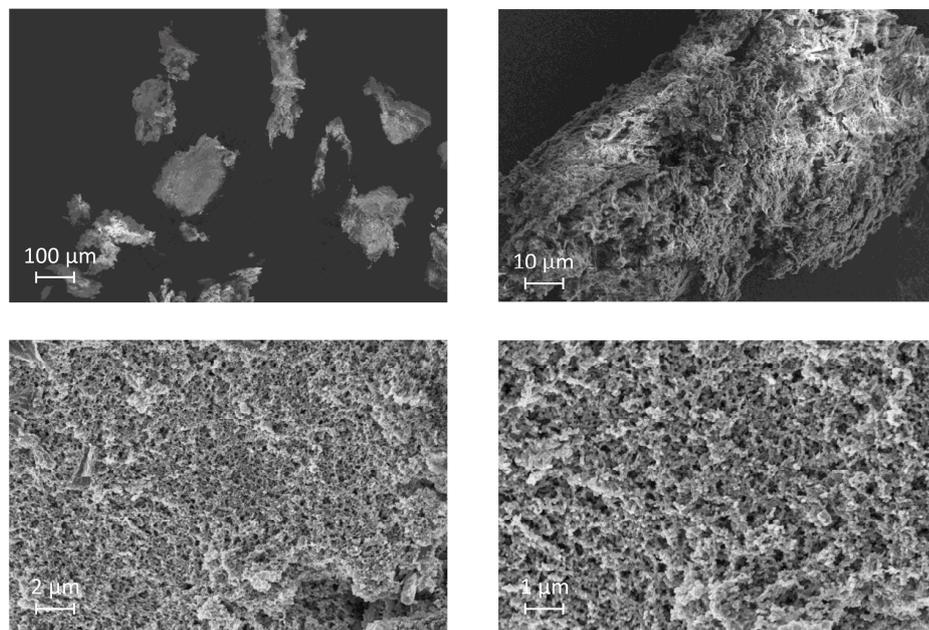


Figure S 19: SEM Images of MOPI-6_0.7.

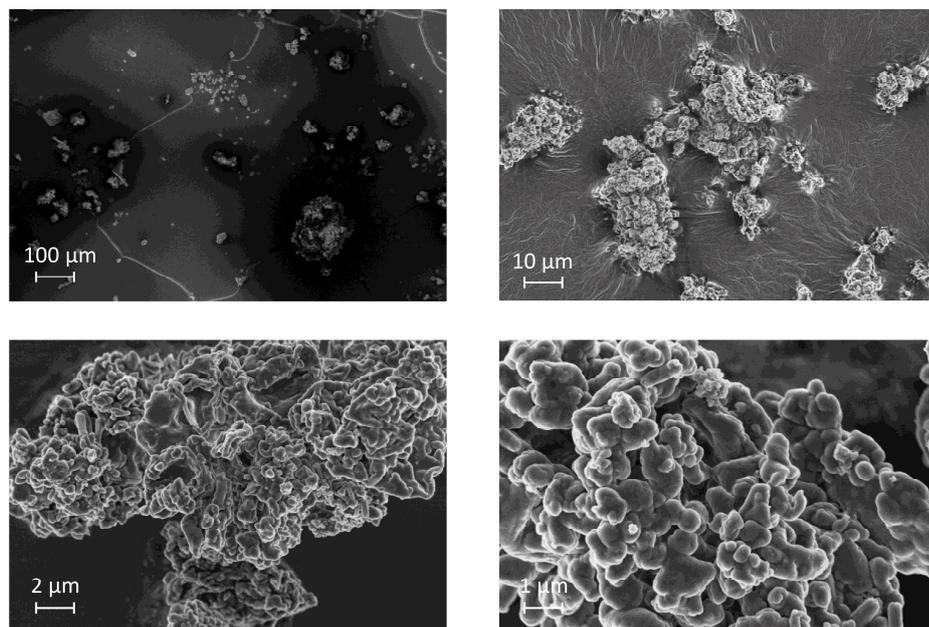


Figure S 20: SEM Images of MOPI-6_1.

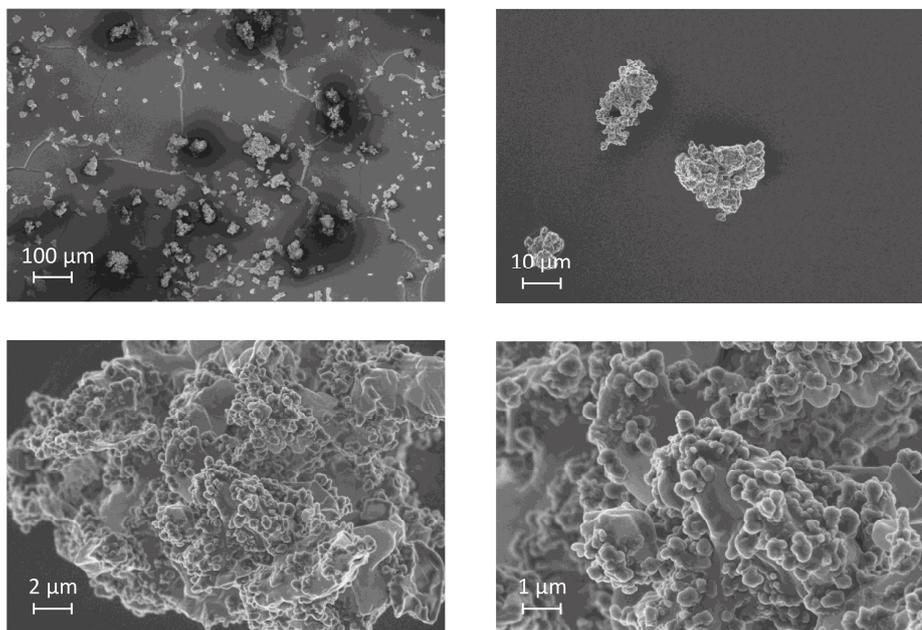


Figure S 21: SEM Images of MOPI-6_HP.

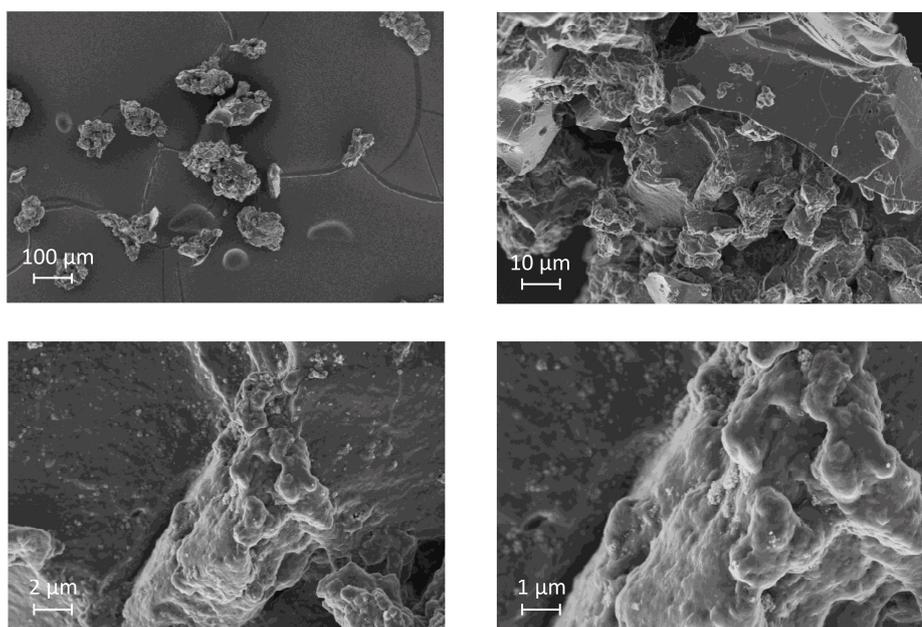


Figure S 22: SEM Images of MOPI-7_0.3.

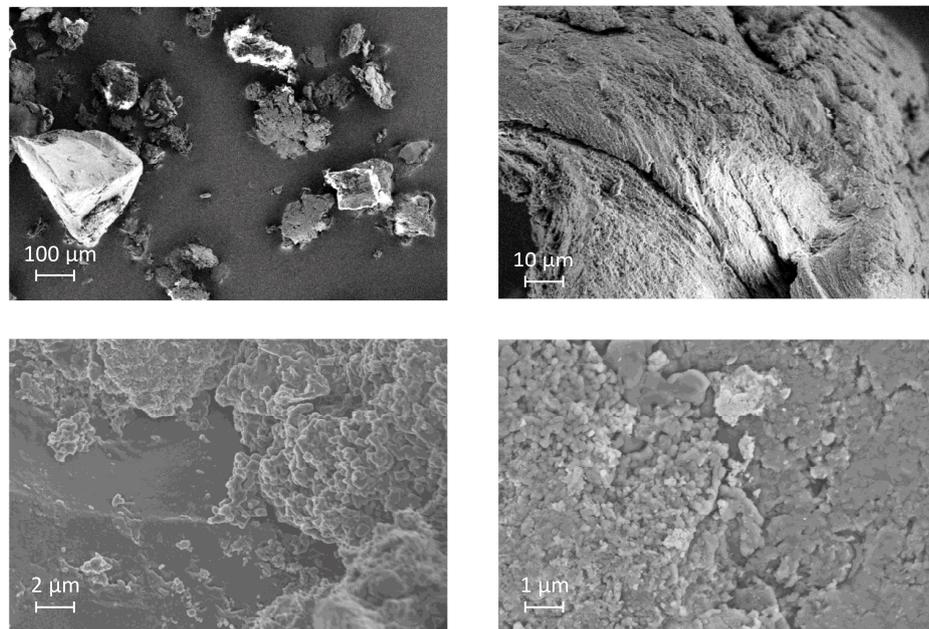


Figure S 23: SEM Images of MOPI-7_0.5.

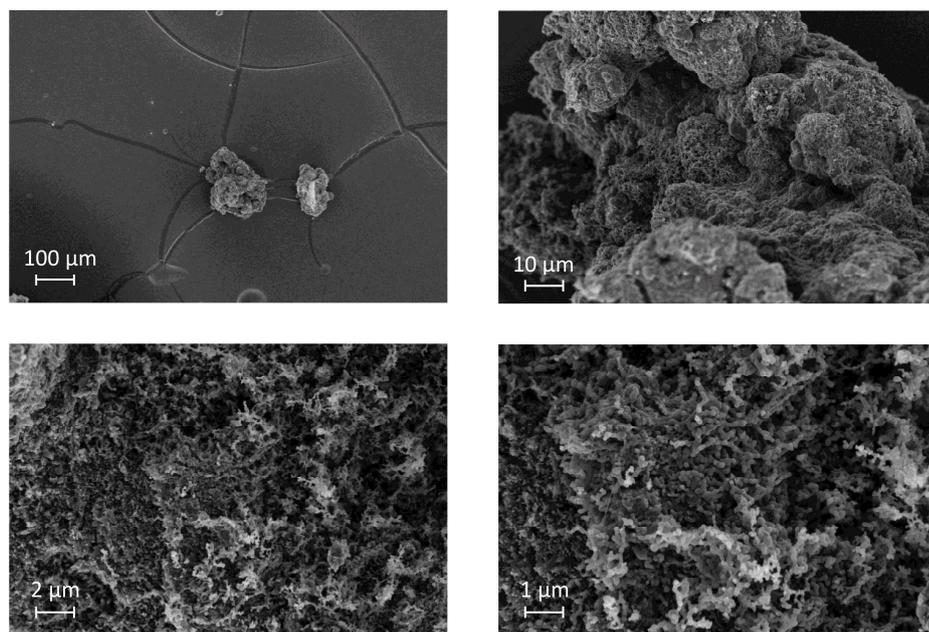


Figure S 24: SEM Images of MOPI-7_0.7.

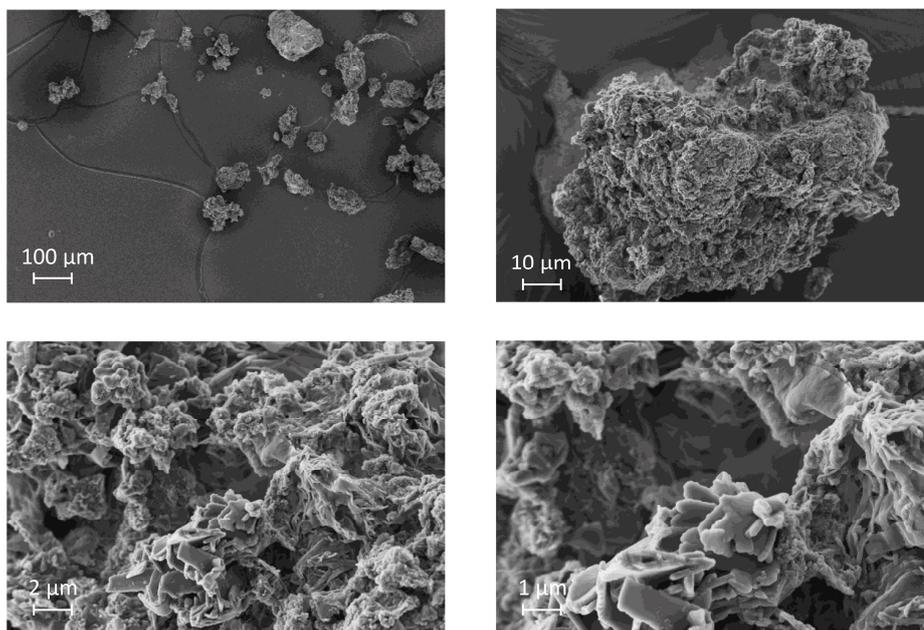


Figure S 25: SEM Images of MOPI-7_1.

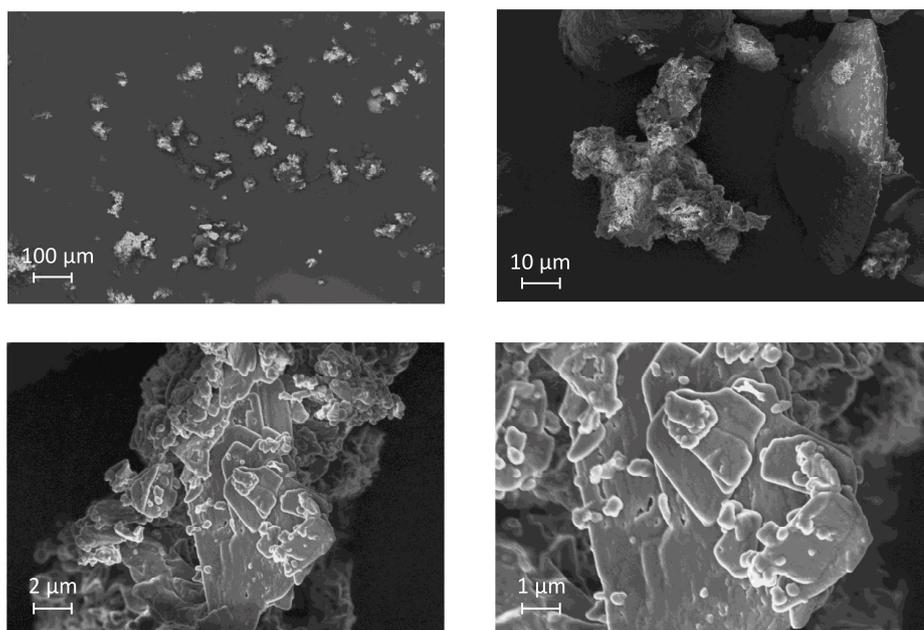
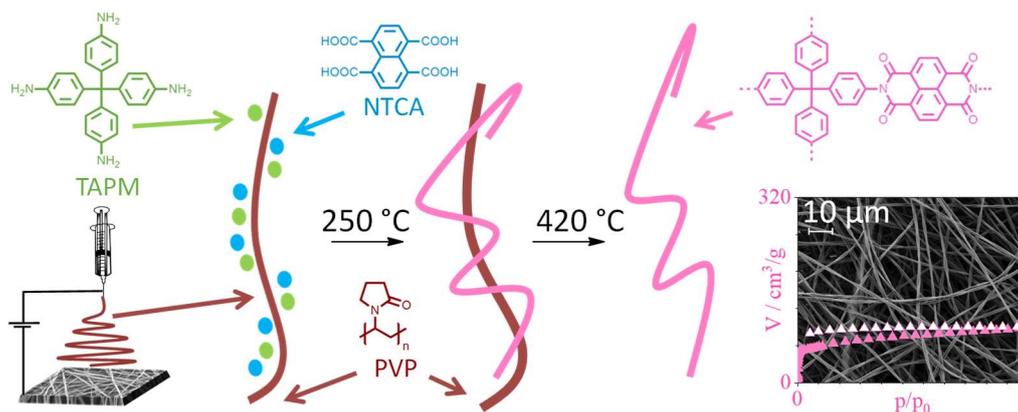


Figure S 26: SEM Images of MOPI-7_HP.

6.2 Electrospun, non-woven fiber membranes of porous polyimides with high carbon dioxide uptakes and selectivities

Marion Breunig, Jian Zhu, Chenhui Ding, Renée Siegel, Seema Agarwal,* Jürgen Senker*

Publiziert in: *Microporous Mesoporous Mater.*, **2022**, 329, 111519.



a University of Bayreuth, Inorganic Chemistry III and Northern Bavarian NMR Centre (NBNC), Universitätsstraße 30, 95440, Bayreuth, Germany

b University of Bayreuth, Macromolecular Chemistry II and Bavarian Polymer Institute, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

Das Konzept der Publikation wurde in Kooperation der Lehrstühle Anorganische Chemie III und Makromolekulare Chemie II der Universität Bayreuth von Prof. Dr. Jürgen Senker, Prof. Dr. Seema Agarwal, Dr. Jian Zhu und mir entwickelt. Die Synthesen der Monomere und Bulk Polymere wurde von mir durchgeführt. Die Verarbeitung der Polymere zu Fasermatten wurde von Dr. Jian Zhu und Chenhui Ding ermöglicht. Flüssig NMR-Spektren, IR-Spektren und CHN-Analyse der Monomere wurden von mir durchgeführt. IR-Spektren, Röntgenpulverdiffraktogramme, CHN-Analysen, thermogravimetrische Analysen und Physisorptionsanalysen mit Argon, Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Methan der Bulk Polymere und Fasermatten wurden vollständig von mir durchgeführt. Die Messungen der Massenspektrometrie wurden von Dr. Ulrike Lacher, Festkörper NMR-Spektren wurden von Beate Bojer und REM Aufnahmen wurden zum Teil von Dr. Jian Zhu und zum Teil von Marco Schwarzmann durchgeführt und jeweils vollständig von mir interpretiert. ^1H -DQ-SQ-MAS-Spektren wurden von Dr. Renée Siegel gemessen und interpretiert. Die

Publikation wurde von mir verfasst und von Prof. Dr. Jürgen Senker und Prof. Dr. Seema Agarwal korrigiert und überarbeitet. Dr. Jian Zhu, Chenhui Ding und Dr. Renée Siegel haben durch wissenschaftliche Diskussionen und Hilfestellungen bei der Entstehung und bei der Überarbeitung der Publikation mitgewirkt.



Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso

Electrospun, non-woven fiber membranes of porous polyimides with high carbon dioxide uptakes and selectivities

Marion Breunig^a, Jian Zhu^b, Chenhui Ding^b, Renée Siegel^a, Seema Agarwal^{b,**}, Jürgen Senker^{a,*}^a University of Bayreuth, Inorganic Chemistry III and Northern Bavarian NMR Centre (NBNC), Universitätsstraße 30, 95440, Bayreuth, Germany^b University of Bayreuth, Macromolecular Chemistry II and Bavarian Polymer Institute, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Porous polymers
Gas sorption
Processing
Hierarchical porosity

ABSTRACT

Microporous organic polyimides are well suited for carbon dioxide separation from gas mixtures based on their polar surface and their tendency towards ultramicroporosity. Nevertheless, their application potential is limited due to an inherent insolubility and infusibility, preventing an easy processing into functional objects like membranes. By establishing a three-step synthesis procedure for the literature known network NPI-I, here, a solution to this challenge is demonstrated. The central step is electrospinning of a solution of the linkers tetrakis (4-aminophenyl)methane and naphthalene 1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride and the auxiliary polymer polyvinylpyrrolidone into a precursor fiber mat. The mat was then heated to polymerize the linkers into the polyimide. Subsequently, PVP was removed by pyrolysis obtaining a robust, flexible and self-standing membrane. The NPI-I fiber mat exhibits a remarkable microporosity with a BET surface area of 222 m²/g, a total pore volume of 0.121 cm³/g and a high amount of ultramicropores. Its CO₂ uptake of 3.0 mmol/g (0 °C, 1 bar) and its CO₂/CH₄ selectivity of about 20 (0 °C, 1 bar) even exceed the literature values for bulk NPI-I. This study reveals that PVP acts as a template on molecular level influencing, primarily the micropore formation, reducing the BET surface area by roughly a factor of three compared to the bulk material. In contrast, the ultramicroporosity of the porous polyimides remains mainly unaffected. We envision that this three-step synthesis can be transferred to a broad variety of porous polymers. With electrospinning the large-scale production of self-standing membranes becomes realistic rendering the application of porous polymers for gas separation more likely.

1. Introduction

Carbon dioxide, which represents the largest proportion of greenhouse gases, is recognized for its impact on the global climate leading among other things to more frequently occurring extreme weather conditions [1,2]. To stop this trend, the global CO₂ emissions into the atmosphere must be reduced [3–5]. Possible strategies are capturing and storing or further utilizing the produced CO₂ [6–9]. One of the most convenient sources for the removal of CO₂ are flue gases, produced during the production of energy from fossil fuels [6,7]. The main method to separate the flue gas into its individual components used up to now is amine scrubbing, which separates CO₂ with high selectivities but is extremely cost- and time-intensive [8,10–13]. An alternative is physisorption employing porous materials, which is commonly done either discontinuously like for PSA (pressure swing adsorption), VSA (vacuum

swing adsorption) and TSA (temperature swing adsorption) or in a continuous process using membrane technology [10,11,13–16].

Separation by physisorption requires high selectivity for CO₂ in the gas mixture in order to achieve good separation from the flue gas [17,18]. The selectivity can be achieved by either preferred adsorption sites or with size selective ultramicropores (<0.7 nm) like for porous organic polymers (POPs) [19–21]. Excellent examples are PI-NO₂ and MOPI-IV with CO₂ uptakes up to 4 mmol/g and selectivity of 17 (CO₂/CH₄ 5:95 at 0 °C) [22,23]. Both exhibit in addition to their ultramicroporous structure a polar surface due to their electron-rich imide groups [23–25]. Despite the above mentioned advantages, it is still quite difficult to produce macroscopic objects such as membranes or hollow tubes, since their high degree of crosslinking makes them neither soluble nor fusible [26,27]. This challenge generally applies to amorphous POPs and their crystalline counterparts covalent organic frameworks (COFs)

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: agarwal@uni-bayreuth.de (S. Agarwal), juergen.senker@uni-bayreuth.de (J. Senker).<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111519>

Received 28 August 2021; Received in revised form 4 October 2021; Accepted 21 October 2021

Available online 23 October 2021

1387-1811/© 2021 The Authors. Published by Elsevier Inc. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

likewise, as they are based on the reticular synthesis concept [28,29].

To process POPs and COFs into functional macroscopic objects, the principle of mixed matrix membranes (MMMs) has been applied recently. Here the insoluble COF is embedded in a dense membrane of a soluble and thus processable matrix polymer [30,31]. The often poor compatibility between filler and the organic polymer matrix is significantly improved with COFs, as these are also completely organic [32]. Using the example of COF-300 embedded in 6FDA-DAM (glassy polymer) or Pebax (rubbery polymer), Cheng et al. showed a significant increase in permeability with increasing filler content [30]. Nevertheless, the interfacial compatibility of COFs is also not ideal. This leads to voids and defects, which prevent the full potential of the COFs from being exploited. In addition, agglomeration leads to reduced mechanical stability [32]. Alternately, COFs have also been successfully prepared as membranes via in-situ growth or by layer-by-layer deposition [33,34]. However, both mentioned methods require a support giving rise to similar problems as for the MMMs.

Therefore, being able to shape microporous organic polymers into self-standing membranes is desirable, as this would provide the full potential of porous materials such as high surface areas and selectivities [35]. A promising support free method is electrospinning, which allows for a simple and inexpensive large-scale production of non-woven nanofibrous membranes [36]. Nanofiber membranes exhibit good mechanical stability and are expected to have low resistance during gas transport [36]. Due to the open structure of the fiber mats, macropores are introduced into the system, which can improve the gas transport towards the small pores. This hierarchical structuring is expected to result in rapid diffusion and equilibration kinetics of the ultramicroporous domains [37,38]. Recently, it was demonstrated, that it is possible to shape non-soluble polymers like polybisbenzimidazobenzophenanthroline-dione (BBB) into self-standing nanofibrous membranes via electrospinning [39]. For this, the auxiliary polymer polyvinylpyrrolidone (PVP) was dissolved in DMF together with two monomers 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid (NTCA) and 3,3'-diaminobenzidine (DAB) and spun to a fibrous membrane. Subsequent heat treatment resulted in conversion of the monomers into BBB and removal of PVP by pyrolysis [39].

In this work, we extend this approach of electrospinning monomeric educts and convert them into self-standing membranes to porous organic polymers. The material class of POPs often feature large proportions of ultramicropores, which usually cannot be achieved with COFs due to their higher degree of translational order [26,40,41]. Whether the inherent nanoporosity of POPs is maintained with this synthesis strategy has not yet been addressed. Using the microporous organic polyimide (MOPI) NPI-I as a model compound, the potential of this method for nanoporous polymers was demonstrated. NPI-I is synthesized by condensation of tetrakis(4-aminophenyl)methane (TAPM) and naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride (NTDA) and exhibits a high CO₂ uptake of 12.3 wt%, a selectivity of 88.6 (CO₂/N₂, 0 °C) and, due to its fully aromatic structure, an excellent thermal stability (weight loss of 2.5% over 480 °C) [42]. The monomers were electrospun together with the auxiliary polymer PVP and polymerized via several heating steps. For comparison, bulk materials were prepared by conventional synthesis strategies with and without addition of PVP, respectively. The networks were fully characterized by multi-dimensional solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy (¹H, ¹³C, ¹⁵N) and infrared (IR) spectroscopy, powder X-ray diffraction (PXRD), elemental analysis (CHN), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). Physisorption experiments were performed with argon, CO₂, CH₄ and N₂ to analyze the porosity, sorption capacities and selectivities of the corresponding gas mixtures.

2. Experimental section

2.1. Materials and methods

All chemicals were purchased at Sigma-Aldrich Chemistry GmbH, VWR Chemicals, TCI, Merck, Bernd Kraft, Grüssing, Carl Roth or abcr GmbH and were, if not mentioned otherwise, used without further purification (Table S1). *m*-cresol was freshly distilled over CaH₂ and stored under dry argon prior to use. The inert gas argon was dried over KOH and molecular sieves (3 Å) and residual O₂ was removed by a BTS-catalyst.

2.2. Synthesis

The amino-monomer was synthesized according to the literature [23]. The synthesis of the fiber mats as well as the bulk synthesis were adapted from our former work [23,38,39] and optimized to make bead-free fibers. A solution of 0.11 g PVP in 0.45 mL DMF was added to 0.10 g TAPM (0.26 mmol, 1 eq.) and 0.16 g NTCA (0.53 mmol, 2 eq.) in 0.99 mL DMF and stirred for 2 h at room temperature. Further 0.30 mL DMF were added. A house-made electrospinning machine was used for the preparation of all fiber mats using the same conditions. The applied voltage of 15 kV, a flow rate of 1.1 ml/h and the tip-to-collector distance of 20 cm was employed. The finally obtained **PIM_pre** was dried under vacuum at 40 °C for 6 h. More detailed information is given in the Supporting Information.

2.3. Techniques

Argon sorption measurements were carried out on a Quantachrome Autosorb-1 pore analyzer at 87 K. The data were analyzed using the ASIQ v 3.0 software package. For the Ar-based isotherms, the specific surface area was calculated with Brunauer-Emmet-Teller (BET) as well as with quasistationary density functional theory (QSDFT) kernels. The valid points for determining the BET surface area were calculated according to the method by Rouquerol et al. [43]. The choice of the QSDFT kernel (equilibrium mode) for slit pores in carbon-based materials depended on the calculated fitting error. CO₂, N₂ and CH₄ adsorption isotherms were measured on a Quantachrome Nova surface analyzer at 273, 298, and 313 K, respectively. The isosteric heat of adsorption was calculated using the CO₂ and CH₄ adsorption isotherms for these temperatures. For the CO₂ isotherms at 273 K, calculations of the specific surface areas, pore volumes and pore size distributions were derived using the nonlocal density functional theory (NLDFT) slit-pore model for carbon materials. Selectivities were calculated using the IAST method according to the literature [44,45]. For the calculations the IAST++ software of Lee et al. was used [45]. The polymers were degassed under vacuum (10⁻² kPa) at 120 °C for 24 h before starting the adsorption experiments.

All solid-state NMR spectra were acquired on a Bruker Avance III HD spectrometer operating at a B₀ field of 9.4 T ($\nu_0(^{13}\text{C}) = 100.6$ MHz, $\nu_0(^{15}\text{N}) = 40.6$ MHz). ¹³C and ¹⁵N MAS spectra were obtained with ramped cross-polarization (CP) experiments where the ¹³C/¹⁵N nutation was set to 50/45 kHz and the ¹H nutation frequency ν_{nut} was varied linearly from 50 to 100% on average matching the Hartmann-Hahn conditions. The samples were spun at 12.5/10.0 kHz (¹³C/¹⁵N) in a 3.2 mm MAS triple resonance probe. The contact time was set to 3/5 ms (¹³C/¹⁵N). Proton broadband decoupling with spinal-64 and $\nu_{\text{nut}} = 70$ kHz was applied during acquisition. The ¹³C and ¹⁵N NMR spectra were referenced with respect to TMS (tetramethylsilane) and CH₃NO₂ using the secondary standards adamantane and glycine. All ¹H NMR spectra were acquired on a Bruker Avance III HD spectrometer operating at a B₀ field of 14.1 T ($\nu_0(^1\text{H}) = 600.1$ MHz) using a Bruker 1.3 mm double-resonance MAS probe with a spinning frequency of 62.5 kHz. High-resolution ¹H MAS single-pulse (SP) spectra were recorded after a 90° pulse of 1.3 μs with a recycle delay of 5.0–30.0 s. Double-quantum-

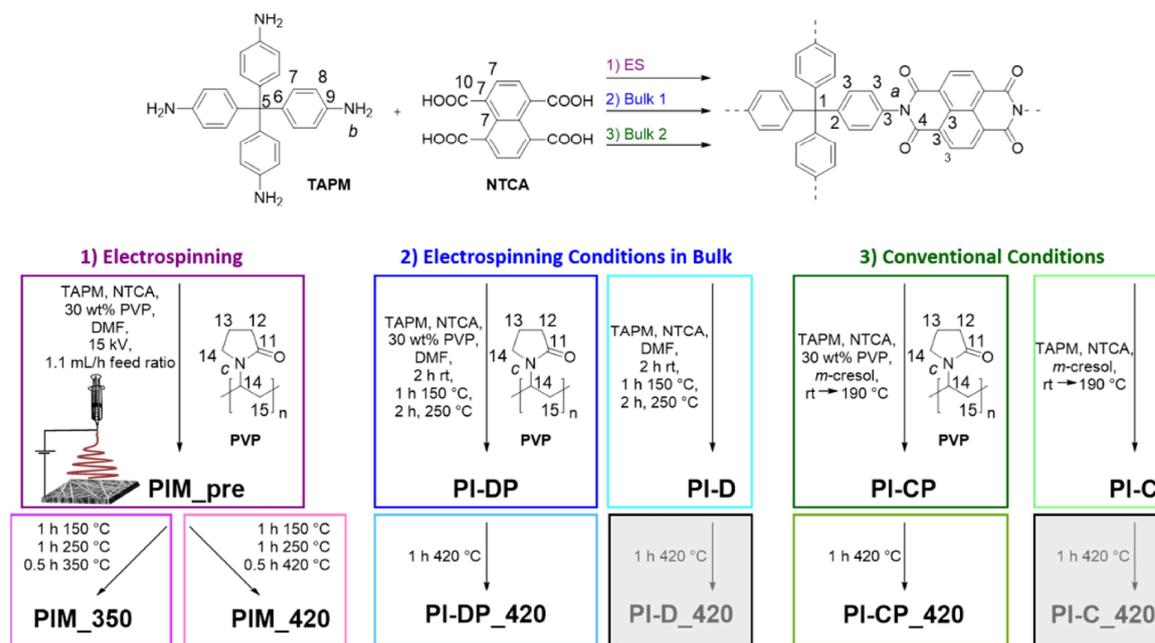


Fig. 1. Sketch of the reaction conditions for the reaction of tetrakis(4-aminophenyl)methane (TAPM) and naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid (NTCA). The three arrows represent the three reaction routes: 1) Electrospinning (PIM series), 2) Bulk with electrospinning conditions (PI-D series) and 3) Bulk with conventional conditions (PI-C series). **PIM_pre** denotes PVP fibers spun with TAPM and NTCA.

single-quantum (DQ-SQ) ^1H - ^1H correlation NMR spectra were acquired using the R12₂⁵ symmetry-based sequence with a 180° pulse as basic R-element and with DQ excitation and reconversion times of 64 μs [46]. ^1H NMR spectra are referenced indirectly with respect to tetramethylsilane (TMS) using adamantane as secondary reference.

For infrared spectra (IR) a JASCO FT/IR-6100 Fourier transform infrared spectrometer with an attenuated total reflectance (ATR) unit was used. CHNS analysis was carried out at a UNICUBE elemental with sulfanilamid as standard (C [41.85], H [4.68], N [16.27]). Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out on a Mettler Toledo TGA/SDTA851 in a range of 30–1000 °C under N₂ atmosphere with a heating rate of 10 K/min. Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements were performed on a PANalytical Empyrian diffractometer. Here, a region from 5 to 30° 2θ was measured with a 1/4 antiscatter slit and Cu K_α radiation (nickel filtered). Scanning electron microscopy (SEM) was measured with a scanning electron microscope, Zeiss (Oberkochen, Germany) LEO 1530 FESEM with an acceleration voltage of 3 kV. All samples were sputtered with platinum or platinum and carbon by a Cressington Sputter Coater 108.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis

For the synthesis of a self-standing NPI-I fiber mat (Fig. 1, left), the two monomers tetrakis(4-aminophenyl)methane (TAPM) and naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid (NTCA) were dissolved in DMF in the required stoichiometric ratio of 1:2 and a solution of polyvinylpyrrolidone (PVP) in DMF was added. A weight ratio of 70:30 (monomers:PVP) with an overall weight content of 18 wt% turned out to be optimal for the electrospinning conditions. The electrospun fiber mat (polyimide precursor membrane: **PIM_pre**) was heated in two steps, first to 150 °C for 1 h and then to 250 °C for 2 h, adjusted to the two-step polymerization process of polyimides [47]. PVP was removed

afterwards by pyrolysis under inert gas. Two pyrolysis temperatures were tested, either 350 °C for 0.5 h (**PIM_350**) or 420 °C for 0.5 h (**PIM_420**).

The first series of bulk syntheses (Fig. 1, middle) was adapted to the conditions of the electrospinning experiments. DMF solutions with the same weight content of monomers were heated to 150 °C (1 h) and 250 °C (2 h) with (**PI-DP**) and without addition of PVP (**PI-D**). Afterwards, **PI-DP** and **PI-D** were heated to 420 °C (**PI-DP_420**, **PI-D_420**). With this, it was possible to evaluate the influence of PVP and the pyrolysis conditions on the porosity of the systems.

As the electrospinning conditions differ strongly from the classical approach in terms of heating steps, temperature protocol, solvent and concentration, two additional networks **PI-C** and **PI-CP** were synthesized for comparison (Fig. 1, right) [25,38]. Both networks were synthesized in *m*-cresol, **PI-C** without and **PI-CP** with addition of PVP (weight ratio monomers:PVP is 70:30). After heating both samples to 420 °C the compounds **PI-CP_420** and **PI-C_420** were obtained. This series intends to reveal, if the significant lower educt concentrations used for the classical synthesis influence the detangling of PVP and thus the incorporation of the auxiliary polymer into the polyimide network.

3.2. Characterization

The ^{13}C and ^{15}N CP MAS as well as the IR spectra of **PIM_pre** (Fig. 2 and S11-S13) confirm the incorporation of the monomers (TAPM and NTCA) and PVP into the fibers of the mat. This is particularly evident in the ^{15}N CP MAS NMR spectra, exhibiting the typical peaks for the amide nitrogen of PVP at about -249 ppm and the amine nitrogen of TAPM at about -324 ppm [23,25,38,42]. In the ^{13}C CP MAS NMR spectra, the typical peaks for PVP at 176 and between 19 and 43 ppm were observed. The peaks of the monomers are apparent at 169 ppm for the carbonyl-C of NTCA and at 64 ppm for the quaternary carbon of TAPM [23,25,38,42].

For **PIM_350**, **PI-D**, **PI-DP**, **PI-C** and **PI-CP** the spectroscopic analysis

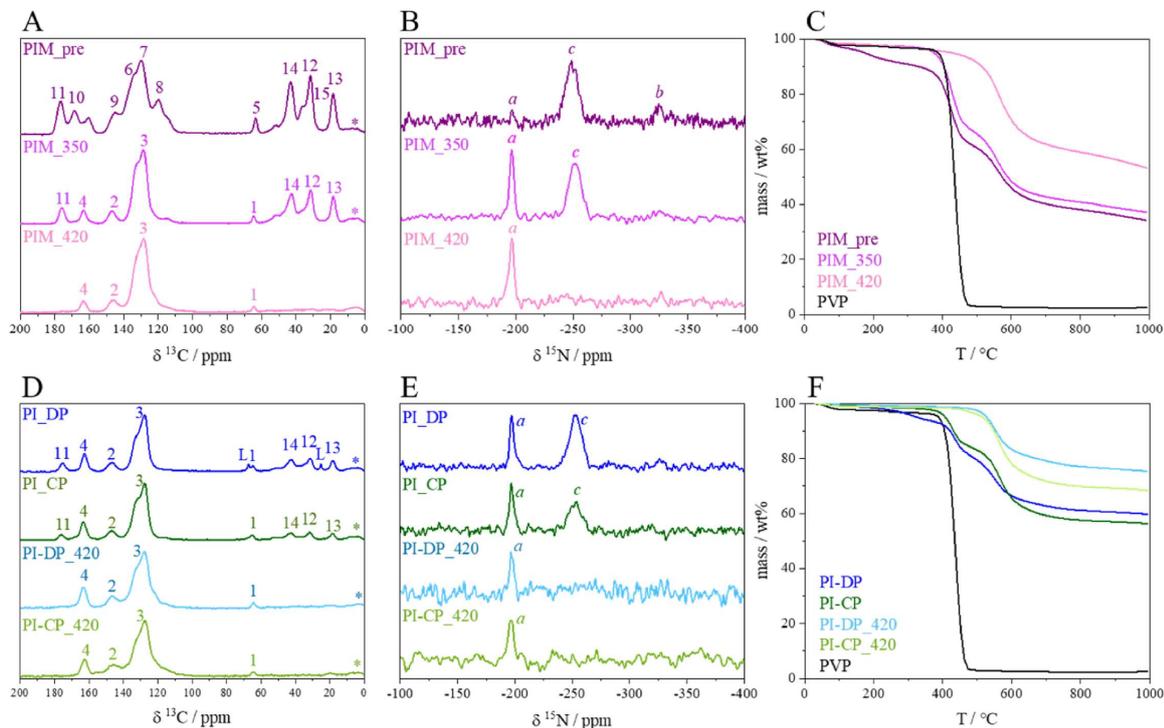


Fig. 2. ^{13}C and ^{15}N CP MAS NMR spectra of the electrospun (A and B) and the bulk polymers (D and E). TGA analyses of the electrospun (C) and the bulk polymers (F).

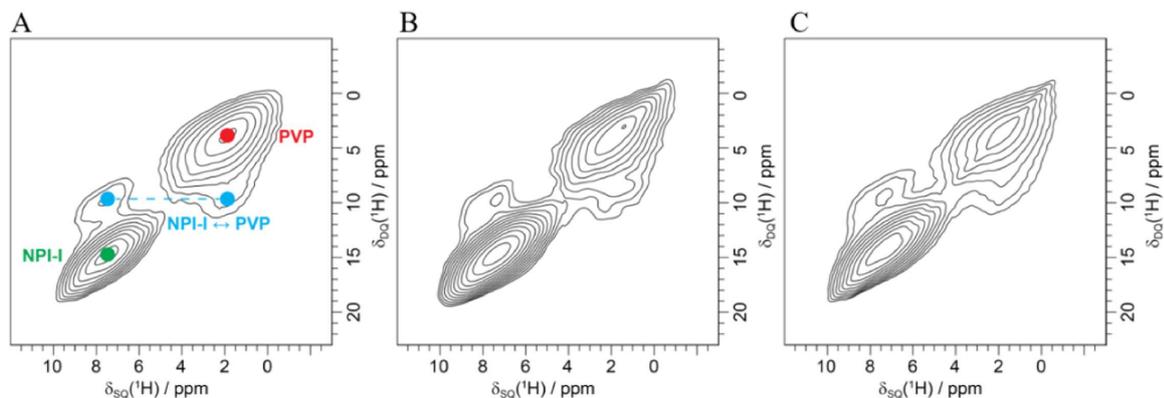


Fig. 3. ^1H DQ SQ MAS spectra of PIM_350 (A), PI-DP (B) and PI-CP (D).

(Fig. 2 and Figs. S11–13) corroborates the successful conversion of the monomers TAPM and NTCA into the polyimide NPI-I. In the ^{15}N CP MAS NMR spectra, the typical imide resonance is prominent at -196 ppm, with essentially no amine resonance at -324 ppm left, which supports high cross-linking degrees $>95\%$. Correspondingly, the imide formation is demonstrated by conversion of the carboxylic carbon of NTCA at 169 ppm to the carboxylic carbon of the imide function at 163 ppm. In PIM_350, PI-DP and PI-CP PVP is still present as the typical resonances indicate. The two components NPI-I and PVP are also nicely resolved within the high resolution ^1H MAS NMR spectra (Fig. S10) with typical resonances at 7.5 ppm and 1.9 ppm. Within the ^1H DQ-SQ spectra, in

addition to the expected self-correlation resonances (Fig. 3) for PVP ($\delta_{\text{DQ}} = 3.8$ ppm) and NPI-I ($\delta_{\text{DQ}} = 15.0$ ppm), a clear cross-correlation signal, at $\delta_{\text{DQ}} = 9.4$ ppm was observed. Thus, PVP is incorporated into the polyimide on an atomic scale, acting as template. After pyrolysis (PIM_420, PI-CP_420, PI-DP_420) the spectroscopic data (Fig. 2) demonstrate that PVP was successfully removed without degrading the polyimide networks [42].

These results agree with the TGA data. Samples measured before pyrolysis exhibit a prominent two step degradation process with turning points at ~ 430 °C and ~ 560 °C (Figs. 2 and S14), while the ones after pyrolysis feature a one-step degradation only. The latter matches the

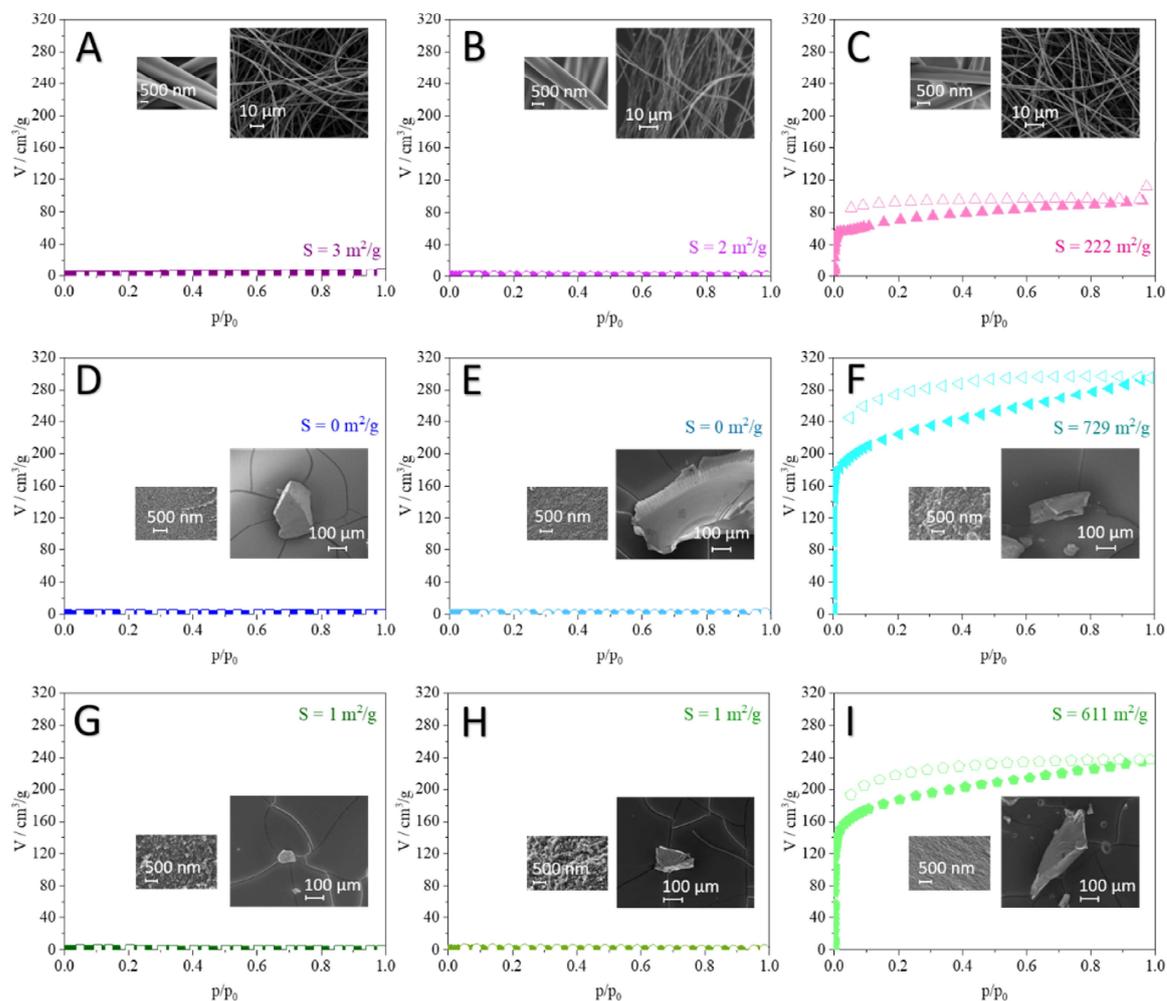


Fig. 4. Argon isotherms (A–I) measured at 87 K with the surface area calculated based on the BET equation (full symbols indicate adsorption isotherms, hollow symbols indicate the according desorption curve) and SEM images of **PIM_pre** (A), **PIM_350** (B), **PIM_420** (C), **PI-DP** (D), **PI-DP_420** (E), **PI-DP** (F), **PI-CP** (G), **PI-CP_420** (H) and **PI-C** (I). It should be noted that due to the large difference in size of the particles between membrane and bulk, the magnification is chosen individually.

second mass loss step for the samples before pyrolysis and was thus assigned to the degradation of the polyimide itself. The first mass loss event is attributed to the removal of PVP. For the polymers after PVP removal the decomposition temperature (5% weight loss under N_2 atmosphere, Table S7) varies between 471 and 531 °C [39,42].

All polymers are amorphous according to the PXRD measurements (Fig. S15). The experimental data of the elemental analysis are in reasonably good agreement with the calculated values for a 100% conversion (Table S6). Except for **PIM_420**, the deviation between observed and calculated atomic percentages are less than 1.5% for H and N and less than 5% for C.

3.3. Morphology and porosity

Electrospinning of the monomer-PVP-solution yields fiber mats (**PIM_pre**) of twisted double-strand fibers with an average diameter of $\sim 1.5 \mu m$ (Fig. 4A). Neither the thermal conversion into NPI-I (**PIM_350**, Fig. 4B) nor the removal of PVP by pyrolysis (**PIM_420**, Fig. 4C) effects

Table 1

Surface areas determined from argon and CO_2 isotherms and calculated by BET, QSDFT (slit pores, equilibrium mode) and NLDFT methods. A full representation of the pore size distributions and cumulative pore volumes is given in Figs. S16 and S18.

Polymer	S_{BET} (Ar@87 K)/ m^2/g	S_{DFT} (Ar@87 K)/ m^2/g	S_{DFT} (CO_2 @273 K)/ m^2/g
PIM_pre	3	2	211
PIM_350	2	1	324
PIM_420	222	269	678
PI-DP	0	1	518
PI-	0	0	403
DP_420			
PI-D	729	880	841
PI-CP	1	2	430
PI-	1	3	617
CP_420			
PI-C	611	714	728

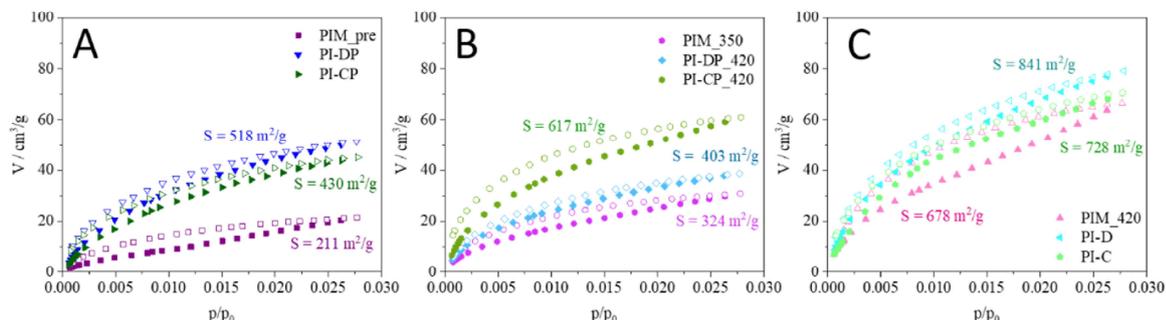


Fig. 5. CO_2 isotherms (A–C) measured at 273 K (surface areas calculated based on NLDFT with a slit-pore model for carbon materials). Full symbols indicate adsorption isotherms, hollow symbols indicate the according desorption curve.

the morphology and texture of the strands significantly. The resulting fiber mats are not harmed by bending, rolling and twisting (Fig. S25), respectively, which shows a good mechanical stability and flexibility. While **PIM_pre** and **PIM_350** are unporous for argon, **PIM_420** retains microporosity with an apparent BET surface area of $222 \text{ m}^2/\text{g}$ (Fig. 4, Table 1) which is only roughly three times smaller compared to the reported value of NPI-I in the literature [42].

The materials from the bulk syntheses with PVP (**PI-DP** Fig. 4D, **PI-CP** Fig. 4G) and without PVP (**PI-D** Fig. 4F, **PI-C** Fig. 4I) exhibit a particular morphology with particle sizes on the order of hundreds of micrometers, consisting of agglomerated smaller particles on the order of tens of nanometer. All samples prepared with PVP are unporous with respect to argon even after pyrolysis. In contrast, for the reference experiments without PVP (**PI-D** and **PI-C**) surface areas between 610 and $720 \text{ m}^2/\text{g}$ (Fig. 4, Table 1) were observed matching the literature data [42].

3.4. CO_2 and CH_4 uptake and selectivity

Additionally, all samples exhibit a detectable surface area with CO_2 ranging from 211 to $829 \text{ m}^2/\text{g}$ (Fig. 5A–C, Table S9). In recent years it has been discovered that especially an ultramicroporous structure (pores $< 0.7 \text{ nm}$) and a very polar surface can increase the CO_2 adsorption drastically [19,20]. This phenomenon occurs due to the high quadrupole moment and the smaller size of CO_2 compared to other gases like argon, N_2 and CH_4 [21,23]. The values determined by CO_2 sorption for the surface areas might, therefore, be slightly overestimated as a result of

the strong interactions of CO_2 with polar groups such as amine, amide and imide groups (Figs. 2 and S13).

For the PIM series, the values of **PIM_pre** and **PIM_350** exhibit the lowest CO_2 surface areas. In contrast, **PIM_420**, with a surface area of $678 \text{ m}^2/\text{g}$, is comparable to the reference polymers synthesized without PVP **PI-D** ($841 \text{ m}^2/\text{g}$) and **PI-C** ($728 \text{ m}^2/\text{g}$). For **PI-CP**, an increase in surface area from 430 to $617 \text{ m}^2/\text{g}$ is observed after removal of PVP by pyrolysis, while the opposite effect is observed for **PI-DP** ($518 \text{ m}^2/\text{g}$ before, $403 \text{ m}^2/\text{g}$ after pyrolysis).

These observations suggest that PVP tends to have a negative effect, in particular, on the supermicro- and mesopore formation. Pore blocking by degradation components of PVP due to the pyrolysis is unlikely, as no residues in neither the ^{13}C nor the ^{15}N CP MAS NMR spectra were detected. Thus, PVP probably acts as a kind of pore filler for the microporous regions. This probably reduces the efficiency of the structure directing effect of the linkers leading to the microporosity of **PI-D** and **PI-C**. As a consequence, the created pore space collapses upon removal of PVP, leaving only the ultramicroporosity intact. This effect is more pronounced for the large particles of **PI-DP** and **PI-CP**. Here, even a small percentage of collapsed pores will cause a reduction in the length of the percolation pathways of gas molecules into the material. In case of the much thinner fibers of the membranes, on the other hand, significantly shorter paths are sufficient to achieve reliable gas absorption throughout the material.

This hypothesis is in agreement with the observed CO_2 surface areas for **PI-CP_420**, as it is comparable to **PIM_420** and **PI-C** and **PI-D** (synthesized without PVP) after annealing at $420 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. S17). Therefore, it

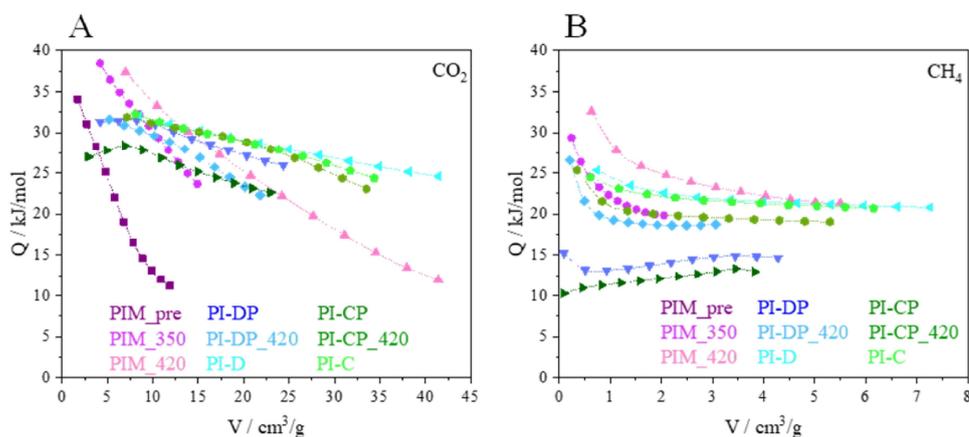


Fig. 6. Isosteric heats of adsorption for CO_2 (A) and CH_4 (B) calculated from adsorption isotherms at 273, 298, and 313 K . The dotted lines are guides for the eye.

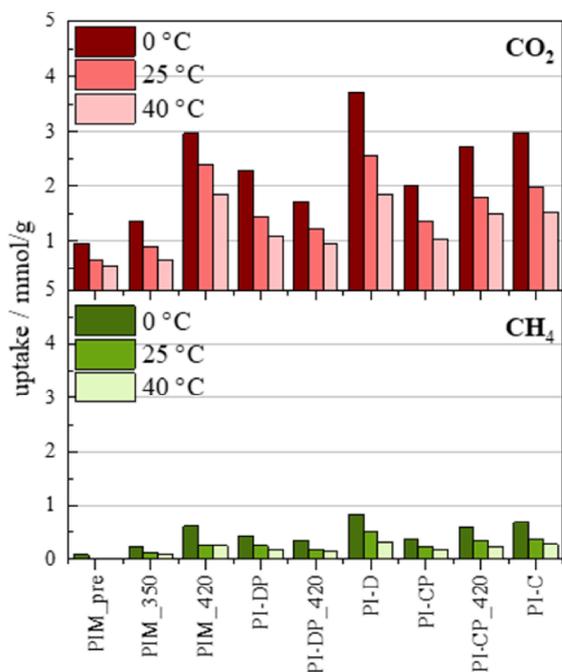


Fig. 7. Uptake values of the respective isotherms at $p = 1$ bar.

is likely that small pores are present but not accessible to argon due to the described collapse. CO_2 is able to resolve the small pores since the measurement temperature is 186 K higher, making the network more flexible and allowing CO_2 to reach the small pores [38].

For zero coverage strong physisorptive interactions were observed for **PIM_420**, **PI-DP_420**, **PI-CP_420**, **PI-D** and **PI-C** with values between 33 and 38 kJ/mol (Fig. 6). In particular, for **PIM_420** the adsorption enthalpies decline strongly with increasing CO_2 uptake down to 12 kJ/mol. This suggests a broader size distribution of the ultramicropores compared to **PI-D** and **PI-C**. The broader distribution of the ultramicropores might well be caused by the higher concentrated solutions needed for electrospinning. Additionally, the solvent evaporates fast leading to a higher degree of structural disorder. This disorder, however, prevents a total pore collapse upon removal of PVP as dense packing is not possible.

The CO_2 uptakes (Fig. 7) of the PIM series at 0 °C increases from 1.0 mmol/g for **PIM_pre** to 3.0 mmol/g (13.1 wt%) for **PIM_420**. The latter value exceeds the literature one of 12.3 wt% and is comparable to the reference bulk materials **PI-D** and **PI-C** (3.5 and 3.2 mmol/g). Comparing the polymers after PVP removal with each other, **PIM_420**

achieves the best values. **PI-CP_420** exhibits a nearly comparable uptake of 2.7 mmol/g, while the uptake for **PI-DP_420** is reduced by ~40%. This shows, that the partial collapse of the micropores caused by PVP removal in the bulk syntheses also influences the ultramicropores but less pronounced.

Significantly lower uptake values were determined for the two gases N_2 and CH_4 (Fig. 7 bottom, Figs. S20 and S21 as well as Table S10). For N_2 , typical for MOPIs, the observed values are very low, rendering the IAST analyses unreliable (Table S10) [23,48]. Nevertheless, they promise high CO_2/N_2 selectivities for separation applications (Table 2). For CH_4 a similar trend as for CO_2 is observed. The IAST analysis leads to selectivities for the separation of CH_4 and CO_2 between 8 and 34 apparently independent from the CO_2 content of the simulated gas feed mixture. Two concentrations one typical for natural gas sweetening (5:95) and gas mixtures in biogas plants (50:50) (Table 2) were simulated [49–51].

4. Conclusion

The possibility of shaping microporous organic polyimides (MOPIs) into non-woven, fibrous and self-standing membranes by electrospinning was evaluated with the model compound NPI-I [42]. We succeeded, by introducing a three-step procedure (Fig. 1). In the first step, a solution of the linkers (TAPM and NTCA) and the auxiliary polymer PVP was electrospun into a precursor fiber mat. In the second step, the precursor mat was heated to polymerize TAPM and NTCA into the polyimide NPI-I. In the third step, PVP was removed by pyrolysis. The NPI-I fiber mat exhibits a remarkable microporosity with a high amount of ultramicropores. Its CO_2 uptake of 3.0 mmol/g (0 °C, 1 bar) and its CO_2/CH_4 selectivity of about 20 (0 °C, 1 bar) even exceed the literature values for bulk NPI-I [42].

To investigate the influence of PVP on the properties of NPI-I, also bulk material with synthesis conditions either adapted to the ones of the electrospinning route or taken from a conventional route with or without the addition of PVP were synthesized [25,38]. If used, PVP was integrated into the NPI-I network on an atomic level, demonstrating that the auxiliary polymer acts as a molecular template during the syntheses. For this reason, all materials which still contain PVP are neither microporous nor mesoporous. Although the pyrolysis at 420 °C allowed to remove PVP, a pronounced micro- and mesoporosity was only observed for the electrospun membrane (**PIM_420**) with a surface area of 222 m^2/g (BET, Ar@87 K). This is attributed to a partial collapse of the micropore space, which has a stronger effect for the bulk materials. The ultramicroporosity remains almost unaffected.

In summary, we were able to shape a porous polyimide into a membrane retaining the excellent properties of the bulk polyimide. The presented three-step electrospinning approach will be promising for a broad variety of other systems based on linkers and the reticular synthesis concept. Being able to create self-supporting 1D, 2D and 3D objects by electrospinning closes a gap for processing the usually non-soluble porous polymers and thus broadens their application potential in the future.

Table 2

CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 selectivities at 1 bar calculated by IAST from the correspondent isotherms.

Polymer	CO_2/CH_4 5:95			CO_2/CH_4 50:50			CO_2/N_2 15:85		
	0 °C	25 °C	40 °C	0 °C	25 °C	40 °C	0 °C	25 °C	40 °C
PIM_pre	47	–	–	190	–	–	–	–	–
PIM_350	34	19	9	33	22	13	5E+8	–	–
PIM_420	22	17	8	23	19	11	1E+8	–	–
PI-DP	18	15	8	9	30	5	1070	52	38
PI-DP_420	25	17	14	25	8	9	71	7074	21,020
PI-D	21	12	10	24	12	11	160	40	140
PI-CP	18	13	9	22	13	12	1E+4	5E+4	79
PI-CP_420	21	14	12	34	9	13	6443	–	–
PI-C	15	11	9	18	11	10	90	45	105

CRediT authorship contribution statement

Marion Breunig: Conceptualization, Data curation, Methodology, Formal analysis, Investigation, Visualization, Validation, Writing – review & editing. **Jian Zhu:** Data curation, Formal analysis. **Chenhui Ding:** Investigation, Writing – review & editing, Methodology, Visualization. **Renée Siegel:** Formal analysis, Investigation, Methodology, Validation, Writing – original draft. **Seema Agarwal:** Supervision, Funding acquisition, Conceptualization, Writing – review & editing. **Jürgen Senker:** Conceptualization, Funding acquisition, Supervision, Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge Beate Bojer for running solid-state NMR measurements, Marco Schwarzmann for taking SEM images and Dr. Ulrike Lacher for running mass spectrometric experiments. We thank Prof. Josef Breu, Prof. Rhett Kempe and Prof. Hans Werner Schmidt for access to the corresponding instruments.

Appendix

Supporting Information with synthesis details, IR spectroscopy, CHN analysis, x-ray diffraction, nitrogen physisorption, heats of adsorption, IAST selectivity and details.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111519>.

References

- [1] J.M. Vadhilo, L. Gómez-Coma, A. Garea, A. Irabien, *Energy Fuels* 35 (2021) 111–136.
- [2] S.-Y. Lee, S.-J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* 23 (2015) 1–11.
- [3] D. Cebrucean, V. Cebrucean, I. Ionel, *Energy Procedia* 63 (2014) 18–26.
- [4] A. Raza, R. Gholami, R. Rezaee, V. Rasouli, M. Rabiei, *Petroleum* 5 (2019) 335–340.
- [5] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R.B. Slimane, A.E. Bland, I. Wright, *J. Environ. Sci.* 20 (2008) 14–27.
- [6] F. Russo, F. Galiano, A. Iulianelli, A. Basile, A. Figoli, *Fuel Process. Technol.* 213 (2021) 106643.
- [7] R.M. Cuéllar-Franca, A. Azapagic, *J. CO₂ Util.* 9 (2015) 82–102.
- [8] J. Liu, J. Baeyens, Y. Deng, T. Tan, H. Zhang, *J. Environ. Manag.* 260 (2020) 110054.
- [9] M. Zaman, J.H. Lee, *Kor. J. Chem. Eng.* 30 (2013) 1497–1526.
- [10] P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber, T.E. Müller, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7281–7305.
- [11] M. Bui, C.S. Adjiman, A. Bardow, E.J. Anthony, A. Boston, S. Brown, P.S. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L.A. Hackett, J.P. Hallett, H.J. Herzog, G. Jackson, J. Kemper, S. Krevor, G.C. Maitland, M. Matuszewski, I.S. Metcalfe, C. Petit, G. Puxty, J. Reimer, D.M. Reiner, E.S. Rubin, S.A. Scott, N. Shah, B. Smit, J.P.M. Trusler, P. Webley, J. Wilcox, N. Mac Dowell, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 1062–1176.
- [12] M. Ramdin, S.P. Balaji, J.M. Vicent-Luna, J.J. Gutiérrez-Sevillano, S. Calero, T. W. de Loos, T.J.H. Vlucht, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 23599–23604.
- [13] C. Chao, Y. Deng, R. Dewil, J. Baeyens, X. Fan, *Renew. Sustain. Energy Rev.* (2020) 110490.
- [14] C. Ma, M. Wang, Z. Wang, M. Gao, J. Wang, *J. CO₂ Util.* 42 (2020) 101296.
- [15] G. Ji, M. Zhao, Recent advances in carbon capture and storage, *IntechOpen*, 2016.
- [16] R. Ben-Mansour, M.A. Habib, O.E. Bamidele, M. Basha, N.A.A. Qasem, A. Peedikakkal, T. Laoui, M. Ali, *Appl. Energy* 161 (2016) 225–255.
- [17] R. Yuan, H. Ren, Z. Yan, A. Wang, G. Zhu, *Polym. Chem.* 5 (2014) 2266–2272.
- [18] T.M. McDonald, W.R. Lee, J.A. Mason, B.M. Wiers, C.S. Hong, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 7056–7065.
- [19] K. Wang, H. Huang, D. Liu, C. Wang, J. Li, C. Zhong, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 4869–4876.
- [20] S. Wu, S. Gu, A. Zhang, G. Yu, Z. Wang, J. Jian, C. Pan, *J. Mater. Chem.* 3 (2015) 878–885.
- [21] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
- [22] C. Shen, Z. Wang, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 17585–17593.
- [23] C. Klumpen, M. Breunig, T. Homburg, N. Stock, J. Senker, *Chem. Mater.* 28 (2016) 5461–5470.
- [24] J. Yan, B. Zhang, Z. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 26618–26627.
- [25] M.R. Liebl, J. Senker, *Chem. Mater.* 25 (2013) 970–980.
- [26] S. Xiong, L. Li, L. Dong, J. Tang, G. Yu, C. Pan, *J. CO₂ Util.* 41 (2020) 101224.
- [27] H. Wang, Z. Zeng, P. Xu, L. Li, G. Zeng, R. Xiao, Z. Tang, D. Huang, L. Tang, C. Lai, D. Jiang, Y. Liu, H. Yi, L. Qin, S. Ye, X. Ren, W. Tang, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 488–516.
- [28] J. Liu, G. Han, D. Zhao, K. Lu, J. Gao, T.-S. Chung, *Sci. Adv.* 6 (2020) 1110.
- [29] T. Zhang, G. Xing, W. Chen, L. Chen, *Mater. Chem. Front.* 4 (2020) 332–353.
- [30] Y. Cheng, L. Zhai, Y. Ying, Y. Wang, G. Liu, J. Dong, D.Z.L. Ng, S.A. Khan, D. Zhao, *J. Mater. Chem.* 7 (2019) 4549–4560.
- [31] Z. Kang, Y. Peng, Y. Qian, D. Yuan, M.A. Addicoat, T. Heine, Z. Hu, L. Tee, Z. Guo, D. Zhao, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1277–1285.
- [32] Z. Wang, S. Zhang, Y. Chen, Z. Zhang, S. Ma, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 708–735.
- [33] D. Hao, J. Zhang, H. Lu, W. Leng, R. Ge, X. Dai, Y. Gao, *Chem. Commun.* 50 (2014) 1462–1464.
- [34] Y. Ying, D. Liu, J. Ma, M. Tong, W. Zhang, H. Huang, Q. Yang, C. Zhong, *J. Mater. Chem.* 4 (2016) 13444–13449.
- [35] S. Yuan, X. Li, J. Zhu, G. Zhang, P. Van Puyvelde, B. Van der Bruggen, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 2665–2681.
- [36] B. Ding, J. Yu, Electrospun nanofibers for energy and environmental applications, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [37] A.K. Mohammed, S. Usgaonkar, F. Kanheerampockil, S. Karak, A. Halder, M. Tharkar, M. Addicoat, T.G. Ajithkumar, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 8252–8261.
- [38] M. Breunig, M. Dörner, J. Senker, *J. Mater. Chem.* 9 (2021) 12797–12806.
- [39] J. Zhu, Y. Ding, S. Agarwal, A. Greiner, H. Zhang, H. Hou, *Nanoscale* 9 (2017) 18169–18174.
- [40] C. Klumpen, F. Radakovitsch, A. Jess, J. Senker, *Molecules* 22 (2017) 1343.
- [41] C. Xu, N. Hedin, *Mater. Today* 17 (2014) 397–403.
- [42] G. Li, Z. Wang, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 24428–24437.
- [43] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, Is the bet equation applicable to microporous adsorbents? *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2007) 49–56.
- [44] H.O.R. Landa, D. Flockerzi, A. Seidel-Morgenstern, *AIChE J.* 59 (2013) 1263–1277.
- [45] S. Lee, J.H. Lee, J. Kim, *Kor. J. Chem. Eng.* 35 (2018) 214–221.
- [46] M.H. Levitt, Symmetry-based pulse sequences in magic-angle spinning solid-state NMR, in: *Encycl. Magn. Reson.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2007.
- [47] R.L. Kaas, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 19 (1981) 2255–2267.
- [48] G. Li, Z. Wang, *Macromolecules* 46 (2013) 3058–3066.
- [49] D.M. D'Alessandro, B. Smit, J.R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 49 (2010) 6058–6082.
- [50] T.E. Rufford, S. Smart, G.C.Y. Watson, B.F. Graham, J. Boxall, J.C. Diniz da Costa, E.F. May, *J. Petrol. Sci. Eng.* 94 (2012) 123–154.
- [51] F. Falbo, A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, F. Tasselli, *Appl. Petrochemical Res.* 6 (2016) 439–450.

Supporting Information

For

Electrospun, non-woven fiber membranes of porous polyimides with high carbon dioxide uptakes and selectivities

Marion Breunig,^a Jian Zhu,^b Chenhui Ding,^b Renée Siegel,^a Seema Agarwal,^{*b} Jürgen Senker^{*a}

- a. University of Bayreuth, Inorganic Chemistry III and Northern Bavarian NMR Centre(NBNC), Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany. E-mail: juergen.senker@uni-bayreuth.de
- b. University of Bayreuth, Macromolecular Chemistry II and Bavarian Polymer Institute, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany. E-mail: agarwal@uni-bayreuth.de

Content

1	Chemicals.....	1
2	Synthesis and Characterization of Monomer.....	2
2.1	Synthesis of Monomers.....	2
2.1.1	Tetraphenylmethane.....	2
2.1.2	Tetrakis(4-nitrophenyl)methane.....	3
2.1.3	Tetrakis(4-aminophenyl)methane.....	3
2.2	NMR Spectra of Monomers.....	4
2.3	IR Spectra of Monomers.....	7
3	Synthesis of Polymers.....	8
3.1	Fiber mat.....	8
3.2	Bulk Polymer.....	9
3.2.1	PI-DP.....	9
3.2.2	PI-D.....	9
3.2.3	PI-CP.....	9
3.2.4	PI-C.....	10
3.3	Heating Procedure.....	10
4	NMR- and IR-Spectra.....	12
4.1	¹ H MAS NMR Spectra.....	12
4.2	¹³ C CP MAS NMR Spectra.....	12
4.3	¹⁵ N CP MAS NMR Spectra.....	13
4.4	IR Spectra.....	15
5	Elemental Analysis.....	16
6	TGA patterns.....	17
7	Powder X-ray diffraction.....	19
8	Physisorption.....	20
8.1	Argon isotherms.....	20

8.2	CO ₂ isotherms	22
8.3	CO ₂ , N ₂ , CH ₄ isotherms as function of temperature	24
8.4	Heats of adsorption	27
8.5	Selectivities	28
9	Optical appearance and stability of the polyimide membranes	31

1 Chemicals

Table S1. List of used chemicals, their purities and distributor.

Chemicals	Company	Purity
Acetic Acid	Sigma Aldrich	≥99.8 %
Acetic Anhydride	Sigma Aldrich	≥99 %
Amyl nitrite	Sigma Aldrich	96 %
Aniline	TCI Chemicals	≥98 %
Ethanol	Sigma Aldrich	≥99.8 %
Hydrazine monohydrate	Sigma Aldrich	98 %
Hydrochloric acid	Grüssing	37 %
Hypophosphorous acid	Sigma Aldrich	50 wt% in H ₂ O
Isoquinoline	Sigma Aldrich	97 %
<i>m</i> -Cresol	abcr	99 %
Methanol	VWR Chemicals	100 %
Methylene chloride	VWR Chemicals	99.8 %
Naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid	Sigma Aldrich	97 %
Nitric acid	Merck	100 %
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	Grüssing	99.5 %
Polyvinylpyrrolidone	Roth	purest
Raney®-Nickel	Sigma Aldrich	Slurry in H ₂ O
Sulfonic acid	Sigma Aldrich	97 %
Tetrahydrofuran	Bernd Kraft	99.5 %
Toluene	Sigma Aldrich	≥99.7 %
Triphenylmethyl chloride	Sigma Aldrich	97 %

2 Synthesis and Characterization of Monomer

2.1 Synthesis of Monomers

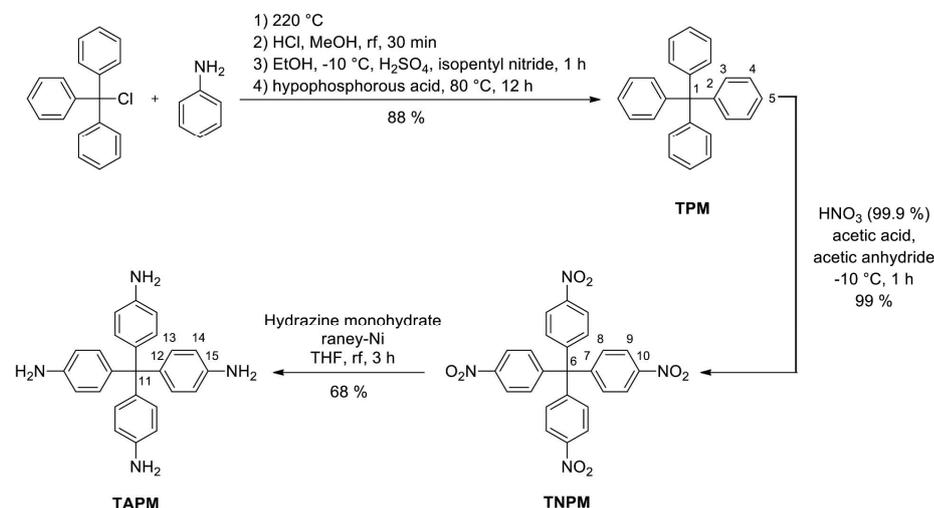


Fig. S1. Sketch of the three-step synthesis of the monomer tetrakis(4-aminophenyl)methane (TAPM).

All NMR- and IR-spectra are given in Fig. S2-S8.[1,2]

2.1.1 Tetraphenylmethane

A total amount of 5.00 g (17.93 mmol, 1 eq.) triphenylchloromethane was added to 4.42 mL (48.43 mmol, 2.7 eq.) aniline and stirred at 220 °C until the solution solidifies. The resulting solid was crushed and added to 20 mL of 2 M HCl and 20 mL of MeOH. After 30 min reflux the solid was filtrated and added to 200 mL of EtOH. The suspension was cooled to -10 °C and 5.4 mL (10.76 mmol, 0.6 eq.) of conc. H₂SO₄ and 3.62 mL (26.89 mmol, 1.5 eq.) of isopentyl nitrite was added dropwise and stirred at -10 °C for one hour. At room temperature 8.82 mL (0.20 mol, 11.1 eq.) of hypophosphorous acid (50 %) was added to the solution and stirred at 50 °C for 24 h. The resulting solid was filtered, washed with EtOH, DMF and H₂O and dried *in vacuo*.

Tetraphenylmethane was observed as light brown solid. Yield: 5.03 g (15.70 mmol, 88 %). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.14-7.16 (d, 8H, C₃-H), 7.19-7.22 (t, 4H, C₅-H), 7.29-7.32 (t, 8H, C₄-H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 64.94 (C-1), 126.46 (C-5), 128.21 (C-4), 130.96 (C-3), 146.86 (C-2) ppm. Anal. Found: C [94.83], H [7.30], N [0.15]. Calcd: C [93.71], H [6.29], N [0]. EI-MS [m/z] = 320. FT-IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3085, 3055, 3029, 3016, 1591, 1491, 1439.

2.1.2 Tetrakis(4-nitrophenyl)methane

To 24.5 mL HNO₃ (99.9 %) 4.50 mg (14.04 mmol, 1 eq.) tetraphenylmethane, 15.75 mL acetic acid and 7.56 mL acetic anhydride were added at -10 °C. After stirring the suspension for 1 h, 3.50 mL acetic acid were added and the solid was filtered. For purification, the product was recrystallized from DMF and dried *in vacuo*.

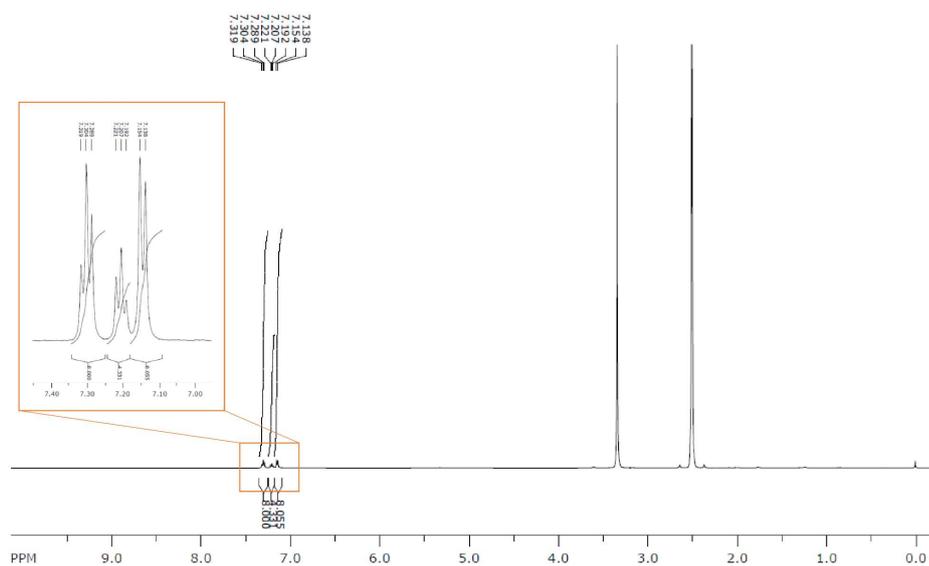
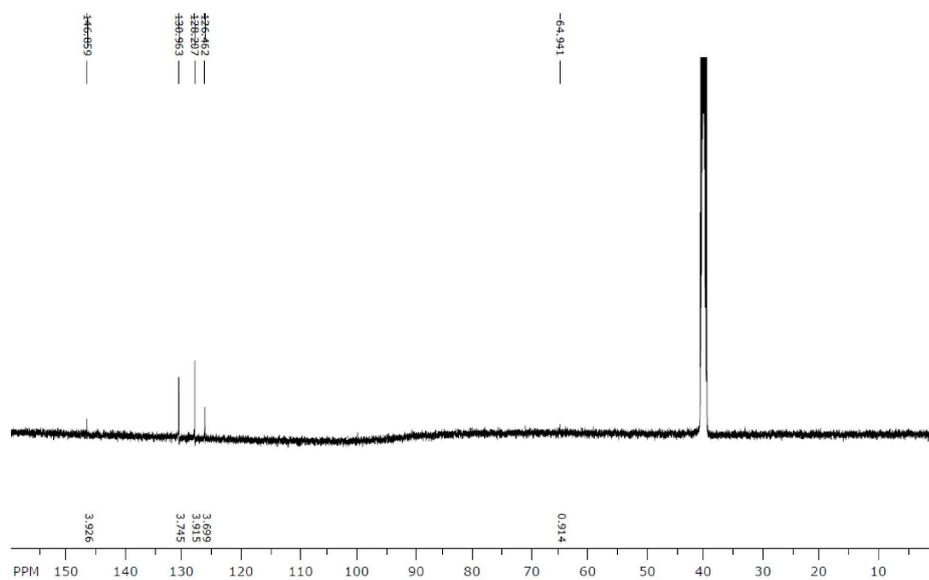
Tetrakis(4-nitrophenyl)methane was observed as yellow solid. Yield: 3.93 g (7.87 mmol, 56 %). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.60-7.62 (d, 8H, C₈-H), 8.23-8.25 (d, 8H, C₉-H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 65.76 (C-6), 124.31 (C-9), 131.97 (C-8), 146.57 (C-10), 151.54 (C-7) ppm. Anal. Found: C [59.89], H [3.55], N [10.45]. Calcd: C [60.00], H [3.22], N [11.20]. EI-MS [m/z] = 500. FT-IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3108, 3077, 1510, 1330, 837.

2.1.3 Tetrakis(4-aminophenyl)methane

Under argon atmosphere 2.5 g (5.00 mmol, 1 eq.) tetrakis(4-nitrophenyl)methane were solved in 50 mL THF. A catalytic amount of Raney-nickel and 3.20 mL (66.45 mmol, 13.3 eq.) hydrazine-monohydrate were added and the solution was stirred for 2 h at rt. The reaction was stirred under reflux for 24 h, filtered and washed with THF. The solvent was removed under vacuum resulting in a white solid. For further purification the product was washed with DCM and dried *in vacuo*.

Tetrakis(4-aminophenyl)methane was observed as white solid. Yield: 1.28 g (3.37 mmol, 68 %). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 4.85 (s, 8H, C₁₅-NH₂), 6.38-6.39 (d, 8H, C₁₄-H), 6.66-6.68 (d, 8H, C₁₃-H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 61.57 (C-11), 113.03 (C-14), 131.52 (C-13), 136.29 (C-12), 146.16 (C-15) ppm. Anal. Found: C [79.93], H [6.55], N [14.54]. Calcd: C [78.92], H [6.36], N [14.73]. EI-MS [m/z] = 380. FT-IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3165, 3062, 3025, 2994, 1610, 1273, 1172.

2.2 NMR Spectra of Monomers

Fig. S2. Liquid-state ^1H NMR spectra of TPM.Fig. S3. Liquid-state ^{13}C NMR spectra of TPM.

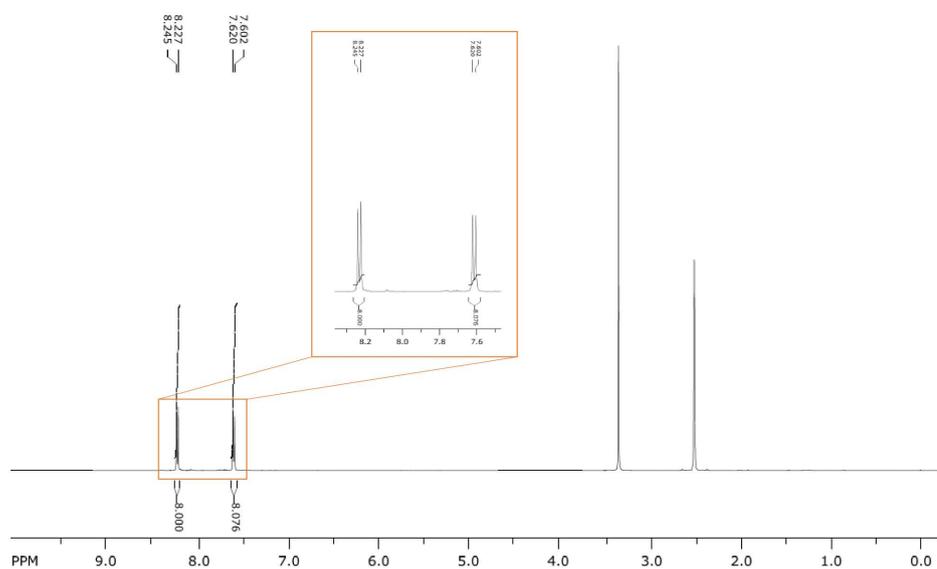


Fig. S4. Liquid-state ^1H NMR spectra of TNPM.

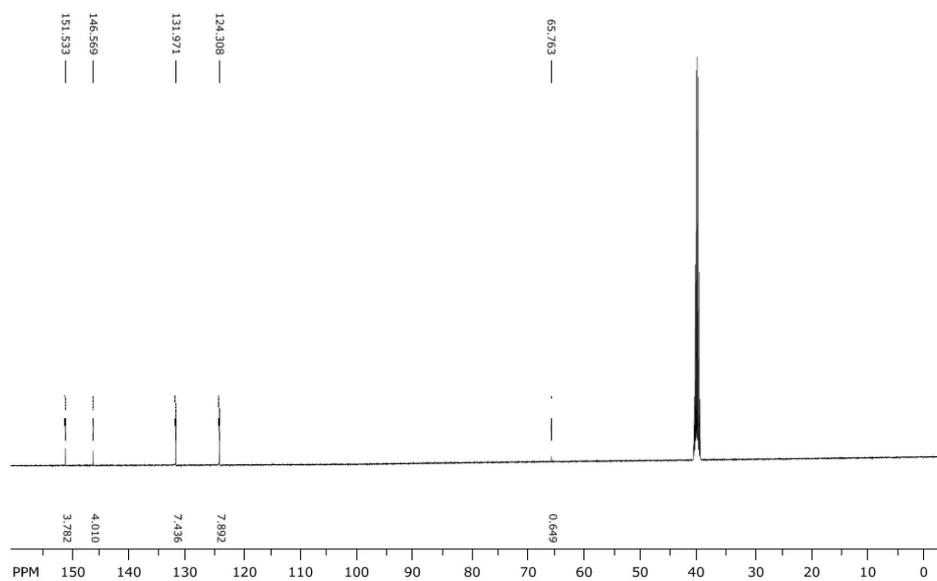
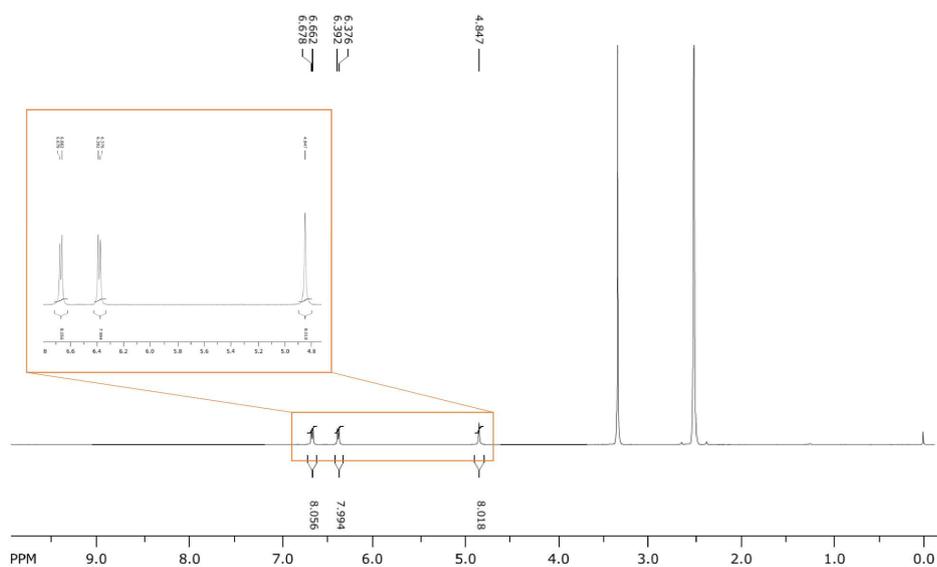
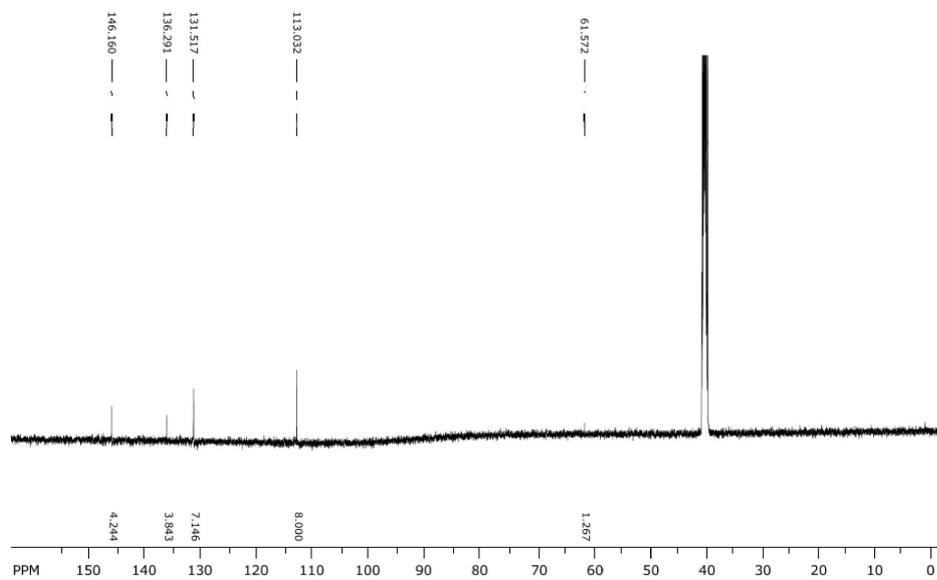


Fig. S5. Liquid-state ^{13}C NMR spectra of TNPM.

Fig. S6. Liquid-state ^1H NMR spectra of TAPM.Fig. S7. Liquid-state ^{13}C NMR spectra of TAPM.

2.3 IR Spectra of Monomers

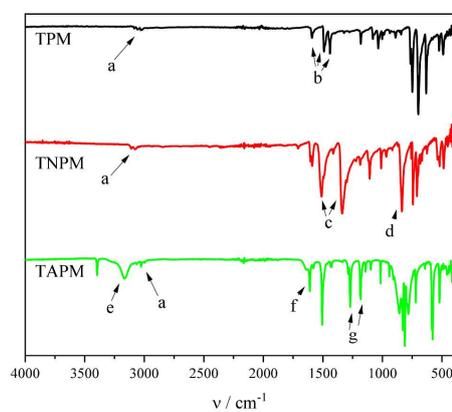


Fig. S8. FTIR spectra of the Monomers TPM (black), TNPM (red) and TAPM (green) measured at 450-4000 cm^{-1} . a: aromatic C-H stretching vibration, b: aromatic C=C stretching vibration, c: asymmetric ($\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$) and symmetric ($\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$) stretching vibration of aromatic $-\text{NO}_2$ group, d: aromatic $-\text{NO}_2$ deformation vibration, e: primary aromatic amine N-H stretching vibration, f: primary aromatic amine N-H deformation vibration, g: aromatic $=\text{C}-\text{N}$ stretching vibration.

3 Synthesis of Polymers

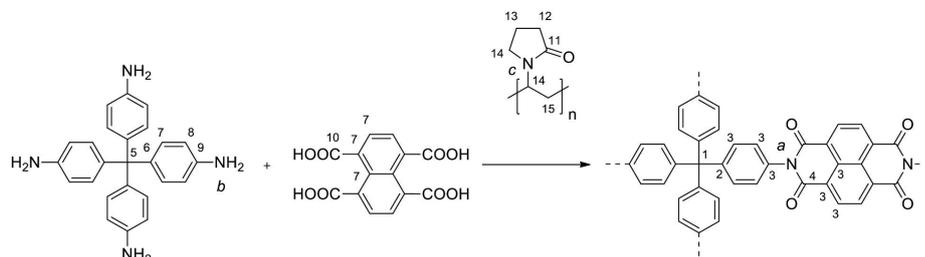


Fig. S.9. Sketch of the synthesis of all polymer series.

Table S2. Synthesis conditions of all polymers.

Name	Shape	PVP	Solvent	Name after heat treatment	
				350 °C	420 °C
PIM_pre	Fiber mat	30 wt%	DMF	PIM_350	PIM_420
PI-DP	Bulk	30 wt%	DMF		PI-DP_420
PI-D	Bulk	-	DMF		
PI-CP	Bulk	30 wt%	<i>m</i> -Cresol		PI-CP_420
PI-C	Bulk	-	<i>m</i> -Cresol		

3.1 Fiber mat

A solution of 0.11 g PVP in 0.45 mL DMF was added to 0.10 g TAPM (0.26 mmol, 1 eq.) and 0.16 g NTCA (0.53 mmol, 2 eq.) in 0.99 mL DMF and stirred for 2 h at room temperature. Further 0.30 mL DMF were added. A house-made electrospinning machine was used for the preparation of fiber mats. The applied voltage of 15 kV, a flow rate of 1.1 ml/h and the tip-to-collector distance of 20 cm was employed. The finally obtained PIM_pre was dried under vacuum at 40 °C for 6 h.

PIM_pre was observed as white fiber mat. ^{13}C NMR (CP-MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 176 (C-11), 169 (C-10), 146 (C-9), 134 (C-6), 130 (C-7), 120 (C-8), 64 (C-5), 43 (C-14), 32 (C-12), 19 (C-13, C-15). ^{15}N NMR (CP-MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -197 (-CO-N-CO-), -249 (-NH-CO-), -324 (-NH₂). Anal. Found: C [64.60], H [6.03], N [8.41]. Calcd: C [64.23], H [5.30], N [7.76]. FT-IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 1714, 1670, 1593, 1505, 1437, 1780, 1735.

3.2 Bulk Polymer

3.2.1 PI-DP

A solution of 0.25 g PVP in 1.01 mL DMF was added to 0.23 g TAPM (0.59 mmol, 1 eq.) and 0.36 g NTCA (1.18 mmol, 2 eq.) in 2.23 mL DMF and stirred for 2 h at room temperature. Further 0.68 mL DMF were added and the solution was stirred for 1 h at 150 °C and 2 h at 250 °C. The solid was filtered and washed with toluene, dichloromethane and methanol and a Soxhlet extraction with tetrahydrofuran was used. The resulting polymer was dried in *vacuo* at 120 °C

PI-DP was observed as brown solid. Yield: 0.46 g, after subtraction of PVP: 0.34 g (0.41 mmol, 69 %). ¹³C NMR (CP-MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 175 (C-11), 163 (C-4), 147 (C-2), 128 (C-3), 65 (C-1), 43 (C-14), 32 (C-12), 18 (C-13). ¹⁵N NMR (CP-MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -197 (-CO-N-CO-), -253 (-NH-CO-), -327 (-NH₂). Anal. Found: C [70.48], H [4.20], N [7.84]. Calcd: C [72.20], H [4.45], N [8.42]. FT-IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 1715, 1670, 1579, 1499, 1445, 1789, 1748.

3.2.2 PI-D

A solution of 0.10 g TAPM (0.26 mmol, 1 eq.) and 0.16 g NTCA (0.53 mmol, 2 eq.) in 1.78 mL DMF was stirred for 1 h at 150 °C and 2 h at 250 °C. The solid was filtered and washed with toluene, dichloromethane and methanol. For further purification a Soxhlet extraction with tetrahydrofuran was used and the resulting polymer was dried in *vacuo* at 120 °C

PI-D was observed as brown solid. Yield: 0.22 g (0.26 mmol, 98 %). ¹³C NMR (CP-MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 163 (C-4), 147 (C-2), 127 (C-3), 65 (C-1). ¹⁵N NMR (CP-MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -197 (-CO-N-CO-). Anal. Found: C [71.90], H [3.21], N [6.16]. Calcd: C [75.35], H [2.86], N [6.63]. FT-IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 1714, 1670, 1579, 1503, 1445, 1787, 1748.

3.2.3 PI-CP

A total amount of 0.23 mg TAPM (0.59 mmol, 1 eq.), 0.36 mg NTCA (1.18 mmol, 2 eq.) and 0.25 g PVP were added to 48 mL of *m*-cresol under argon atmosphere. The mixture was stirred for 24 h at 0 °C. Afterwards, a catalytic amount (≈ 1 mg) of isoquinoline was added and the mixture was again stirred for 24 h at room temperature. The polymerization reaction was carried out according to the following temperature protocol: 40 °C for 4 h, 60 °C for 4 h, 80 °C for 6 h, 100 °C for 6 h, 120 °C for 8 h, 140 °C for 8 h, 160 °C for 18 h, 190 °C for 24 h. After cooling down to room temperature, the resulting solid was filtered and washed with toluene,

dichloromethane, and methanol. Additional purification was achieved by extraction in a Soxhlet apparatus with tetrahydrofuran overnight. The product was dried in *vacuo* at 120 °C.

PI-CP was observed as black solid. Yield: 0.57 g, after subtraction of PVP: 0.32 g (0.38 mmol, 63 %). ¹³C NMR (CP-MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 176 (C-11), 163 (C-4), 147 (C-2), 128 (C-3), 65 (C-1), 43 (C-14), 31 (C-12), 19 (C-13). ¹⁵N NMR (CP-MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -197 (-CO-N-CO-), -253 (-NH-CO-). Anal. Found: C [70.43], H [4.24], N [6.92]. Calcd: C [72.20], H [4.45], N [8.42]. FT-IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 1717, 1671, 1578, 1497, 1443, 1790, 1747.

3.2.4 PI-C

A total amount of 0.10 mg of TAPM (0.26 mmol, 1 eq.) and 0.16 mg NTCA (0.53 mmol, 2 eq.) were added to 21 mL of *m*-cresol under argon atmosphere. The mixture was stirred for 24 h at 0 °C. Afterwards, a catalytic amount (≈ 1 mg) of isoquinoline was added and the mixture was again stirred for 24 h at room temperature. The polymerization reaction was carried out according to the following temperature protocol: 40 °C for 4 h, 60 °C for 4 h, 80 °C for 6 h, 100 °C for 6 h, 120 °C for 8 h, 140 °C for 8 h, 160 °C for 18 h, 190 °C for 24 h. After cooling down to room temperature, the resulting solid was filtered and washed with toluene, dichloromethane, and methanol. Additional purification was achieved by extraction in a Soxhlet apparatus with tetrahydrofuran overnight. The product was dried in *vacuo* at 120 °C.

PI-C was observed as brown solid. Yield: 0.22 g (0.25 mmol, 96 %). ¹³C NMR (CP-MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 163 (C-4), 147 (C-2), 127 (C-3), 65 (C-1). ¹⁵N NMR (CP-MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -197 (-CO-N-CO-). Anal. Found: C [71.66], H [3.13], N [5.31]. Calcd: C [75.35], H [2.86], N [6.63]. FT-IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 1715, 1671, 1578, 1501, 1445, 1790, 1751.

3.3 Heating Procedure

For all polymers and fibers with PVP as an addition the following heating procedure was carried out to obtain a self-standing material of polyimide. The samples were heated to 350 °C (PIM_350) or 420 °C (PIM_420, PI-DP_420, PI-CP_420) for 1 h under argon.

PIM_350 was observed as yellow fiber mat. ¹³C NMR (CP-MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 176 (C-11), 163 (C-4), 147 (C-2), 129 (C-3), 65 (C-1), 43 (C-14), 32 (C-12), 18 (C-13). ¹⁵N NMR (CP-MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -197 (-CO-N-CO-), -251 (-NH-CO-). Anal. Found: C [67.42], H [3.82], N [7.51]. Calcd: C [72.20], H [4.45], N [7.76]. FT-IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 1741, 1670, 1593, 1505, 1437, 1780, 1735.

PIM_420 was observed as brown fiber mat. ¹³C NMR (CP-MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 163 (C-4), 146 (C-2), 129 (C-3), 65 (C-1). ¹⁵N NMR (CP-MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -196

S 10

(-CO-*N*-CO-). Anal. Found: C [67.33], H [3.41], N [7.01]. Calcd: C [75.35], H [2.86], N [6.63]. FT-IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 1717, 1673, 1583, 1505, 1447.

PI-DP_420 was observed as black solid. ¹³C NMR (CP-MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 147 (C-2), 164 (C-4), 128 (C-3), 64 (C-1). ¹⁵N NMR (CP-MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -197 (-CO-*N*-CO-). Anal. Found: C [71.15], H [3.98], N [6.87]. Calcd: C [75.35], H [2.86], N [6.63]. FT-IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 1710, 1666, 1578, 1501, 1445.

PI-CP_420 was observed as black solid. ¹³C NMR (CP-MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 163 (C-4), 146 (C-2), 127 (C-3), 65 (C-1). ¹⁵N NMR (CP-MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -196 (-CO-*N*-CO-). Anal. Found: C [75.54], H [3.41], N [6.47]. Calcd: C [75.35], H [2.86], N [6.63]. FT-IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 1710, 1666, 1575, 1499, 1448.

4 NMR- and IR-Spectra

4.1 ^1H MAS NMR Spectra

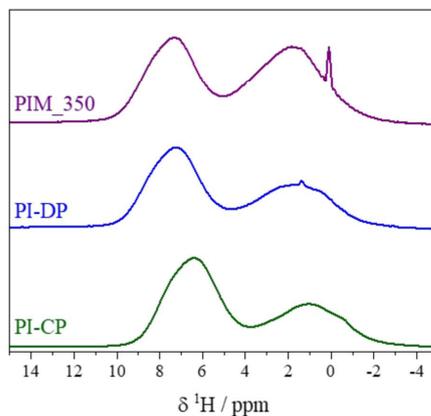


Fig. S10. ^1H MAS NMR spectra for PIM_350, PI-DP and PI-CP.

4.2 ^{13}C CP MAS NMR Spectra

Table S3. Assignment of ^{13}C NMR shifts (All values are given in ppm).

Polymer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
PIM_pre	-	-	-	-	64	134	130	120	146	169	176	32	19	43	19
PIM_350	65	147	129	163	-	-	-	-	-	-	176	32	18	43	-
PIM_420	65	146	129	163	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PI-DP	65	147	128	163	-	-	-	-	-	-	175	32	18	43	-
PI-DP_420	64	147	128	164	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PI-D	65	147	127	163	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PI-CP	65	147	128	163	-	-	-	-	-	-	176	31	19	43	-
PI-CP_420	65	146	127	163	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PI-C	65	147	128	163	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

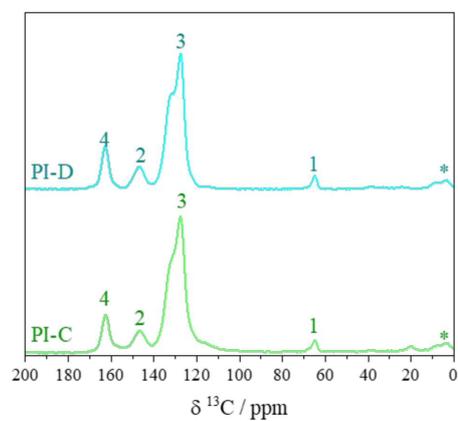


Fig. S11. ^{13}C CP MAS NMR spectra for PI-D and PI-C. The asterisks mark spinning side bands.

4.3 ^{15}N CP MAS NMR Spectra

Table S4. Assignment of ^{15}N NMR shifts (All values are given in ppm).

Polymer	a	b	c
PIM_pre	-197	-324	-249
PIM_350	-197	-	-251
PIM_420	-196	-	-
PI-DP	-197	-327	-253
PI-DP_420	-197	-	-
PI-D	-197	-	-
PI-CP	-197	-	-253
PI-CP_420	-196	-	-
PI-C	-197	-	-

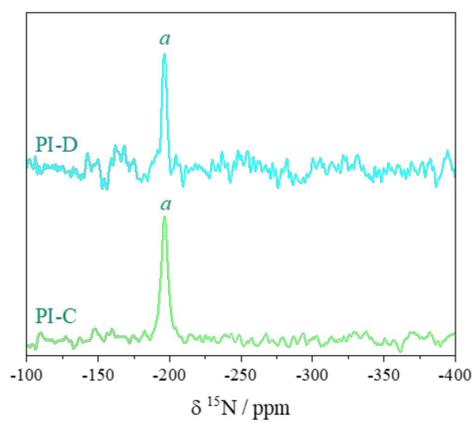


Fig. S12. ^{15}N CP MAS NMR spectra for PI-D and PI-C.

4.4 IR Spectra

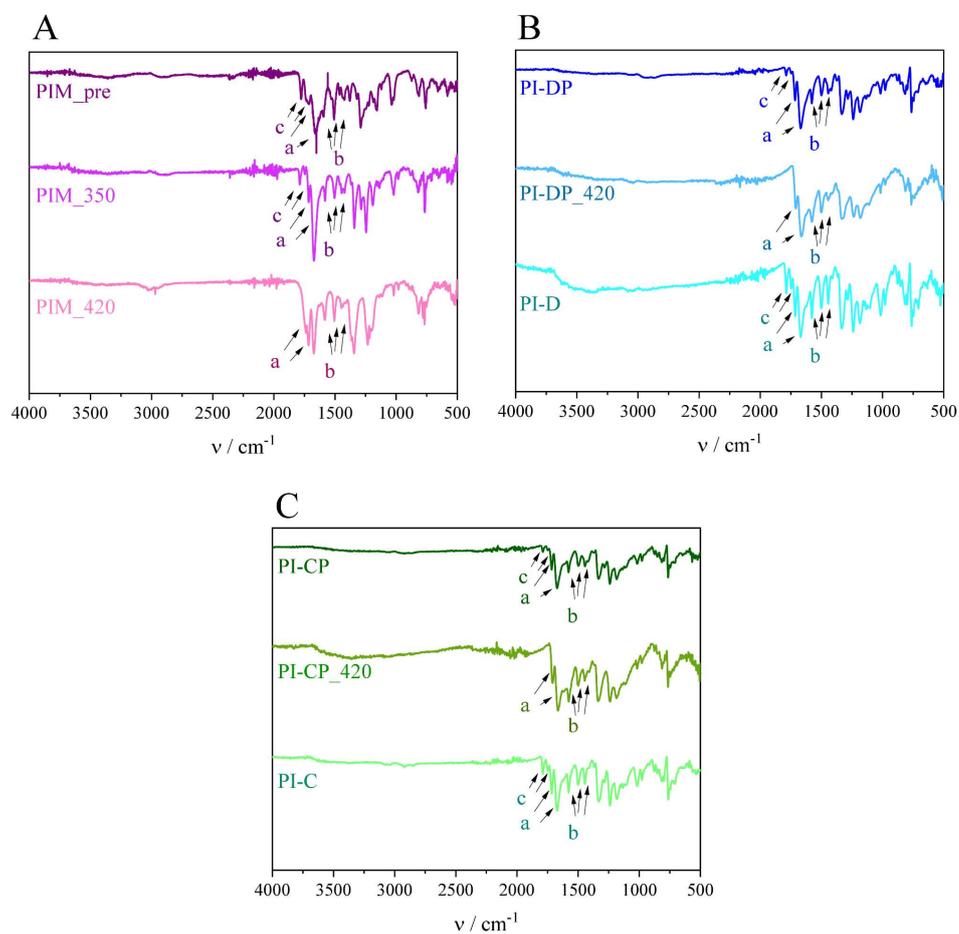


Fig. S13. FTIR spectra of the PIM (A), the PI-D (B) and the PI-C (C) series (450-4000 cm^{-1}). a: imide six- and five-membered ring, b: aromatic C=C stretching vibration, c: C=O stretching vibration for saturated six membered ring acid anhydrides.

Table S5. Assignment of IR signals (All values are given in cm^{-1}). a: imide six- and five-membered ring, b: aromatic C=C stretching vibration, c: C=O stretching vibration for saturated six membered ring acid anhydrides.

Polymer	a		b			c	
PIM_pre	1714	1670	1593	1505	1437	1780	1735
PIM_350	1715	1672	1582	1505	1447	1789	1748
PIM_420	1717	1673	1583	1505	1447	-	-
PI-DP	1715	1670	1579	1499	1445	1789	1748
PI-DP_420	1710	1666	1578	1501	1445	-	-
PI-D	1714	1670	1579	1503	1445	1787	1748
PI-CP	1717	1671	1578	1497	1443	1790	1747
PI-CP_420	1710	1666	1575	1499	1448	-	-
PI-C	1715	1671	1578	1501	1445	1790	1751

5 Elemental Analysis

Table S6. Experimental data, theoretical data and the calculated deviation of CHN analysis. Red marks high deviations. PIM_pre was calculated with 27 wt% TAPM, 43 wt% NTCA and 30 wt% PVP. PIM_350, PI-DP and PI-CP are calculated with a ratio of 30/70 (PVP/PI).

Polymer	Exp.			Theo.			Deviation		
	C / %	H / %	N / %	C / %	H / %	N / %	C / %	H / %	N / %
PIM_pre	64.60	6.03	8.41	64.23	5.30	7.76	0.07	0.73	0.65
PIM_350	67.42	3.82	7.51	72.20	4.45	8.42	4.78	0.63	0.91
PIM_420	67.33	3.41	7.01	75.35	2.86	6.63	8.02	0.55	0.38
PI-DP	70.48	4.20	7.84	72.20	4.45	8.42	1.72	0.25	0.58
PI-DP_420	71.15	3.98	6.87	75.35	2.86	6.63	4.20	1.12	0.24
PI-D	71.90	3.21	6.16	75.35	2.86	6.63	3.45	0.35	0.47
PI-CP	70.43	4.24	6.92	72.20	4.45	8.42	1.77	0.21	1.50
PI-CP_420	75.54	3.41	6.47	75.35	2.86	6.63	0.19	0.55	0.16
PI-C	71.66	3.13	5.31	75.35	2.86	6.63	3.69	0.27	1.32

6 TGA patterns

Table S7. Temperature at which 5 wt% mass loss occurs detected from TGA for all polymers.

Polymer	T _{-5wt%} / °C
PIM_pre	250
PIM_350	390
PIM_420	471
PI-DP	346
PI-DP_420	531
PI-D	445
PI-CP	413
PI-CP_420	524
PI-C	483

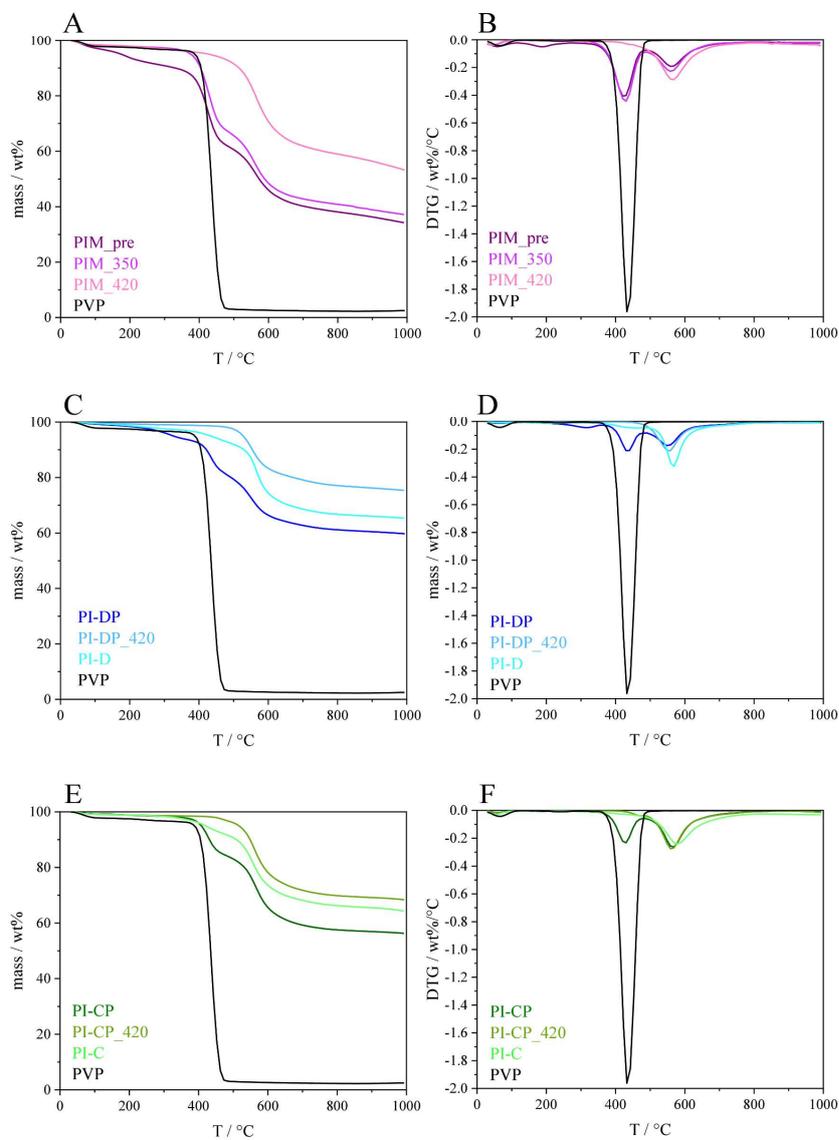


Fig. S14. Thermogravimetric analysis of the PIM_pre (A), PI-D (C) and PI-C (E) series (30-1000 °C, 10 K/min, under N₂). Derivation of the thermogravimetric analysis according to temperature of the corresponding series (B, D, F) (30-1000 °C, 10 K/min, under N₂).

7 Powder X-ray diffraction

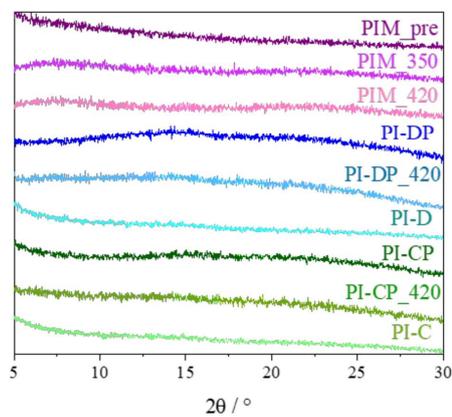


Fig. S15. Powder x-ray diffraction pattern of all materials (5-30 $^\circ 2\theta$, Cu- K_α).

8 Physisorption

8.1 Argon isotherms

Table S 8: pore volumes determined from argon isotherms and calculated by QSDFT (slit pores, equilibrium mode) method. A full representation of the pore size distributions and cumulative pore volumes is given in Fig. S16.

Polymer	$V_{\text{pore,tot}} / \text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{pore,mic}} / \text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{pore,mic}} / V_{\text{pore,tot}}$
PIM_pre	-	-	-
PIM_350	-	-	-
PIM_420	0.121	0.121	1
PI-DP	-	-	-
PI-DP_420	-	-	-
PI-D	0.370	0.356	0.96
PI-CP	-	-	-
PI-CP_420	-	-	-
PI-C	0.295	0.285	0.97

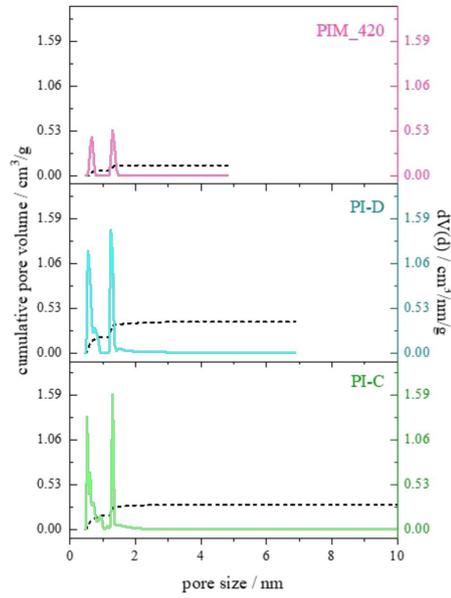


Fig. S16. Pore size distributions of PIM_420, PI-D and PI-C calculated by QSDFT kernel (equilibrium mode) for slit pores in carbon based materials.

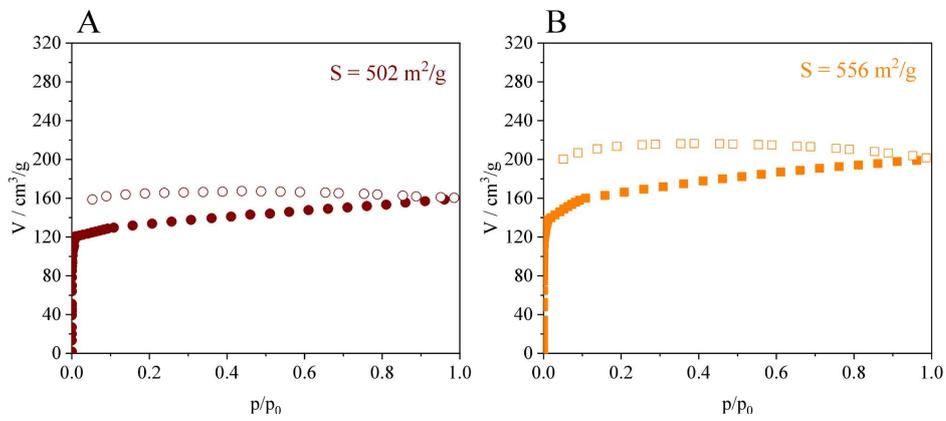


Fig. S17. Argon isotherms of PI-D_420 (A) and PI-C_420 (B) measured at 87 K. Full symbols characterize adsorption isotherms, hollow symbols the corresponding desorption curve

8.2 CO₂ isotherms

Table S9. Pore volume determined from CO₂ Isotherms and calculated by NLDFIT method. A full representation of the pore size distributions and cumulative pore volumes is given in Fig. S18.

Polymer	V _{pore} / cm ³ /g
PIM_pre	0.072
PIM_350	0.102
PIM_420	0.220
PI-DP	0.154
PI-DP_420	0.120
PI-D	0.249
PI-CP	0.123
PI-CP_420	0.179
PI-C	0.220

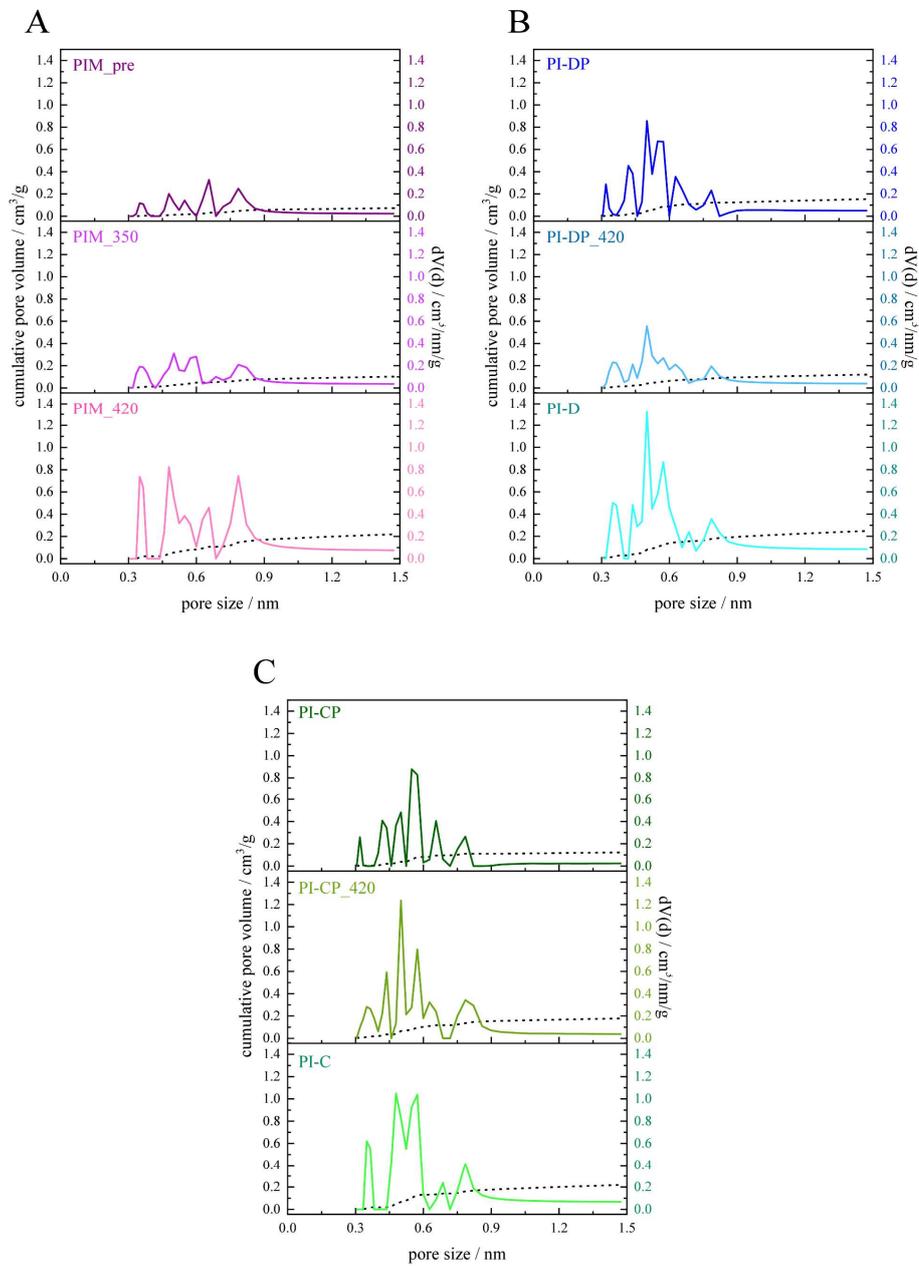


Fig. S18. Pore size distributions of the PIM (A), the PI-D (B) and the PI-C (C) series calculated by NLDFT kernel for slit pores in carbon-based materials.

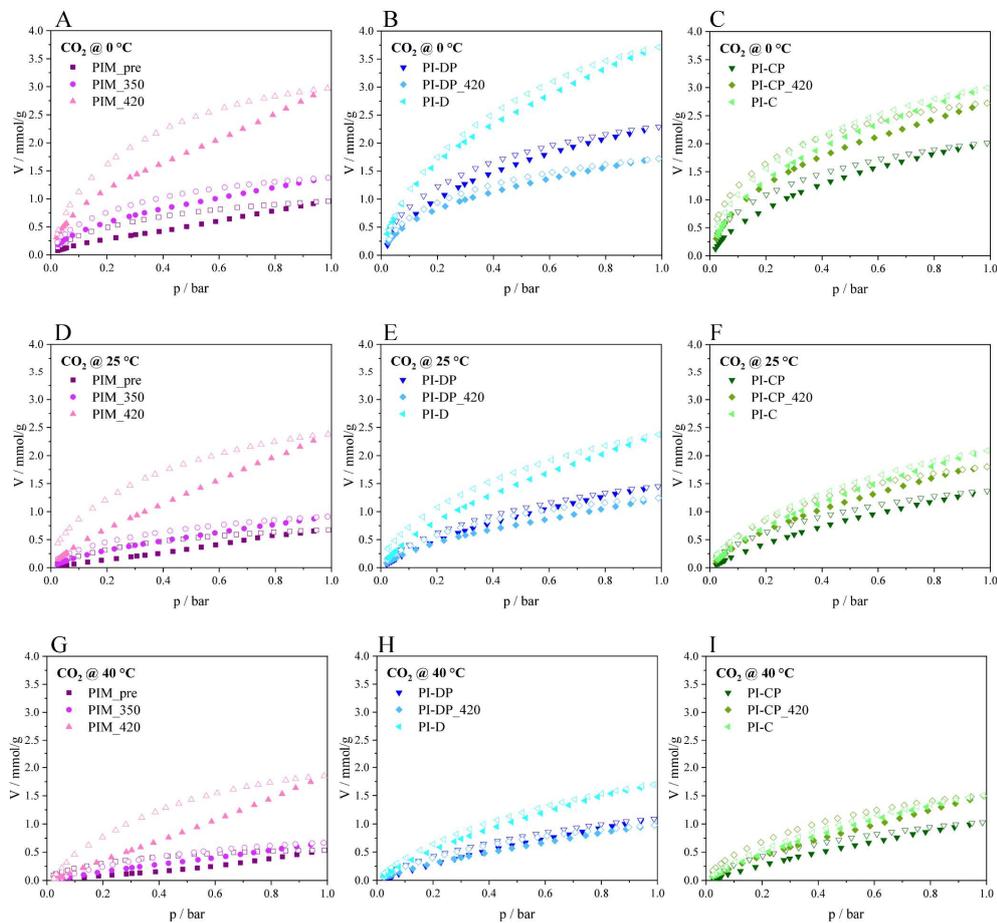
8.3 CO₂, N₂, CH₄ isotherms as function of temperature

Fig. S19. CO₂ isotherms measured at 0 °C (A-C), 25 °C (D-F) and 40 °C (G-I) and 1 bar for the PIM (A, D, G), the PI-D (B, E, H) and the PI-C series (C, F, I).

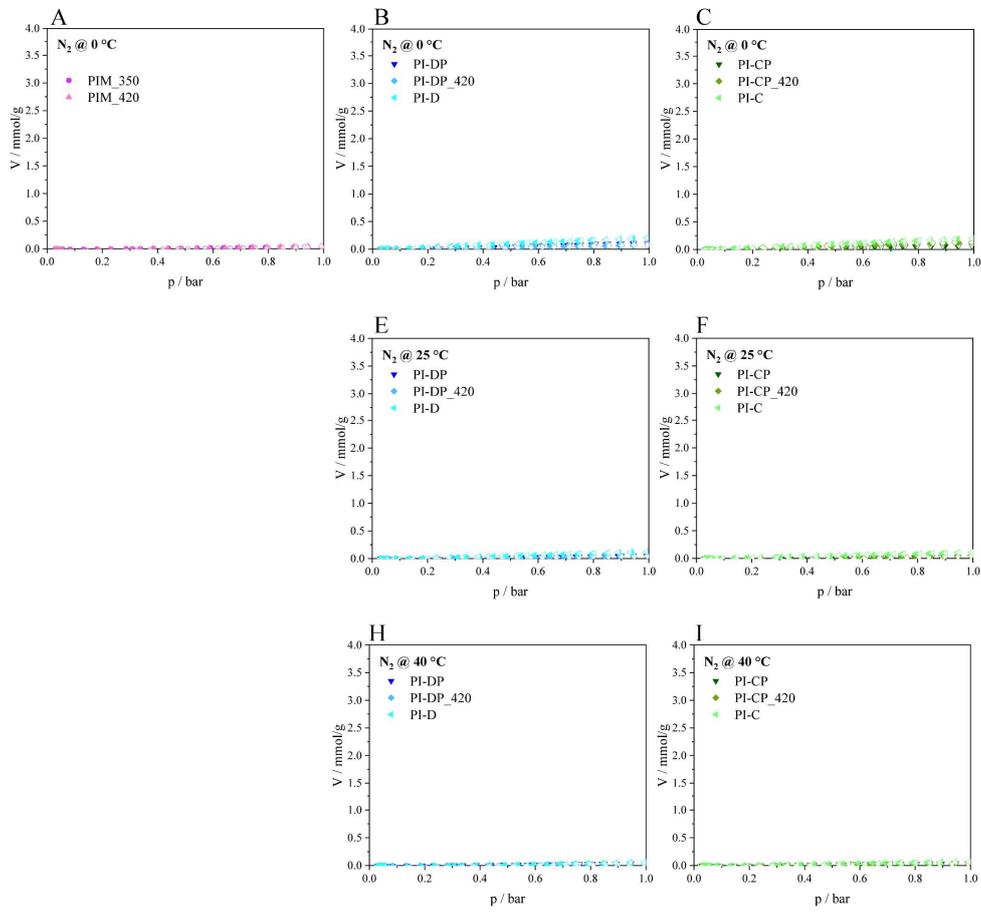


Fig. S20. N₂ isotherms measured at 0 °C (A-C), 25 °C (D-F) and 40 °C (G-I) and 1 bar for the PIM (A, D, G), the PI-D (B, E, H) and the PI-C series (C, F, I).

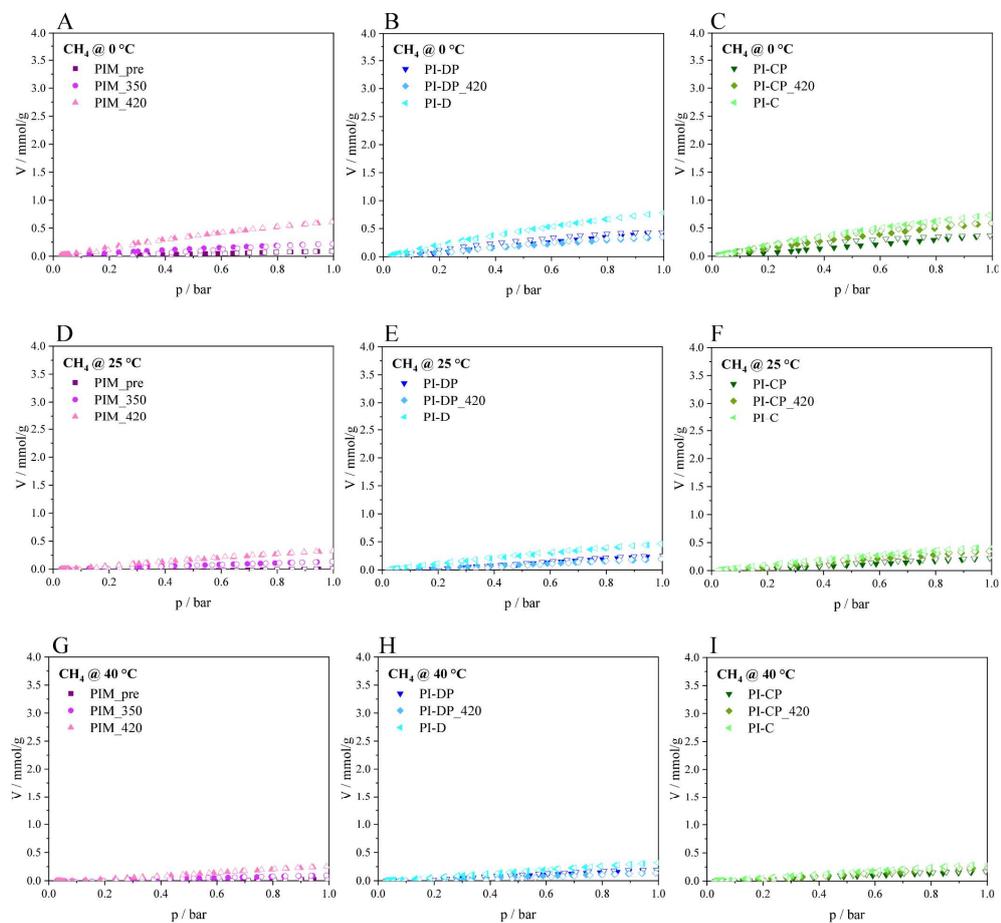


Fig. S21. CH₄ isotherms measured at 0 °C (A-C), 25 °C (D-F) and 40 °C (G-I) and 1 bar for the PIM (A, D, G), the PI-D (B, E, H) and the PI-C series (C, F, I).

Table S10. Uptakes taken from individual isotherms. The values were determined at $p = 1$ bar.

	CO ₂ / mmol/g			N ₂ / mmol/g			CH ₄ / mmol/g		
	0 °C	25 °C	40 °C	0 °C	25 °C	40 °C	0 °C	25 °C	40 °C
PIM_pre	1	0.7	0.5	-	-	-	0.1	0.0	0.0
PIM_350	1.4	0.9	0.7	0.0	-	-	0.2	0.1	0.1
PIM_420	3.0	2.4	1.9	0.1	-	-	0.6	0.3	0.3
PI-DP	2.3	1.5	1.1	0.1	0.1	0.0	0.4	0.3	0.2
PI-DP_420	1.7	1.2	1.0	0.1	0.1	0.0	0.4	0.2	0.1
PI-D	3.5	2.4	1.7	0.2	0.1	0.1	0.8	0.5	0.3
PI-CP	2.0	1.4	1.0	0.1	0.0	0.0	0.4	0.2	0.2
PI-CP_420	2.7	1.8	1.5	0.1	0.0	0.0	0.6	0.4	0.2
PI-C	3.2	2.1	1.5	0.2	0.1	0.1	0.7	0.4	0.3

8.4 Heats of adsorption

Table S 11: Isosteric heats of adsorption for CO₂ and CH₄ calculated from adsorption isotherms at 273, 298, and 313 K.

Polymer	Q _{CO₂} / kJ/mol	Q _{CH₄} / kJ/mol
PIM_420	37.4	32.6
PI-DP_420	31.6	26.6
PI-D	32.9	23.4
PI-CP_420	31.9	25.4
PI-C	29.0	23.2

8.5 Selectivities

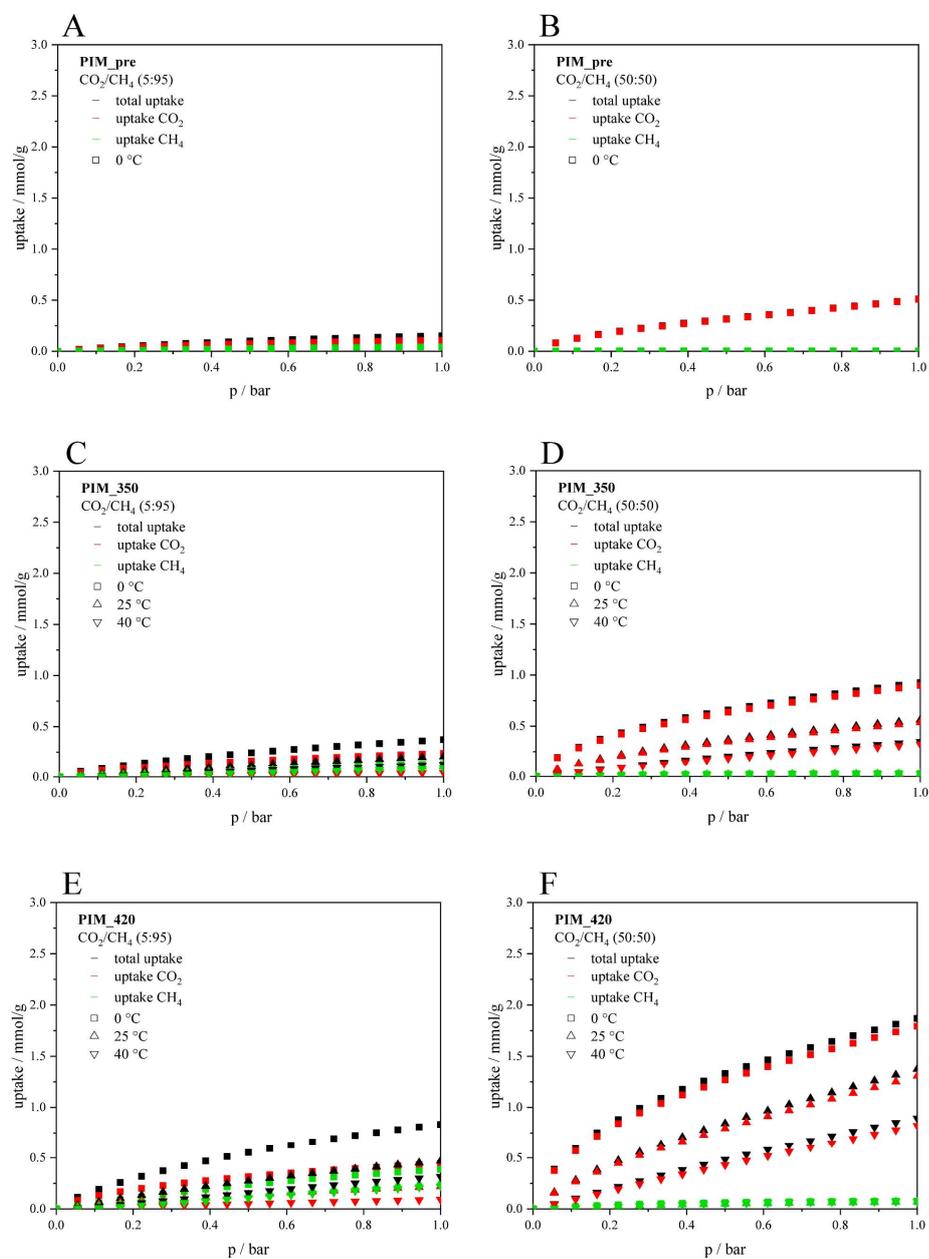


Fig. S22. Isotherms calculated by IAST for gas mixtures of 5:95 CO₂/CH₄ (left) and 50:50 CO₂/CH₄ (right) for the PIM series. Black indicates the total uptake, red the uptake of CO₂ and green the uptake of CH₄ in the mixture at 0 °C (square symbol), 25 °C (triangle with apex up) and 40 °C (triangle with apex down).

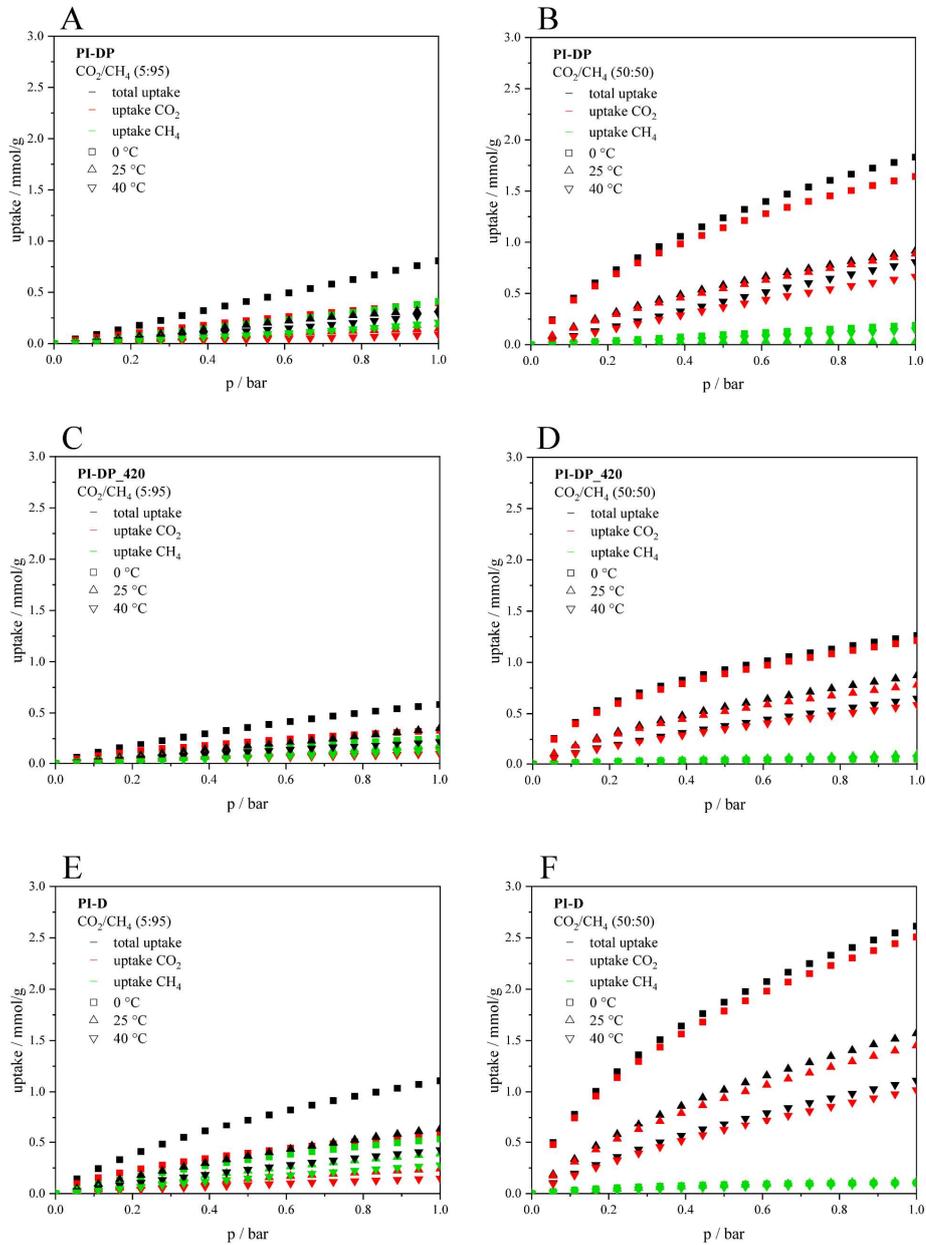


Fig. S23. Isotherms calculated by IAST for gas mixtures of 5:95 CO₂/CH₄ (left) and 50:50 CO₂/CH₄ (right) for the PI-D series. Black indicates the total uptake, red the uptake of CO₂ and green the uptake of CH₄ in the mixture at 0 °C (square symbol), 25 °C (triangle with apex up) and 40 °C (triangle with apex down).

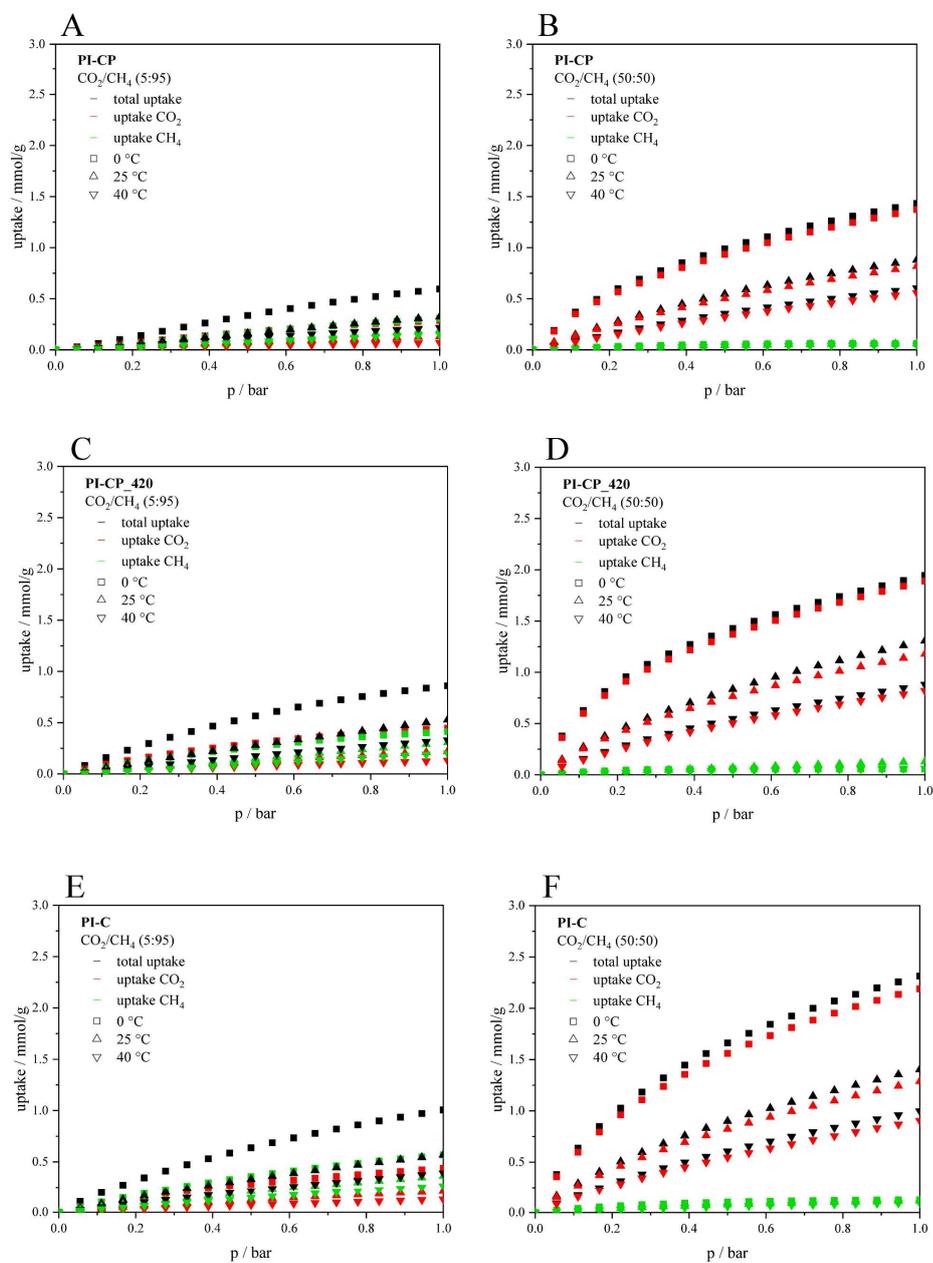


Fig. S24. Isotherms calculated by IAST for gas mixtures of 5:95 CO₂/CH₄ (left) and 50:50 CO₂/CH₄ (right) for the PI-C series. Black indicates the total uptake, red the uptake of CO₂ and green the uptake of CH₄ in the mixture at 0 °C (square symbol), 25 °C (triangle with apex up) and 40 °C (triangle with apex down).

9 Optical appearance and stability of the polyimide membranes



Fig. S25. Pure polyimide membranes (PIM_420), after heat treatment to remove the auxiliary polymer PVP, exposed to different bending states. They include folding, twisting and curling and indicate good flexibility and mechanical stability of the membranes.

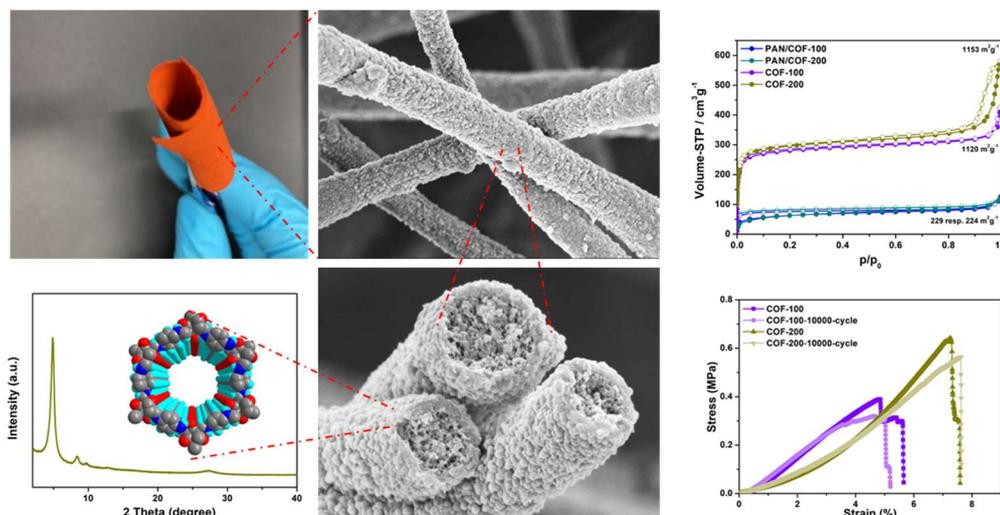
10 References

- [1] C. Klumpen, M. Breunig, T. Homburg, N. Stock, J. Senker, *Chem. Mater.* 28 (2016) 5461–5470.
- [2] N. Popp, T. Homburg, N. Stock, J. Senker, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 18492–18504.

6.3 Flexible, mechanically strong, porous self-standing microfiber network membranes of covalent organic frameworks

Chenhui Ding,¹ Marion Breunig,² Jana Timm,³ Roland Marschall,³ Jürgen Senker,^{2*} Seema Agarwal,^{1*}

Publiziert in: *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 2106507



¹ C. Ding, Prof. S. Agarwal, Macromolecular Chemistry and Bavarian Polymer Institute, University of Bayreuth, Universitätsstrasse 30, 95440 Bayreuth, Germany, E-mail: agarwal@uni-bayreuth.de

² M. Breunig, Prof. J. Senker, Department of Chemistry, Inorganic Chemistry III, University of Bayreuth, Universitätsstrasse 30, 95440 Bayreuth, Germany, E-mail: juergen.senker@uni-bayreuth.de

³ J. Timm, Prof. R. Marschall, Department of Chemistry, Physical Chemistry III, University of Bayreuth, Universitätsstrasse 30, 95440 Bayreuth, Germany

Diese Publikation wurde in Kooperation der Lehrstühle Anorganische Chemie III, Makromolekulare Chemie II und Physikalische Chemie III der Universität Bayreuth erarbeitet. Das Konzept von Prof. Dr. Jürgen Senker, Prof. Dr. Seema Agarwal, Chenhui Ding und mir entwickelt. Die Synthesen wurden von Chenhui Ding durchgeführt. Festkörper NMR-Spektren wurden von Beate Bojer durchgeführt und vollständig von mir interpretiert. Physisorptionsanalysen mit Argon und Stickstoff wurden von mir und Dr. Jana Timm durchgeführt und zusammen interpretiert. IR-Spektren, Röntgendiffraktogramme, REM Aufnahmen, Zugfestigkeitsmessungen und thermogravimetrische Analysen wurden von

Chenhui Ding durchgeführt und interpretiert. Die Publikation wurde zusammen von Chenhui Ding, Dr. Jana Timm und mir verfasst und von Prof. Dr. Seema Agarwal, Prof. Dr. Roland Marschall und Prof. Dr. Jürgen Senker korrigiert und überarbeitet.

Flexible, Mechanically Stable, Porous Self-Standing Microfiber Network Membranes of Covalent Organic Frameworks: Preparation Method and Characterization

Chenhui Ding, Marion Breunig, Jana Timm, Roland Marschall, Jürgen Senker,*
and Seema Agarwal*

Covalent organic frameworks (COFs) show advantageous characteristics, such as an ordered pore structure and a large surface area for gas storage and separation, energy storage, catalysis, and molecular separation. However, COFs usually exist as difficult-to-process powders, and preparing continuous, robust, flexible, foldable, and rollable COF membranes is still a challenge. Herein, such COF membranes with fiber morphology for the first time prepared via a newly introduced template-assisted framework process are reported. This method uses electrospun porous polymer membranes as a sacrificial large dimension template for making self-standing COF membranes. The porous COF fiber membranes, besides having high crystallinity, also show a large surface area (1153 m² g⁻¹), good mechanical stability, excellent thermal stability, and flexibility. This study opens up the possibility of preparation of large dimension COF membranes and their derivatives in a simple way and hence shows promise in technical applications in separation, catalysis, and energy in the future.

bonds in the form of a 2D or 3D structure.^[1] Their controllable crystalline structure, high chemical and thermal stability, and permanent porosity with high specific surface areas have made them promising for a wide range of applications in fields, including gas storage,^[2] separation,^[3] catalysis,^[4] water purification,^[5] molecular separations,^[6] energy storage,^[7] and light-emitting diodes.^[8] Despite several advantages and suitability for various application areas, the actual use is limited due to their nonprocessability originating from the cross-linked insoluble and infusible structure.^[9] To solve this problem, researchers have adopted various methods to obtain COFs with different morphologies, including hollow tubes,^[10] core-shell structures,^[11] membranes,^[12] and foams.^[13]

Recently, some research efforts were invested in preparing COF membranes

which can be categorized into four types. The first is to grow the COF composite membranes directly on the supporting carrier in situ, but this requires a supporting carrier, and there is a problem of adhesion.^[14] The second method is to obtain COF nanosheets by mechanical grinding or chemical treatment, but the weak interaction force between COF nanosheets usually leads to poor mechanical properties of the assembled COF films.^[15] The third method is to prepare COF membranes through liquid-liquid interface polymerization, but the COF membranes have poor mechanical properties and low crystallinity.^[16] The fourth method is to obtain the COF membranes by baking the organic linking agent with the corresponding aldehydes, but the thickness of the COF membranes is several hundred microns.^[9] Therefore, there is an urgent need for new preparation methods for self-standing COF membranes with large dimensions, excellent crystallinity, and mechanical properties. Without large dimension processable self-standing flexible COF membranes, their applications are limited.

We set this as our goal and report the preparation of porous, crystalline COF membranes of large dimensions and mechanical stability in a new three-step easy to perform synthesis, which we refer to in the following as template-assisted framework (TAF) process. The method utilizes electrospun porous polymer membranes as a sacrificial large dimension template. Electrospinning is the simplest and most effective method to prepare continuous polymer nanofibers and the corresponding porous membranes of large dimensions, large specific

1. Introduction

Covalent organic frameworks (COFs) are crystalline porous macromolecular networks linked through strong covalent

C. Ding, S. Agarwal
Macromolecular Chemistry and Bavarian Polymer Institute
University of Bayreuth
Universitätsstrasse 30, 95440 Bayreuth, Germany
E-mail: agarwal@uni-bayreuth.de

M. Breunig, J. Senker
Department of Chemistry
Inorganic Chemistry III and Northern Bavarian NMR Centre (NBNC)
University of Bayreuth
Universitätsstrasse 30, 95440 Bayreuth, Germany
E-mail: juergen.senker@uni-bayreuth.de

J. Timm, R. Marschall
Department of Chemistry
Physical Chemistry III
University of Bayreuth
Universitätsstrasse 30, 95440 Bayreuth, Germany

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/adfm.202106507>.

© 2021 The Authors. Advanced Functional Materials published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.1002/adfm.202106507

surface areas, large porosity, and high flexibility.^[17] The polymer membranes, electrospun with the help of a template polymer, support the in situ growth of the COF. The subsequent removal of the template polymer leaves behind self-standing crystalline COF membranes with high surface area ($1153 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), good mechanical stability (tensile strength of 0.64 MPa and excellent bending stability), and flexibility (the mechanical properties remain unchanged after 10 000 bending tests).

2. Results and Discussions

The TAF process used for the preparation of self-standing porous COF membranes is shown in **Figure 1**.

In the first step of the TAF process, one of the COF reactants, the diamine (p-phenylenediamine (Pa)), was immobilized on an electrospun polyacrylonitrile (PAN) fibrous membrane in different amounts by electrospinning of a solution of PAN and Pa. The resulting PAN/Pa fiber membranes with different loadings of Pa (100% and 200% to the amount of PAN) are called PAN/Pa-100 and PAN/Pa-200, respectively. To explore the in situ growth of the COF within the fibers and the resulting morphology, we performed scanning electron microscope (SEM) characterization (**Figure 2**). **Figure 2a–c** shows the SEM images of PAN, PAN/Pa-100, and PAN/Pa-200 fibrous membranes. The pure PAN fibers have a smooth surface, while the PAN/Pa-100 and PAN/Pa-200 show a rough surface and are covered with a layer of Pa. Pa is expected to mix with PAN in the bulk of the fibers and to deposit on the surface.

Moreover, as the content of Pa in PAN/Pa fibers increases, the fiber diameter increases significantly. The average diameter of the PAN fibers, PAN/Pa-100 fibers, and PAN/Pa-200 fibers are 348 ± 84 , 1312 ± 103 , and 1699 ± 147 nm, respectively. This shows that Pa was successfully doped into PAN fibers. In the second step, the COF was grown in situ on PAN fiber membranes by reaction of immobilized Pa with the 1,3,5-triformylphloroglucinol (Tp) (catalyst: acetic acid, temperature: $120 \text{ }^\circ\text{C}$, time: 1 day). The corresponding COFs generated on PAN/Pa-100 and PAN/Pa-200 are called PAN/COF-100 and

PAN/COF-200, respectively. For comparison, the conventional synthesis of COF by mixing Tp and Pa led to spherical particles (**Figure 2d**). **Figure 2e,e',f,f'** shows the surface and cross-section morphologies of PAN/COF-100 and PAN/COF-200 fibers. It can be found that with the reaction of Pa and Tp, TpPa COF nanoparticles grow uniformly on the surface of the PAN fibers. Moreover, the cross-section morphology of PAN/COF fibers shows that TpPa COF nanoparticles also grow in the bulk of the fibers. This shows that during the reaction process, Tp not only reacts with Pa on the fiber surface but also penetrates into the bulk of the fiber and reacts with Pa to generate TpPa COF nanoparticles.

In the third step, the removal of the template polymer PAN from the membranes by solvent extraction provided the self-standing porous TpPa COF membranes, COF-100 and COF-200, respectively. **Figure 2g,g',h,h'** shows the surface and cross-section morphology of COF-100 and COF-200 fibers. Compared with PAN/COF fibers, the surface of the porous COF fibers is basically unchanged, and the fiber morphology remains intact. By observing the cross-sectional morphology, it can be found that the porous COF fibers possess porous core-shell-type structures with varied densities of COF particles in the shell and core. This is because, during the in situ growth of TpPa COFs, the surface of the PAN fiber provides enough Pa and enough growth space to form a dense shell composed of TpPa COF nanoparticles. In the bulk of PAN fiber, TpPa COF nanoparticles are wrapped by PAN during the growth process, which leads to a lack of sufficient growth space. Therefore, after the PAN is removed, leaving a porous core is formed by the accumulation of TpPa COF nanoparticles. In addition, the core-shell structure of porous COF fibers ensures that it has good mechanical stability and high specific surface area, as described in the later section. The optical photographs of membranes are shown in **Figure 2** (bottom).

The Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra of the samples are shown in **Figures S1 and S2** in the Supporting Information. The characteristic stretching bands at $3100\text{--}3300$, 2242 , 1574 , and 1236 cm^{-1} are attributed to the N–H group of Pa, the C \equiv N group of the PAN, C=C, and C–N of the TpPa

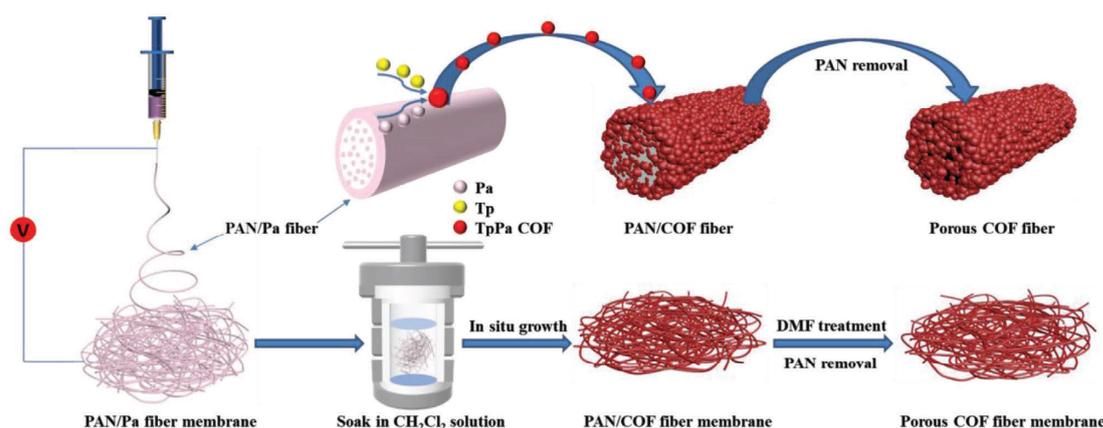


Figure 1. The three-step preparation process of porous COF membranes. PAN = polyacrylonitrile, Pa = p-phenylenediamine, Tp = 1,3,5-triformylphloroglucinol.

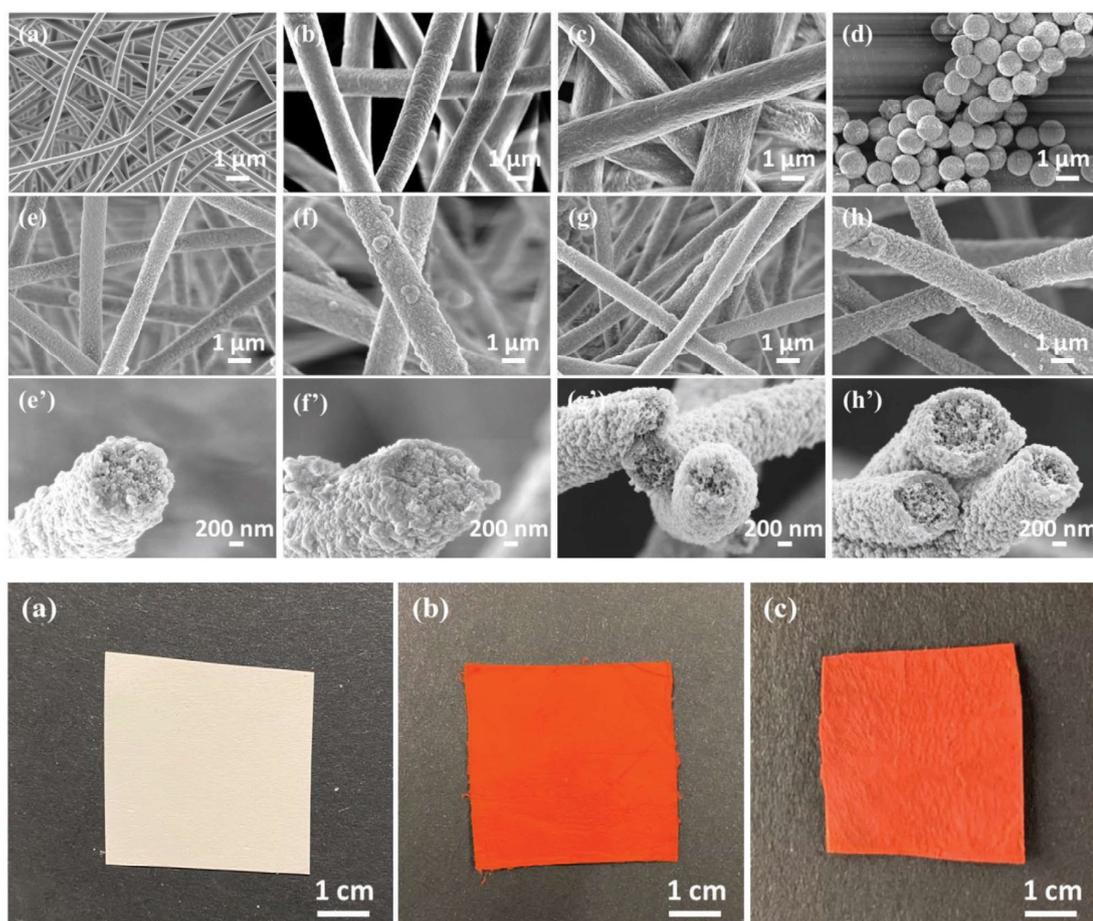


Figure 2. Top: SEM images of a) PAN, b) PAN/Pa-100, c) PAN/Pa-200, d) TpPa COF powder, e) PAN/COF-100, f) PAN/COF-200, g) COF-100, and h) COF-200 with e', f', g', h') their cross-section, respectively. Bottom: Photographs of a) PAN/Pa-100, b) PAN/COF-100, and c) COF-100.

COF, respectively.^[18] In fact, after 1 day of synthesis at 120 °C, the color of PAN/Pa fiber membranes changed from lavender to red. This means that TpPa COF has grown on PAN fibers. It can be found from Figure S1 in the Supporting Information that the characteristic stretching band at 3100–3300 cm^{-1} (N–H) has disappeared, and the characteristic stretching band at 1574 cm^{-1} (C=C) and 1236 cm^{-1} (C–N) is displayed on COF formation. In addition, through the *N,N*-dimethylformamide (DMF) post-treatment for the removal of PAN, the FT-IR spectra of the porous COF fiber membranes and the TpPa COF powders are basically the same. This shows that PAN was effectively removed without changing the chemical structure of TpPa COF, and the porous COF fiber membranes were successfully obtained. The FT-IR spectrum of COF-200 series and Tp are shown in Figure S2 in the Supporting Information.

The ^{13}C (Figure 3a and Figure S3, Supporting Information), as well as ^{15}N (Figure 3b) cross polarized magic angle spinning (CP MAS) NMR spectra, demonstrate for the PAN/Pa-100

fiber mat to be composed of a mixture of PAN and Pa. This is particularly obvious by the characteristic ^{15}N NMR peaks at –127 ppm for the nitrile unit of PAN and at –328 ppm for the amino groups of Pa, as well as by the ^{13}C NMR shifts at around 30 ppm for the aliphatic PAN backbone and at 139 ppm for the aromatic CH groups of Pa. After the reaction of PAN/Pa-100 with Tp, the characteristic peaks for Pa disappear, and resonances typical for COF-100 were observed. Pronounced shifts at –241 ppm (^{15}N) and 106, 146, and 184 ppm (^{13}C) for the keto-enamine groups arise. The absence of peaks characteristic for amino functions confirms very high cross-linking degrees (>95 %) and thus the success of the polycondensation of the two monomers to COF-100. The remaining PAN peaks demonstrate that PAN/COF-100 represents a composite membrane of PAN and COF-100. PAN could subsequently be removed by Soxhlet extraction, as evident by the disappearance of PAN peaks at –126 ppm (^{15}N) and at 30 and 121 ppm (^{13}C). For the second synthesis series (higher Pa content) similar behavior

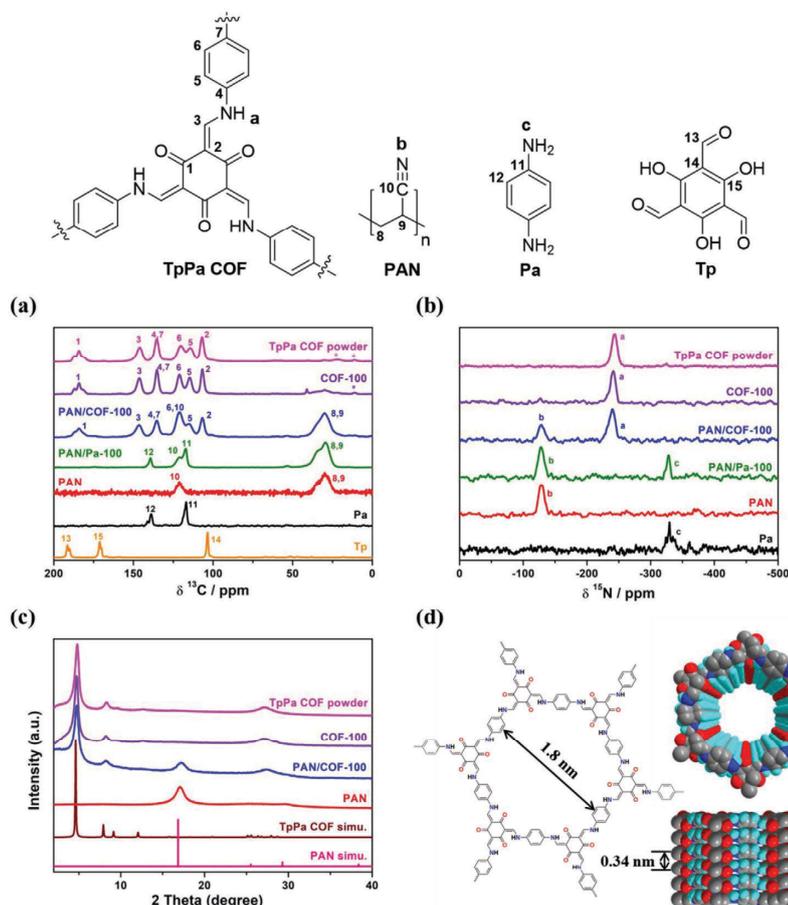


Figure 3. a) ^{13}C and b) ^{15}N CP MAS NMR spectra of the COF-100 series. The asterisks mark spinning sidebands. PXRD patterns of TpPa COF powder (magenta), COF-100 (violet), PAN/COF-100 (blue), and PAN (red). c) The simulated PXRD patterns of TpPa COF (wine) and PAN (pink) are also shown. d) The structure and space-filled model of TpPa COF.

was observed. The data of the COF-200 series are shown in Figure S3 in the Supporting Information.

The X-ray diffraction (XRD) patterns of TpPa COF powder, PAN, PAN/COF, and porous COF fiber membranes are shown in Figure 3c and Figure S4 in the Supporting Information. They show the typical reflexes for the hexagonal metric of TpPa COF^[19] at $2\theta = 4.8^\circ$ (100), 8.5° (210), and 26.9° (001), while the reflex at $2\theta = 17.2^\circ$ is attributed to PAN. According to Bragg's Law, the d spacings of the (100) and (001) reflexes are 1.8 and 0.33 nm, respectively. This is basically consistent with the pore size and eclipse stacking between the layers of TpPa COF reported in the literature.^[19] The XRD data also confirmed that the PAN/COF and porous COF fiber membranes were successfully obtained in this work with a crystallinity comparable to the one of the TpPa COF bulk material.

N_2 and Ar physisorption isotherms were conducted to examine the surface areas, the pore size distributions, and the cumulative pore volumes of TpPa COF powders and material

from different steps of the TAF process (PAN/COF and porous COF fiber membranes). As 2D COFs are sensitive to swelling when exposed in particular to N_2 ,^[20] the pore size distribution and specific surface area of TpPa COF powder were determined using an Ar physisorption isotherm at 87 K (Figure S5, Supporting Information). The isotherm is typical for a microporous material.^[21] The surface area amounts to $463 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, the pore size distribution exhibits a maximum at 1.6 nm, and the maximum cumulative pore volume results in $0.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, which is in good agreement with the observation from the PXRD patterns and values reported for the traditional solvent synthesis method.^[20] Further gas physisorption measurements of the series PAN/COF and COF fiber membranes were conducted with N_2 at 77 K. Interestingly, only the PAN/COF samples show a slight swelling behavior (adsorption branch and desorption branch not closing at low p/p_0), which derives from the high amount of nonrigid, polymeric material. The absence of swelling for COF-100 and COF-200 indicates that the COF

fiber membranes production creates improved stability against swelling and an additional stiffness compared to the TpPa COF powders. The nitrogen physisorption isotherm of COF-100 is again typical for a microporous material, while the isotherm of COF-200 shows an additional increase at high relative pressures (p/p_0), resulting from voids between the single fibers of COF-200, which might be explained with the larger fiber diameter of COF-200 compared to COF-100.^[21] The pore size distribution of the PAN/COF and COF fiber membranes exhibit maxima between 1.7 and 1.8 nm (Figure 4b), matching the pore sizes of the TpPa COF and the ones determined from the XRD data. An additional micropore diameter of 1.4 nm could be observed for the COF-200 sample. The cumulative pore volumes of COF-100 and COF-200 are more than doubled compared to TpPa COF powder and almost quadrupled compared to PAN/COF. This is because PAN wraps the TpPa COF nanoparticles in the bulk of the PAN fiber, and only the nanoparticles on the fiber's surface are exposed. After PAN removal, the pores are accessible, resulting in a strongly increased pore volume and surface area. The specific surface areas of PAN/COF-100 and PAN/COF-200 are comparable to each other with 229 and 224 m² g⁻¹, respectively, and are much lower than TpPa COF powders. However,

the surface areas of porous COF-100 and porous COF-200 fiber self-standing membranes are much higher and exceed 1120 and 1153 m² g⁻¹, respectively, even the one obtained for the TpPa COF powders. The removal of PAN by solvent extraction creates a hierarchically porous material with a macroporosity (Figure 2) that renders all COF nanoparticles accessible (including in the bulk). Additionally, the TpPa COF particles from the bulk syntheses are larger by one to two orders of magnitude (Figure 2), which makes the latter particles prone to pore blocking. This, in turn, reduces the accessible pore space leading to smaller surface areas for TpPa COF powder compared to COF-100 and COF-200. In particular, the hierarchical build-up of the COF fibers obtained by the TAF process is advantageous for potential applications.

Excellent thermal stability is conducive to expanding the application of TpPa COF. Figure S6 in the Supporting Information shows the thermogravimetric analysis curves of TpPa COF powders, PAN, PAN/COF, and porous COF fiber membranes in a nitrogen atmosphere. $T_{5\%}$ (the temperature at which 5% mass loss takes place) and a residual mass at 800 °C were used to evaluate the thermal stability of the samples, as shown in Table S3 in the Supporting Information. It can be observed that all the samples have good thermal stability, and there is basically no loss before 300 °C. This indicates that PAN/COF and porous COF fiber membranes have potential applications in the high-temperature field. In addition, the residual masses of PAN/COF and porous COF fiber membranes at 800 °C are both greater than 45%, making their carbon derivatives broad application prospects.

Tensile test and cycle test analyze the mechanical properties and flexibility of materials. By changing the content of Pa in the PAN fiber, the mechanical properties of PAN/COF and porous COF fiber membranes were studied, as shown in Figure 5, and the corresponding results are shown in Table S4 in the Supporting Information. The PAN/COF fiber membranes show good mechanical properties, but as the content of Pa increases, the mechanical properties of PAN/COF fiber membranes decrease. This may be due to the fact that more TpPa COF nanoparticles have grown inside the fiber, resulting in more structural defects. In addition, after DMF post-treatment, the PAN is completely removed, and the fibers in COF membranes (COF-100 and COF-200 had thickness around 53 and 59 μm, respectively (Table S4, Supporting Information)) are only composed of TpPa COF nanoparticles. The porous COF-200 fibers may contain more nanoparticles, which results in dense porous COF-200 fiber membranes having better mechanical properties than porous COF-100 fiber membranes. At the same time, the dense TpPa COF nanoparticles shell on the surface of the porous COF fibers ensures its mechanical stability. Few other literature references show the mechanical characteristics of different COF membranes. The membrane prepared in this work shows better mechanical stability than the COF membrane prepared by interfacial polymerization using 1,3,5-triformylbenzene and 2,5-diethoxyterephthalohydrazide as the starting materials (tensile stress 0.26 MPa).^[22] Although mechanical stability of COF membrane in the present work is sufficient for use in several applications, like separation and catalysis, it can be tuned to different values by use of fillers, modified multifunctional polymers as building blocks, etc. The highest tensile strength of

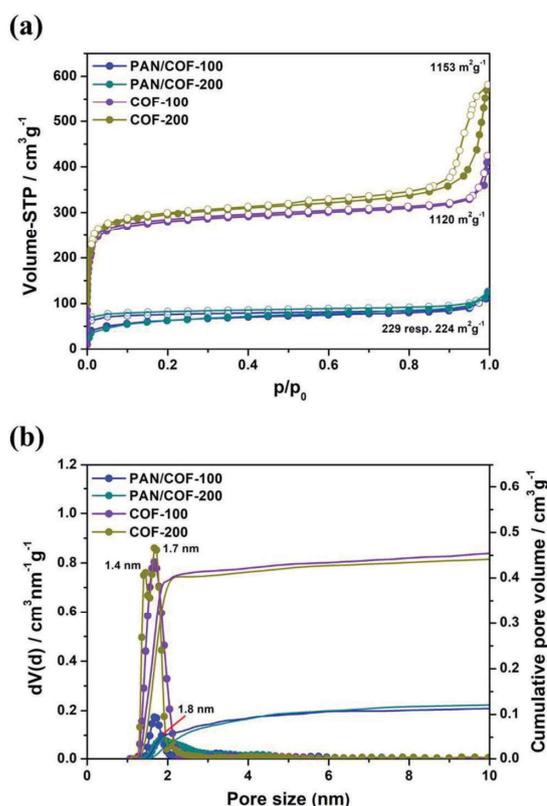


Figure 4. a) N₂ adsorption–desorption isotherms of PAN/COF-100, PAN/COF-200, COF-100, and COF-200, b) their pore size distribution, and cumulative pore volume obtained using the quenched solid density functional theory method.

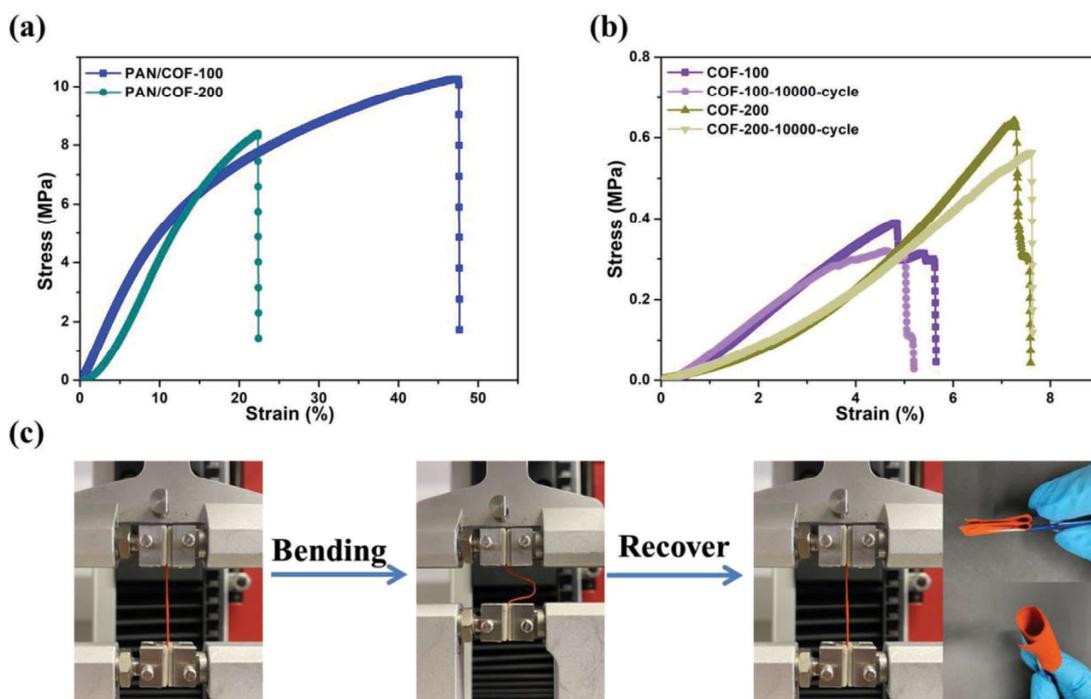


Figure 5. a) Typical stress–strain curves of PAN/COF-100, PAN/COF-200 and b) COF-100, COF-200, and porous COF fiber membranes after 10 000 cycles of bending. c) Bending and recovery processes for the COF, and the test at different bending states.

91.2 ± 6 MPa is reported for sulfonic acid-functionalized COF membranes prepared by self-assembling COF nanosheets.^[23]

To characterize the flexibility of the porous COF fiber membranes, we performed a 10 000 cycle bending test with a compression of 50% and showed the flexibility of the porous COF fiber membranes under different bending states (folding and curling), as shown in Figure 5c. Also, the tensile test showed that the mechanical properties of the porous COF fiber membranes remained basically unchanged, as shown in Figure 5b. Additionally, the sample that underwent a bending cycle did not show any cracks as seen by SEM images, confirming the excellent flexibility and bending stability of porous COF fiber membranes (Figure S7, Supporting Information).

3. Conclusions

The TAF preparation method is successfully established, exemplary for the synthesis of a flexible porous COF membranes with a high specific surface area. The resulting COF membranes were produced in large dimensions, good crystallinity, and excellent hierarchical porosity. In addition, porous COF fiber membranes also show good mechanical stability and outstanding flexibility. After 10 000 cycle bending tests, its mechanical properties are unchanged. The present procedure could be used in the future for making COFs with other organic linkages. The only condition for transferring the current approach

to other COFs is that one of the monomers (starting component) needs to be preloaded on the template polymer fiber. The versatility of the electrospinning procedure allows for preloading during fiber formation by mixing different components either in the form of molecular solution or dispersions in a simple way, making the present procedure very promising.

At the same time, the porous COF fiber membranes also has excellent thermal stability. Therefore, the porous COF fiber membranes and their derivatives have great application prospects in the fields of separation, catalysis, and energy. It is worth mentioning that here prepared membranes are different from the conventional barrier membranes. Our membranes show a hierarchical porosity providing very little resistance for gas mixtures to pass through. Their use within pressure swing or temperature swing adsorption will be beneficial. The macropores allow for an easy gas flow and small pressure drops, at the same time, the ultramicroporosity ensures a good gas uptake and separation. Compared to the often used particle fillings with their problems of compacting, the here prepared membranes can be rolled and thus easily packed into the columns.

4. Experimental Section

Materials: PAN (Mw = 80 000, Carl Roth), Pa, and Tp were purchased from Sigma-Aldrich. DMF (99.9%), dichloromethane (CH₂Cl₂, 99.9%),

and acetic acid (AcOH, 99.7%) were purchased from Fisher Chemical. All chemicals can be used directly without further purification.

Preparation of the Porous COF Fiber Membranes: The porous COF fiber membranes were prepared in three steps. The preparation process is shown in Figure 1. In the first step, PAN/Pa fiber membranes were prepared by electrospinning. 1.5 g of PAN and a certain amount of Pa (1.5 and 3.0 g, respectively) were dissolved in 8.5 g of DMF and stirred for 3 h to form a uniformly dispersed PAN/Pa electrospinning solution. The working voltage, the tip-to-collector distance, and the flow rate were set at 15 kV, 25 cm, and 0.8 mL h⁻¹, respectively. The PAN/Pa fiber membranes with different loading ratios of Pa (100% and 200%) were prepared, which were called PAN/Pa-100 and PAN/Pa-200, respectively. All the prepared PAN/Pa fiber membranes were vacuum dried at room temperature for 12 h. In the second step, PAN/COF fiber membranes were prepared by in situ growth. Take PAN/Pa-200 as an example. The PAN/Pa-200 fiber membrane (100 mg) was added to a dichloromethane (43.2 g) solution containing Tp (86.4 mg) and acetic acid (0.86 g) and reacted at 120 °C for 1 day to obtain red PAN/COF fiber membranes. Then it was washed three times with dichloromethane and acetone, and dried under vacuum at 60 °C for 12 h. The prepared membranes were named PAN/COF-100 and PAN/COF-200, respectively. In the third step, the PAN/COF fiber membranes were washed at 160 °C for 1 day using a Soxhlet extractor and DMF to completely remove PAN and obtain porous COF fiber membranes and dried under vacuum at 60 °C for 12 h. The prepared membranes were named COF-100 and COF-200, respectively. And, the thickness of the porous COF fiber membranes can be easily changed by using electrospun template polymer membranes of different thicknesses, which in turn is controlled by the time of electrospinning keeping all other spinning parameters the same. In addition, PAN fiber membranes and TpPa COF powders were prepared through similar steps for other characterization and testing.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

Research data are not shared.

Keywords

covalent organic frameworks, electrospinning, porosity

Received: July 6, 2021

Revised: August 16, 2021

Published online:

- [1] a) A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166; b) N. Huang, P. Wang, D. Jiang, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16068; c) C. S. Diercks, O. M. Yaghi, *Science* **2017**, *355*, eaal1585; d) M. S. Lohse, T. Bein, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705553.

- [2] Y. Zeng, R. Zou, Y. Zhao, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2855.
 [3] a) H. Fan, A. Mundstock, A. Feldhoff, A. Knebel, J. Gu, H. Meng, J. R. Caro, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10094; b) S. Yuan, X. Li, J. Zhu, G. Zhang, P. Van Puyvelde, B. Van der Bruggen, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2665.
 [4] a) S. He, B. Yin, H. Niu, Y. Cai, *Appl. Catal. B* **2018**, *239*, 147; b) H. Xu, J. Gao, D. Jiang, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 905.
 [5] a) H. Yang, L. Yang, H. Wang, Z. Xu, Y. Zhao, Y. Luo, N. Nasir, Y. Song, H. Wu, F. Pan, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2101; b) K. Dey, S. Kunjattu H, A. M. Chahande, R. Banerjee, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *132*, 1177.
 [6] K. Dey, M. Pal, K. C. Rout, S. Kunjattu H, A. Das, R. Mukherjee, U. K. Kharul, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13083.
 [7] a) Y. Yusran, H. Li, X. Guan, D. Li, L. Tang, M. Xue, Z. Zhuang, Y. Yan, V. Valtchev, S. Qiu, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1907289; b) J. Li, X. Jing, Q. Li, S. Li, X. Gao, X. Feng, B. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3565.
 [8] X. Li, Q. Gao, J. Wang, Y. Chen, Z.-H. Chen, H.-S. Xu, W. Tang, K. Leng, G.-H. Ning, J. Wu, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2335.
 [9] S. Kandambeth, B. P. Biswal, H. D. Chaudhari, K. C. Rout, S. Kunjattu H, S. Mitra, S. Karak, A. Das, R. Mukherjee, U. K. Kharul, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1603945.
 [10] P. Pachfule, S. Kandambeth, A. Mallick, R. Banerjee, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11717.
 [11] Y. Peng, M. Zhao, B. Chen, Z. Zhang, Y. Huang, F. Dai, Z. Lai, X. Cui, C. Tan, H. Zhang, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705454.
 [12] a) H. S. Sasmal, H. B. Aiyappa, S. N. Bhange, S. Karak, A. Halder, S. Kurungot, R. Banerjee, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *130*, 11060; b) M. Matsumoto, L. Valentino, G. M. Stiehl, H. B. Balch, A. R. Corcos, F. Wang, D. C. Ralph, B. J. Mariñas, W. R. Dichtel, *Chem* **2018**, *4*, 308.
 [13] a) A. K. Mohammed, S. Usgaonkar, F. Kanheerampokil, S. Karak, A. Halder, M. Tharkar, M. Addicoat, T. G. Ajithkumar, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8252; b) C. Li, J. Yang, P. Pachfule, S. Li, M.-Y. Ye, J. Schmidt, A. Thomas, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4712.
 [14] H. Fan, J. Gu, H. Meng, A. Knebel, J. Caro, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 4083.
 [15] a) S. Chandra, S. Kandambeth, B. P. Biswal, B. Lukose, S. M. Kunjir, M. Chaudhary, R. Babarao, T. Heine, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17853; b) D. W. Burke, C. Sun, I. Castano, N. C. Flanders, A. M. Evans, E. Vitaku, D. C. McLeod, R. H. Lambeth, L. X. Chen, N. C. Gianneschi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 5165.
 [16] W. Zhang, L. Zhang, H. Zhao, B. Li, H. Ma, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 13331.
 [17] a) S. Agarwal, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2863; b) S. Jiang, Y. Chen, G. Duan, C. Mei, A. Greiner, S. Agarwal, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 2685; c) X. Yang, J. Wang, H. Guo, L. Liu, W. Xu, G. Duan, *e-Polymers* **2020**, *20*, 682.
 [18] a) Y. Han, Q. Zhang, N. Hu, X. Zhang, Y. Mai, J. Liu, X. Hua, H. Wei, *Chin. Chem. Lett.* **2017**, *28*, 2269; b) H. Hou, J. J. Ge, J. Zeng, Q. Li, D. H. Reneker, A. Greiner, S. Z. Cheng, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 967.
 [19] S. Kandambeth, A. Mallick, B. Lukose, M. V. Mane, T. Heine, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19524.
 [20] a) K. E. Hart, J. M. Springmeier, N. B. McKeown, C. M. Colina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 20161; b) J. Weber, N. Du, M. D. Guiver, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1763.
 [21] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051.
 [22] Z. Wang, Q. Yu, Y. Huang, H. An, Y. Zhao, Y. Feng, X. Li, X. Shi, J. Liang, F. Pan, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 1352.
 [23] L. Cao, H. Wu, Y. Cao, C. Fan, R. Zhao, X. He, P. Yang, B. Shi, X. You, Z. Jiang, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2005565.

© 2021 Wiley-VCH GmbH

**ADVANCED
FUNCTIONAL
MATERIALS**

Supporting Information

for *Adv. Funct. Mater.*, DOI: 10.1002/adfm.202106507

Flexible, Mechanically Stable, Porous Self-Standing
Microfiber Network Membranes of Covalent Organic
Frameworks: Preparation Method and Characterization

*Chenhui Ding, Marion Breunig, Jana Timm, Roland
Marschall, Jürgen Senker,* and Seema Agarwal**

Supporting Information

**Flexible, mechanically stable, porous self-standing microfiber network membranes of
covalent organic frameworks: Preparation method and characterization**

Chenhui Ding,¹ Marion Breunig², Jana Timm³, Roland Marschal³, Jürgen Senker^{2}, Seema
Agarwal,^{1*}*

¹ C. Ding, Prof. S. Agarwal

Macromolecular Chemistry and Bavarian Polymer Institute

University of Bayreuth

Universitätsstrasse 30, 95440 Bayreuth, Germany

E-mail: agarwal@uni-bayreuth.de

² M. Breunig, Prof. J. Senker

Department of Chemistry, Inorganic Chemistry III, and Northern Bavarian NMR Centre
(NBNC)

University of Bayreuth

Universitätsstrasse 30, 95440 Bayreuth, Germany

E-mail: juergen.senker@uni-bayreuth.de

² J. Timm, Prof. R. Marschall

Department of Chemistry, Physical Chemistry III

University of Bayreuth

Universitätsstrasse 30, 95440 Bayreuth, Germany

Characterization

The Fourier transform infrared spectra (FTIR, 650–4000 cm^{-1}) were obtained using a spectrometer (Digilab Excalibur FTS-3000). ^{13}C solid-state NMR spectra were acquired on a Bruker Avance III or Bruker Avance III HD spectrometer operating at a B_0 field of 9.4 T ($\nu_0(^{13}\text{C}) = 100.6$ MHz and 100.7 MHz). The samples were spun at 12.5 kHz in a 4.0 mm MAS double resonance or 3.2 mm MAS triple resonance probe, respectively. MAS spectra were obtained with ramped cross-polarization (CP) experiments where the ^{13}C nutation was set to 70 kHz (4.0 mm) or 50 kHz (3.2 mm), and the ^1H nutation frequency ν_{nut} was varied linearly from 50-100% on average matching the Hartmann-Hahn conditions. The contact time was set between 1 to 3 ms. Proton broadband decoupling with *spinal-64* and $\nu_{\text{nut}} = 70$ kHz was applied during acquisition. The spectra were referenced with respect to TMS (tetramethylsilane) using the secondary standard adamantane. ^{15}N solid-state NMR spectra were acquired on a Bruker Avance III spectrometer operating at a B_0 field of 9.4 T ($\nu_0(^{15}\text{N}) = 40.6$ MHz). A ramp (70-100 %) CP with a contact time of 5 ms where the ^{15}N nutation was set to 21 kHz was employed. The samples were spun at 10.0 kHz in a 4 mm MAS double-resonance probe. Proton broadband decoupling with *spinal-64* and $\nu_{\text{nut}} = 70$ kHz was applied during acquisition. The spectra are referenced with respect to CH_3NO_2 using the secondary standard glycine. The X-ray diffraction (XRD, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) patterns were recorded on a Bragg-Brentanotype diffractometer (XPRT-PRO, PANalytical B.V.), and each XRD pattern was scanned over a range of $2\theta = 2^\circ$ to 40° at a rate of $0.5^\circ \text{ min}^{-1}$. The morphologies of the fiber membranes were performed on scanning electron microscopy (SEM, Zeiss Leo 1530). N_2 adsorption/desorption isotherms were measured on Quantachrome iQ, and kept at 77 K by a liquid nitrogen bath. Argon sorption measurements were carried out on a Micro 100 Surface Area and Pore Size Analyzer at 87 K. The data were analyzed using the ASIQ v 3.0 software package. For the argon-based isotherms, the specific surface area was calculated with Brunauer-Emmet-Teller (BET) as well as with quasistationary density functional theory (QSDFT) kernels. The valid points for determining the BET surface area were calculated for microporous materials according to the method by Rouquerol et al.^[1]. The choice of the QSDFT adsorption branch kernel for cylindrical pores in carbon-based materials depended on the calculated fitting error. The samples were degassed under vacuum (10^{-2} kPa) at 120 °C for 24 h before starting the adsorption experiments. Tensile testing machine (ZwickiLine Z0.5; BT1-FR0.5TN.D14; Zwick

/ Roell, Germany) was used for the measurement of the tensile strength (sample length 30 mm, width 30 mm, and initial effective tensile length 10 mm), and under the same measurement conditions, a 10 000-cycle bending test with a compression of 50% was measured. The thermal stability analysis of the PAN, TpPa COF powders, PAN/COF, and porous COF fiber membranes was carried out using a thermogravimetric analyzer (TGA, TG 209 F1 Libra).

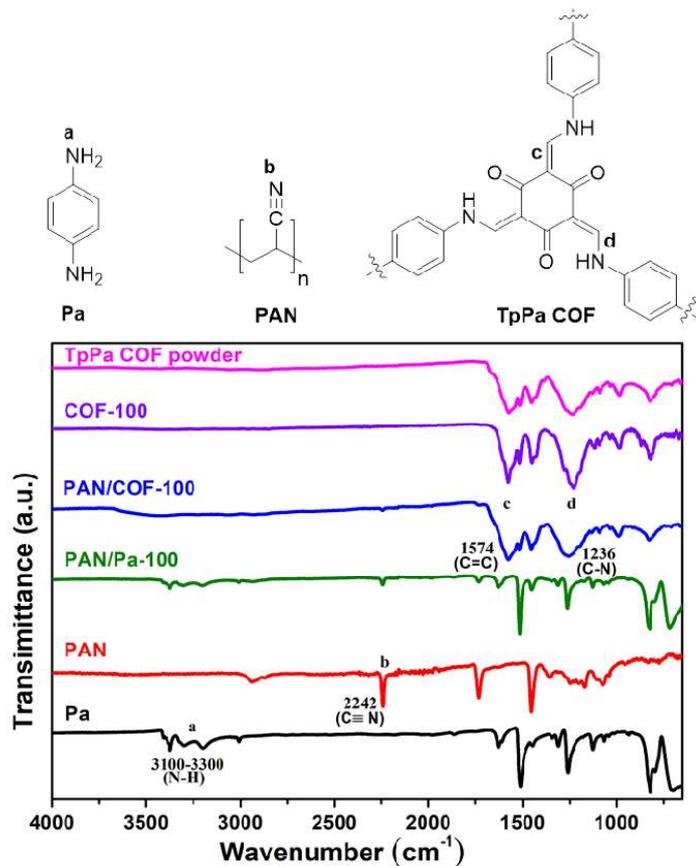


Figure S1. FT-IR spectrum of Pa, PAN, PAN/Pa-100, PAN/COF-100, COF-100, and TpPa COF powder.

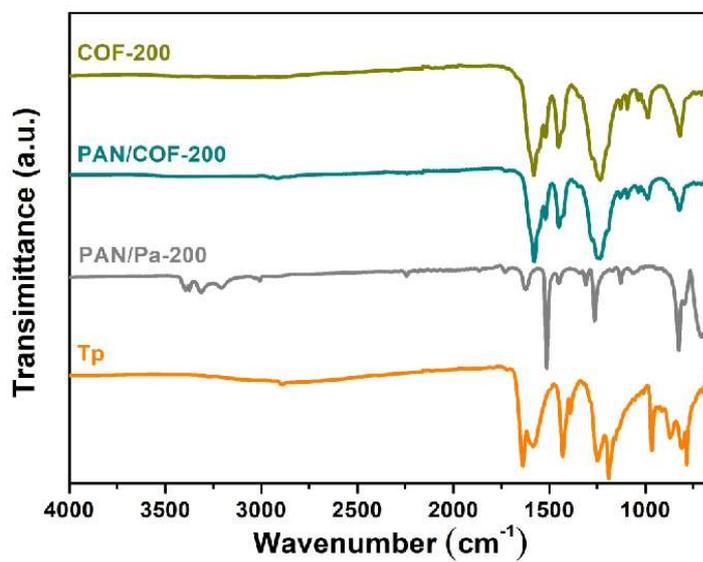


Figure S2. FT-IR spectrum of Tp, PAN/Pa-200, PAN/COF-200 and COF-200.

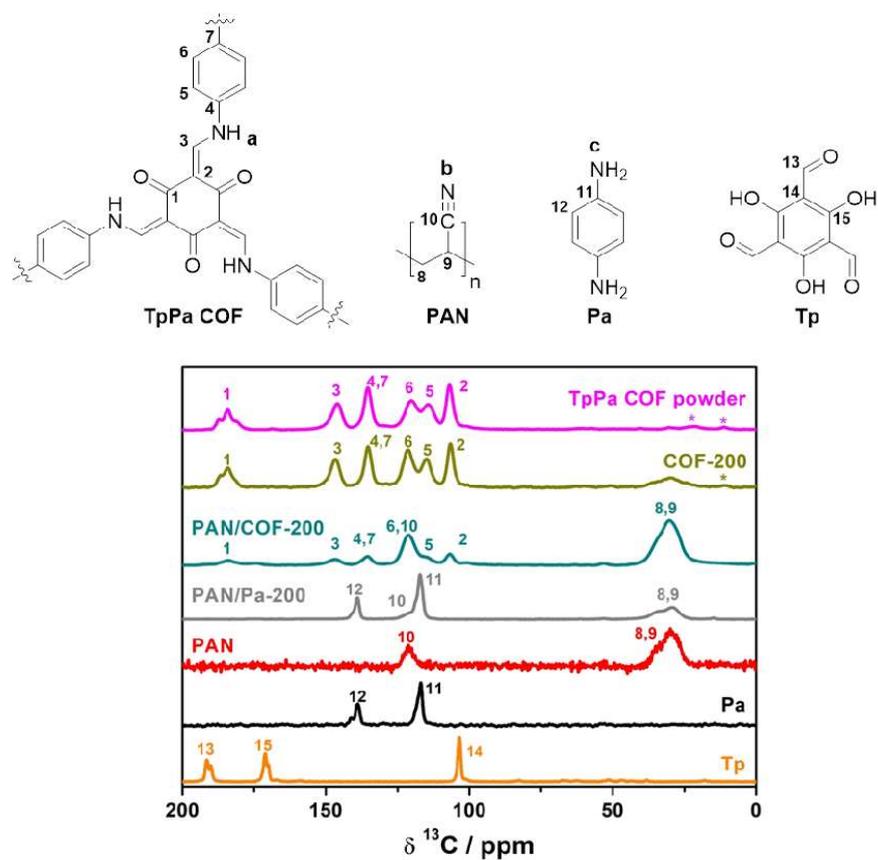


Figure S3: ^{13}C CP MAS NMR spectra of the COF-200 series. The asterisks mark spinning side bands.

Table S1: Assignment of ^{13}C NMR shifts (All values are given in ppm).

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
COF powder	184	107	146	136	114	120	136	-	-	-	-	-	-	-	-
COF-100	184	106	146	135	115	121	135	-	-	-	-	-	-	-	-
PAN/COF-100	184	107	146	136	115	121	136	30	30	121	-	-	-	-	-
PAN/Pa-100	-	-	-	-	-	-	-	30	30	121	117	139	-	-	-
PAN	-	-	-	-	-	-	-	30	30	121	-	-	-	-	-
Pa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	117	139	-	-	-
Tp	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	192	104	171
COF-200	184	106	147	135	115	121	135	-	-	-	-	-	-	-	-
PAN/COF-200	184	107	147	136	116	121	136	31	31	121	-	-	-	-	-
PAN/Pa-200	-	-	-	-	-	-	-	29	29	122	117	139	-	-	-

Table S2: Assignment of ^{15}N NMR shifts (All values are given in ppm).

Sample	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
COF powder	-244	-	-
COF-100	-241	-	-
PAN/COF-100	-239	-126	-
PAN/Pa-100	-	-127	-328
PAN	-	-128	-
Pa	-	-	-329

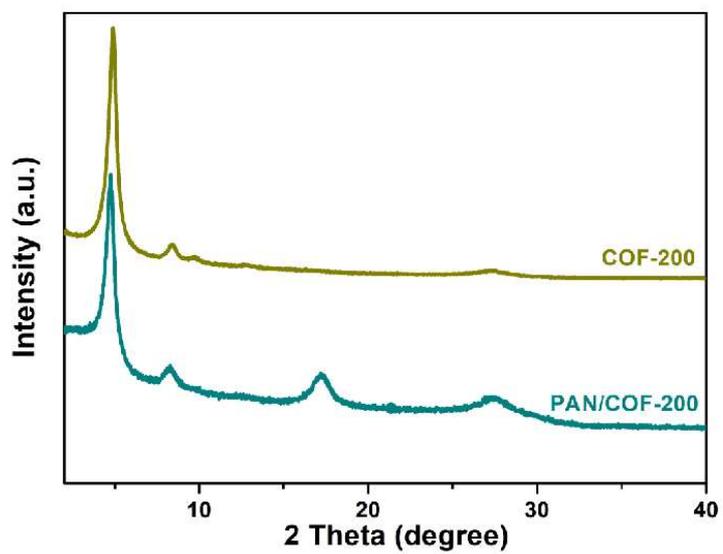


Figure S4. PXRD patterns of PAN/COF-200 and COF-200.

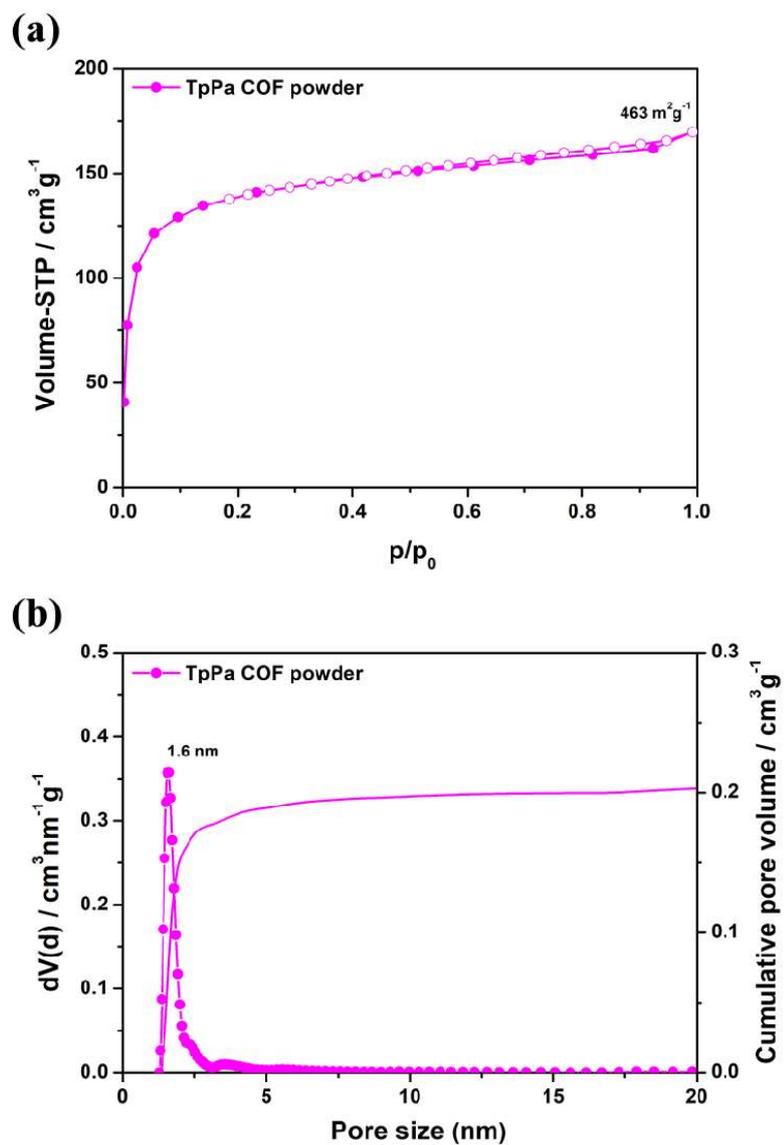


Figure S5. Argon physisorption isotherm of TpPa COF powder at 87 K (specific surface area of 463 m²/g indicated) a), corresponding pore size distribution and cumulative pore volume b).

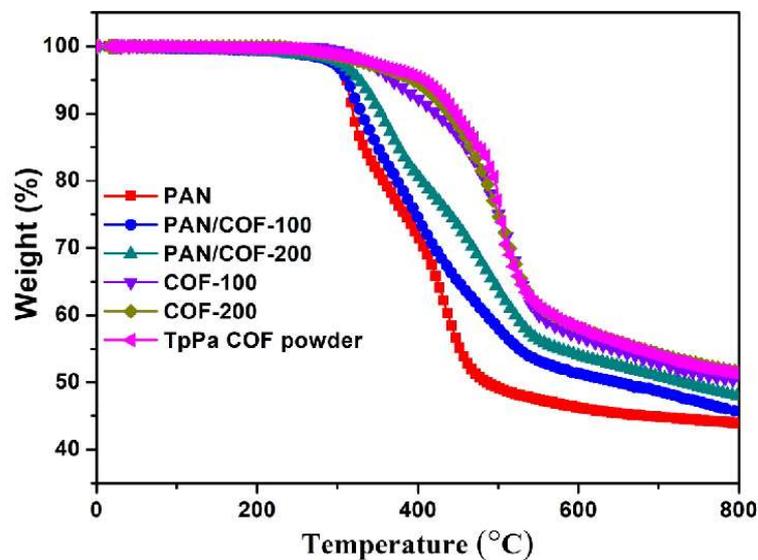


Figure S6. TGA curves of PAN, PAN/COF-100, PAN/COF-200, COF-100, COF-200 and TpPa COF powder.

Table S3. Summary of thermal properties of PAN, PAN/COF-100, PAN/COF-200, COF-100, COF-200 and TpPa COF powder.

Samples	T _{5%} [°C]	Residue at 800 °C [%]
PAN	310	44
PAN/COF-100	308	46
PAN/COF-200	312	47
COF-100	368	50
COF-200	393	52
TpPa COF powder	407	52

Table S4. Summary of mechanical properties of PAN/COF-100, PAN/COF-200, COF-100, COF-200 and porous COF fiber membranes after 10 000-cycles of bending.

Samples	thickness [μm]	strength [MPa]	modulus [MPa]	strain start break [%]
PAN/COF-100	53	10.2 ± 0.5	61.5 ± 3.8	47.9 ± 1.2
PAN/COF-200	59	7.9 ± 0.4	53.5 ± 5.2	23.1 ± 0.7
COF-100	54	0.33 ± 0.07	8.1 ± 1.9	4.5 ± 0.3
COF-200	57	0.64 ± 0.11	4.3 ± 0.3	7.5 ± 0.2
COF-100-10000-cycle	53	0.29 ± 0.05	7.8 ± 2.1	4.4 ± 0.3
COF-200-10000-cycle	56	0.50 ± 0.10	3.8 ± 0.2	7.3 ± 0.2

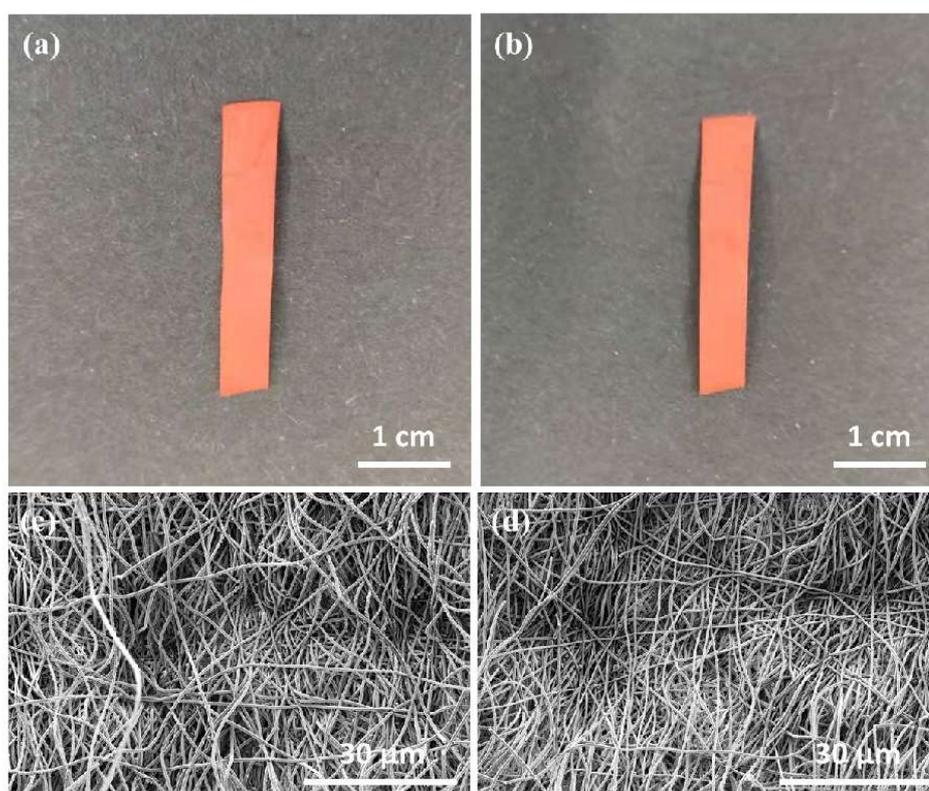


Figure S7. Photographs of COF-100 a), COF-100-10000-cycle b). And SEM images of COF-100 c), COF-100-10000-cycle d).

Reference

- [1] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. S. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, Academic press, 2013.

6.4 Dynamic Sorption with industrial relevant gas mixtures on microporous organic polyimides with different functionalities

Marion Breunig,^a Melanie Dorner,^a Jürgen Senker ^{*a}

To be submitted

^a University of Bayreuth, Inorganic Chemistry III, Northern Bavarian NMR Centre (NBNC), Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany. E-mail: juergen.senker@uni-bayreuth.de

Das Konzept der Publikation wurde von mir und Prof. Dr. Jürgen Senker entwickelt. Die Synthesen der Monomere und Polymere wurden zum Teil von Melanie Dorner während der Zeit ihrer Bachelorarbeit unter meiner Betreuung und zum Teil von mir durchgeführt. Die Messung und Interpretation von Flüssig NMR-Spektren, IR-Spektren, Röntgenpulverdiffraktogramme, CHN-Analysen, thermogravimetrische Analysen und Physisorptionsanalysen mit Argon, Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Methan wurden von Melanie Dorner während ihrer Bachelorarbeit und von mir durchgeführt und interpretiert. Messungen der dynamischen Physisorption wurden vollständig von mir durchgeführt und interpretiert. Festkörper NMR-Spektren wurden von Beate Bojer und Dr. Renée Siegel, REM und EDX Aufnahmen wurden von Marco Schwarzmann und GC-MS Messungen wurden von Dr. Ulrike Lacher durchgeführt und jeweils von mir interpretiert. Die Publikation wurde von mir verfasst und von Prof. Dr. Jürgen Senker korrigiert und überarbeitet.

Dynamic Sorption with industrial relevant gas mixtures on microporous organic polyimides with different functionalities

Marion Breunig,^a Melanie Dorner,^a Jürgen Senker^{*a}

- a. University of Bayreuth, Inorganic Chemistry III, Northern Bavarian NMR Centre (NBNC), Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany. E-mail: juergen.senker@uni-bayreuth.de

1 Abstract

Microporous organic polyimides are promising as carbon dioxide separation materials. They combine excellent thermal and chemical stability with the possibility to free functional groups, influencing the properties of the material, e.g. increasing the hydrophobicity or the affinity to carbon dioxide. By using the structurally attractive building block triptycene, we were able to generate free amino groups in one of the systems (PHA-Tr) by only increasing the content of amino groups on the monomer from three to six per linker. The second system (PTA-Tr) was prepared without free groups for comparison, which was confirmed by ^{13}C and ^{15}N CP MAS NMR. For PHA-Tr, a ratio of 11 to 4 (imide/amine) was obtained, which suggests a different structural design. SEM studies confirm the sponge-like structure of the polymers obtained by using the *m*-cresol/toluene mixing ratio shown in previous work in the synthesis. This structure may mitigate the kinetic hindrance of the small pores in the materials. Despite the presumed structural difference and the free amino groups in PHA-Tr, both achieve comparable surface area values for Ar ($\sim 600\text{ m}^2/\text{g}$) and CO_2 ($\sim 700\text{ m}^2/\text{g}$) as well as for CO_2 (3.2 and 3.7 mmol/g) and CH_4 (0.7 and 0.9 mmol/g) uptakes and selectivities. Significant difference is evident in the N_2 uptake, which is likely to originate from the nitrophobicity of nitrogen-containing groups. Both polymers also achieve excellent values in dynamic flow, which are mostly equal to those of the static measurement and calculation via IAST as well as easy regeneration and good cycle stability. This indicates excellent kinetics of the polymer, which is essential for the application of such polymers as CO_2 separation materials.

2 Introduction

Carbon is involved in a natural carbon cycle occurring between the atmosphere, hydrosphere, biosphere and lithosphere. Due to human impact, especially by burning of fossil fuels for energy production, this sensitive balance is disturbed, so that more and more carbon is released into the atmosphere in the form of carbon dioxide.¹ For this reason, geologists call a new epoch, the Anthropocene, with humans exerting a huge influence on biological, geological, and atmospheric processes.² The majority of energy is still generated by fossil fuels, which corresponds to annual carbon dioxide emissions of 37.4 Gt. Therefore, the CO₂ content in the atmosphere has already risen to 424 ppm (as of May 2023).³⁻⁵ If no action is taken, the annual emissions would increase to about 50 Gt in the next 20 years due to increasing energy demand. The atmospheric CO₂ concentration would reach 500 ppm, which would have dramatic consequences for the climate.² In order to prevent this scenario, Europe wants to reduce its CO₂ emissions by 40 % up to 2030. However, since energy demand is expected to increase by 20 %, reducing emissions is not enough on its own.⁶

Thus, until a carbon-free or sustainable energy economy is established, emissions must be kept as low as possible. Carbon capture and storage (CCS) and carbon capture and utilization (CCU) will play a key role in achieving this goal.^{6,7} There are currently several pilot projects worldwide that use CCS in power generation. These are divided into pre-, post- and oxyfuelcombustion.⁸ Post-combustion is attractive mainly because of the possibility of retrofitting existing power plants.⁹ CO₂ capture is the most complex and expensive part of the process.³ Capturing one ton of CO₂ amounts to \$60 (as of 2021).^{10,11} The high prices are primarily due to the high regeneration costs of the current materials, which are predominantly based on alkanolamines.³ CO₂ reacts with this materials via carbamate formation (Figure 1) releasing about 80 kJ/mol (chemisorption). This energy has to be provided to regenerate the material.^{3,12}

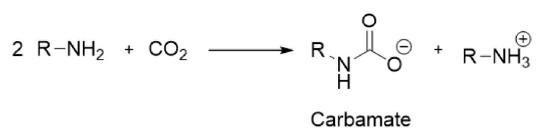


Figure 1: Reaction pathway of a primary amine with carbon dioxide.^{13,14}

Regeneration of physical adsorption can be achieved with significantly less effort using pressure (PSA), vacuum (VSA) or temperature (TSA) swing adsorption.¹⁵ A large number of solid adsorbents for physisorptive CO₂ capture have been investigated (e.g. porous carbons, zeolites, metal-organic-frameworks (MOFs), silica gels etc.).^{15,16} In this respect, much research has already been performed in order to understand, for example, transport processes or

parameters that are necessary to achieve good selectivities.^{17–22} For example, ultramicroporosity and polar surfaces were found to be attractive for CO₂. N-functionalities, on the other hand, like azo-groups, were found to act nitrophobic, as they reject N₂.^{23–25} MOFs and covalent-organic-frameworks (COFs), in particular, have already been studied a lot, since many mechanisms can be well elucidated due to their highly crystalline structure.^{26–28} COFs provide the competitive advantage over MOFs of consisting only of organic components, with significantly increased stability due to the covalent bonds.^{29,30} In addition to COFs, the amorphous class of porous organic polymers (POPs) are a promising class of organic materials.^{30,31} Some exhibit excellent CO₂ uptake and selectivity values. As an example, the OH-functionalized network TrzPOP-3 reaches an uptake capacity of 8.54 mmol/g (0 °C, 1 bar) and a CO₂/N₂ selectivity of 167.4 (15:85, 0 °C, 1 bar).³²

Due to the disordered interpenetration and highly crosslinked structure, ultramicroporous structures can often be achieved relatively easy with POPs, which significantly increases CO₂ performance like a high CO₂ uptake and selectivity.³¹ Based on the large number of possible linkers and polymerization reactions, a quantity of POPs have already been published.^{33–36}

The possibility of easy functionalization of the organic units facilitates the incorporation of various functional groups into the network, thereby influencing selected properties.³⁴ For example, the high selectivity of the amines observed in alkanolamines can be used as in amine scrubbing mentioned above by incorporating free amino groups into the network.^{37–40} However, in order to avoid the high energy consumption of regeneration, it is necessary to suppress carbamate formation.³⁷ Due to the small space in the pores of POPs, they are very well suited to suppress this formation.³⁷

Furthermore, since the reaction of CO₂ with the high charge densities on the nitrogen of alkyl amines lead to very high heats of adsorption, functionalization with these alkyl amines has been demonstrated to be less favorable for CO₂ capture in the pressure range of 0.1–1.0 bar.⁴¹ In contrast, direct amination of aryl linkers results in less negative charge on the amine and thus moderate binding affinity. This is favorable for CO₂ removal from flue gas and natural gas and facilitates regeneration.⁴¹ An example of a free amino function on aryl linkers is NPOF-4, in which CO₂ uptake was increased from 61.6 mg/g to 82.8 mg/g (298 K, 1 bar) and the selectivity of CO₂ over N₂ from 12 to 38 (IAST, 15:85 CO₂/N₂, 298 K) by introducing free amino groups.^{31,41} The improvement in CO₂ uptake and selectivity is attributed to a combination of higher polarity (increase of CO₂ affinity) and a reduction in pore size (increase of CO₂ affinity with decrease of N₂ affinity).⁴¹

Unfortunately, uptakes and selectivities are often determined with static single gas isotherms. These values provide initial indications of the performance of the material. However, these measurements are performed at equilibrium and are thus thermodynamically controlled. Nevertheless, in the classical separation methods for e.g. post-combustion processes, kinetically controlled dynamic separation processes take place.⁴² In addition, the concurrent behavior of gases during adsorption cannot be taken into account, which can lead to incorrect results.⁴¹ High amine loadings in POPs can further lead to extended adsorption and desorption cycles due to lower mass and heat transfer in the sorbent.⁴³ Therefore, it is necessary to create an open and hierarchical structure that facilitates mass transfer on the one hand and enables heat removal on the other.^{44,45}

For this reason, dynamic flow measurements with real gas mixtures relevant to the application are performed on amine-functionalized POPs in this work. These measurements are much more realistic compared to static measurements due to the following advantages: a) measuring in dynamic flow provides dynamic uptake values and selectivities mainly kinetically controlled, b) measuring gas mixtures enables factors such as co-adsorption and competitive behavior of the gases in the mixture to be considered, c) the calculation of selectivity can be generated from the measured uptake values and no complex IAST simulation of the gas mixture has to be performed.

We have chosen two POPs as model system (Figure 2). The two building blocks triptycene and bicyclo[2,2,2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride have already shown excellent values in previous publications.^{46,47} The incorporation of free amino groups into the system has already been successfully demonstrated in literature by post-synthetic modification.⁴¹ However, since this is a very harsh process requiring a good stability of the network, the amino groups are introduced directly in the synthesis in this work. This allows the concept to be transferred to less stable networks. In addition, this eliminates one synthesis step, and the distribution of the groups is more homogeneous. Due to the structure of the monomer triptycene, the individual benzene rings can not only be functionalized once, but also twice. Due to the steric nature and by adding the reaction partner anhydride in the ratio 1:2 (anhydride/amine), a porous network with free amino groups is expected. For comparison, the same network without free amino groups is prepared by presenting only one amino group per benzene ring on the triptycene linker and maintaining the equimolar ratio between amine and anhydride during polymerization.

The networks were fully characterized by solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy (¹³C, ¹⁵N) and infrared (IR) spectroscopy as well as elemental analysis (CHN),

powder X-ray diffraction (PXRD), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). Physisorption experiments with Ar, CO₂, CH₄ and N₂ were carried out allowing to analyze the porosity, the sorption capacities and the separation selectivities of the corresponding gas mixtures. In addition, dynamic sorption measurements were performed with mixtures of CO₂ and CH₄ or with CO₂ and N₂, investigating breakthrough, CO₂ capacities and selectivities, regenerability and cycling stability.

3 Experimental

3.1 Materials and Methods

Ar sorption measurements were carried out on a Quantachrome Autosorb-1 pore analyzer at 87 K. The data were analyzed using the ASIQ v 3.0 software package. For the Ar-based isotherms, the specific surface area was calculated with Brunauer-Emmet-Teller (BET) as well as with quasistationary density functional theory (QSDFT) kernels. The valid points for determining the BET surface area were calculated for microporous materials according to the method by ROUQUEROL ET AL.⁴⁸ The choice of the QSDFT equilibrium mode kernel for slit pores in carbon-based materials was dependent on the calculated fitting error. CO₂, N₂ and CH₄ adsorption isotherms were measured on a Quantachrome Nova surface analyzer at 273, 298, and 313 K, respectively. The isosteric heat of adsorption was calculated using the CO₂ and CH₄ adsorption isotherms for these temperatures. For the CO₂ isotherms at 273 K, calculations of the specific surface areas, pore volumes and pore size distributions were derived using the nonlocal density functional theory (NLDFT) slit-pore model for carbon materials. Selectivities were calculated using the IAST method according to the literature.^{49,50} For the calculations the IAST++ software of LEE ET AL. was used.⁵⁰ The polymers were degassed under vacuum (10^{-2} kPa) at 120 °C for 24 h before starting the adsorption experiments.

All dynamic sorption experiments were performed on a mixSorb S provided by 3P instruments. Measurements were performed at 0 °C, 25 °C and 40 °C, with the temperature set by an external temperature control unit. The gases were detected with a mass spectrometer from Pfeiffer Vacuum with a Faraday detector and evaluated with the Quadera software. Before each measurement, a calibration of the mass spectrometer was performed. The gases used had the following qualities (He: 4.6, CO₂: 4.5, CH₄: 3.5, N₂: 5.0). Helium acts as an internal standard.

The sample was filled into the micro column measuring cell with a capacity of 1 mL and a packing height of 2.5 cm and regenerated with the following pretreatment before starting a series of measurements: A helium flow of 32 mL/min is passed over the sample for 12 h at 140 °C. Regeneration between measurements was performed using He flow at 32 mL/min at the measurement temperature. All measurements took place at atmospheric pressure. The gas flows and compositions were chosen based on the conditions of post-combustion gas separation and are listed in Table 1. The start and stop criteria were set before the measurement as follows. Start criteria: max. duration 180 min, min. duration 10 min, temperature stability 15 min with a deviation less than 0.1 K and pressure stability 15 min with a deviation less than 0.1 bar. Stop criteria: max. duration 120 min, min. duration 30 min and temperature stability 20 min with a

deviation less than 0.1 K. To determine the dead volume, dead time measurements were performed with the same conditions using glass spheres as inert material ($\varnothing = \sim 0.3$ mm, Rettberg company). To measure the cycle stability, the measurement of a specific concentration and temperature was repeated five times. Each new cycle is performed after complete desorption measurement of the previous cycle.

Table 1: Gas flows and compositions of the gases in different mixtures (5:95 and 50:50 for CO₂/CH₄, 15:85 for CO₂/N₂).

Gas	5:95 CO ₂ /CH ₄		50:50 CO ₂ /CH ₄		15:85 CO ₂ /N ₂	
	Amount [%]	Flow [mL/min]	Amount [%]	Flow [mL/min]	Amount [%]	Flow [mL/min]
CO ₂	2.5	0.8	7.5	7	21.875	2.4
CH ₄ /N ₂	47.5	15.2	21.875	7	42.5	13.6
He	50	16	50	18	56.25	16

The mixSorb Manager software package was used to evaluate the data. To determine the capacities, the breakthrough curves of the measured gases (CO₂ and CH₄ or N₂) were integrated. The integration limits were defined in advance. A distinction was made between saturation capacity (SC) and breakthrough capacity (BC). SC is achieved when the composition of the gases at the inlet and outlet of the adsorber column is equal ($y_{0,\text{gas}} = y_{\text{gas}}$). BC was defined as the adsorption capacity at 1 % breakthrough ($y_{\text{gas}}/y_{0,\text{gas}} = 0.01$). In order to consider the change of the volume flow at the output, an "advanced compute flow rate changes" (ACFC) was performed. The selectivity was calculated with the following equation.

$$S = \frac{x_{\text{gas}1}/x_{\text{gas}2}}{y_{\text{gas}1}/y_{\text{gas}2}} \quad (1)$$

S: Selectivity

x: mole fractions in the adsorbed phase

y: mole fractions in the bulk phase

¹³C solid-state NMR spectra were acquired on a Bruker Avance III HD spectrometer operating at a B₀ field of 9.4 T ($\nu_0(^{13}\text{C}) = 100.6$ MHz). MAS spectra were obtained with ramped cross-polarization (CP) experiments where the ¹³C nutation was set to 50 kHz and the ¹H nutation frequency ν_{nut} was varied linearly from 50-100% on average matching the Hartmann-Hahn conditions. The samples were spun at 12.5 kHz in a 3.2 mm MAS triple resonance probe. The contact time was set to 3 ms. Proton broadband decoupling with spinal-64

and $\nu_{\text{nut}} = 70$ kHz was applied during acquisition. The spectra were referenced with respect to TMS (tetramethylsilane) using the secondary standard adamantane.

^{15}N solid-state NMR spectra were acquired on a Bruker Avance II spectrometer operating at a B_0 field of 7.1 T ($\nu_0(^{15}\text{N}) = 30.4$ MHz). A square CP with a contact time of 5 ms where the ^{15}N nutation was set to 36 kHz was employed. The samples were spun at 5.0 kHz in a 7 mm MAS triple resonance probe. Proton broadband decoupling with spinal-64 and $\nu_{\text{nut}} = 55$ kHz was applied during acquisition. The spectra are referenced with respect to CH_3NO_2 using the secondary standard glycine.

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

CHN analysis was carried out at a VarioEL III CHN with acetanilide as standard (Measured: C [71.09], H [6.71], N [10.36]. Calcd: C [71.09], H [6.71], N [10.37]). The samples were dried in *vacuo* prior to use.

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out on a Mettler Toledo TGA/SDTA851 in the range of 30 to 1000 °C with a heating rate of 10 K/min under N_2 atmosphere. The samples were dried in *vacuo* prior to use.

Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements were performed on a PANalytical Empyrian diffractometer. Here, a region from 5 to 30 ° 2θ was measured with a 1/4 antiscatter slit and Cu K_α radiation (nickel filtered).

Scanning electron microscopy (SEM) was measured with a scanning electron microscope, Zeiss (Oberkochen, Germany) LEO 1530 with an acceleration voltage of 3 kV using an in-lens detector. All samples were sputtered with platinum or platinum and carbon by a Cressington Sputter Coater 108.

3.2 Synthesis

All chemicals were purchased at Sigma-Aldrich Chemistry GmbH, VWR Chemicals, TCI Chemicals, Merck, Bernd Kraft, Alfa Aesar, Grüssing, Fisher Scientific, Acros Organics or aber GmbH and were, if not mentioned otherwise, used without further purification (Table S1). Toluene and *m*-cresol were freshly distilled (*m*-cresol over CaH_2) and stored under dry Ar prior to use. The inert gas Ar was dried over KOH and molecular sieves (3 Å), and residual O_2 was removed by a BTS-catalyst. The amino-monomers 2,6,14-Triaminotriptycene (TA-Tr) and 2,3,6,7,14,15-Hexaaminotriptycene hexachloride (HA-Tr) were synthesized adapted from

literature methods.⁵¹⁻⁵³ The synthesis of the polymers was adapted from our former work.^{44,47}
More detailed information is listed in the Supporting Information.

4 Results and Discussion

4.1 Synthesis and Characterization

Two POPs (PTA-Tr and PHA-Tr) were synthesized, which differ in the number of free amino group (Figure 2). In this context, the two basic building blocks triptycene (Tr) and bicyclo[2,2,2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride (BTCD) were used. 2,6,14-Triaminotriptycene (TA-Tr) was obtained as the only isomer of amino triptycenes after column chromatography (Figure S3 and S7). With only one amino group on each benzene ring, it is used as the initial monomer for the synthesis of PTA-Tr. By adding three BTCD linkers per two TA-Tr linkers, complete conversion of amino functions to imides with no free amino groups is to be obtained. PTA-Tr therefore acts as the comparative polymer to PHA-Tr, which is designed to have free amino groups. For PHA-Tr, triptycene was functionalized twice with amino groups on each benzene ring (2,3,6,7,14,15-hexaaminotriptycene hexachloride (HA-Tr)). Thus, by systematically adding again only three BTCD linkers per two HA-Tr linkers on average, one amino group per benzene ring should react to form an imide due to steric hinderance. Thus, free amino groups (one per reacted imide group) are introduced directly with polymerization. The yields were identical for both polymers with 74 %.

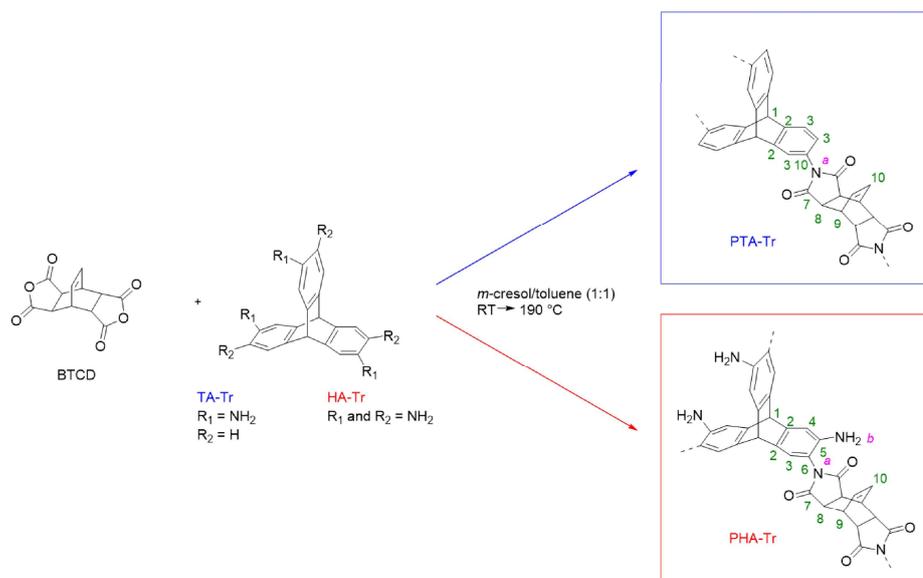


Figure 2: Simplified scheme of the synthesis of the two MOPIs PTA Tr (blue) and PHA Tr (red).

However, it is not possible to control which of the two amino groups reacts with the anhydride. Due to the structure of the triptycene, the reaction takes place rather randomly. The synthesis

conditions for the polymerization were chosen from our former work with a solvent mixture of toluene and *m*-cresol. With this mixture we aim at generating particle packings with a hierarchical structure.⁴⁴

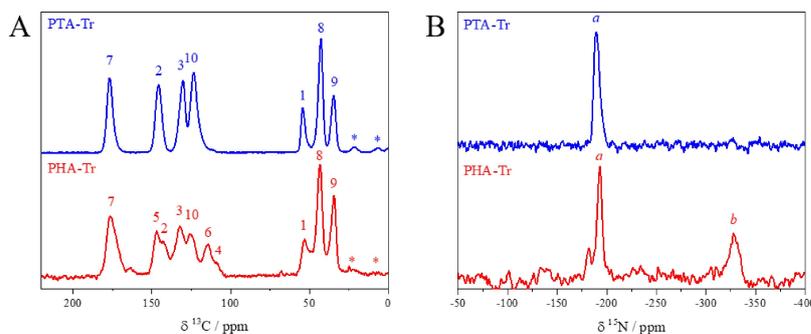


Figure 3: ^{13}C (A) and ^{15}N (B) CP MAS NMR spectra of PTA-Tr (blue) and PHA-Tr (red). The asterisks mark spinning side bands.

The successful conversion to a polyimide network was confirmed by using ^{13}C , ^{15}N (Figure 3) CP MAS NMR as well as IR (Figure S16, Table S5) spectroscopy. The imide formation is most obvious from the dominant peak at -189 (PTA-Tr) and -193 ppm (PHA-Tr) in the ^{15}N CP MAS NMR spectra and the C=O stretching vibration for five-membered imide rings at 1702 and 1781 cm^{-1} detected in the IR spectra. Whereas for PTA-Tr neither the ^{15}N CP MAS NMR nor the IR spectrum exhibit characteristic peaks for amino-functions, indicating a high degree of crosslinking, these peaks (-328 ppm) are present in the spectra of PHA-Tr. Thus, as expected, free amino groups are present in PHA-Tr. However, the intensity of the amino peak in relation to the imide peak is with a ratio of 0.7:1 (amine/imide) too weak to assume a ratio of 1:1 for amine:imide (corresponding to a linker ratio of 2:3). Especially as these are measurements under CP conditions, in which a significantly higher intensity for amines is expected due to the protons in the close proximity. Nevertheless, a precise quantification is not feasible using CP conditions. Due to the time-consuming measurement of ^{15}N MAS NMR spectra, a ^{13}C MAS NMR spectrum was acquired with SP excitation conditions (Figure S15). By integrating the peaks, a ratio of the linkers of 2:4.43 (amino-linker/anhydride-linker) was calculated (Chapter S3.3), which corresponds to a ratio of 11 to 4 (imide/amine). Since a ratio of 2:3 (amino-linker/anhydride-linker) with ratio of 1 to 1 (imide/amine) was expected, this suggests more than one amine per benzene ring reacted to form an imide. The shoulder for PHA-Tr at -181 ppm in the ^{15}N CP MAS NMR spectrum further supports the assumption of

more than one amine per ring having reacted, as this indicates different environments of the imides.

Both polymers are amorphous according to the PXRD measurements (Figure S17). The experimental data from the elemental analysis agree reasonably well with the calculated values for 100 % conversion (Table S6). With the exception of the carbon value for PHA-Tr, the deviation between the observed and calculated atomic percentages is less than 1.5 % for H and N and less than 5 % for C. The observed deviation for PHA-Tr is not uncommon for porous polymers as they are often strongly hydrophilic and incorporate water into the pores despite prior drying (Table S6). Inclusion of Cl⁻ based on the salt character of the monomer HA-Tr was investigated by EDX and can be excluded (Chapter S8). With the help of thermogravimetric analysis under N₂ conditions, a weight loss of 5 wt.% at 373 °C (PTA-Tr) and 289 °C (PHA-Tr) was measured (Figure S18 and Table S7). Due to the two alkyl linkers, the stability is slightly lower than for completely aromatic networks. Nevertheless, it is sufficiently robust to withstand the conditions of post-combustion.

4.2 Morphology

4.2.1 SEM Images

With scanning electron microscopy (SEM) (Figure 4 and Figure S19-S20), the particle size of the polymers is investigated. Both networks exhibit very small particles in the micrometer range. PHA-Tr, compared to PTA-Tr, involves smaller particles agglomerated to form a sponge-like structure. This structure was probably obtained using the addition of toluene during polymerization adapted from Ref. 44. Using a hierarchical structure, the pores, especially the micropores, are accessible more easily compared to a bulk structure, making the polymers excellent candidates for kinetic sorption experiments.⁴⁴

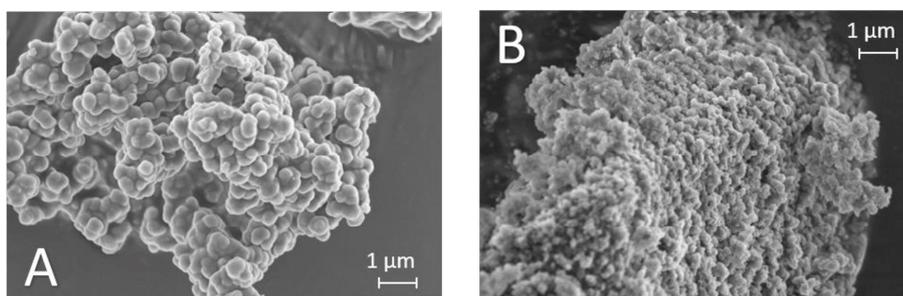


Figure 4: SEM images of PTA-Tr (A) and PHA-Tr (B). A full suite is given in Figure S19–S20.

4.2.2 Porosity

In the comparison of porosity between the two polymers, the 40 % higher pore volume of PHA-Tr of $0.350 \text{ cm}^3/\text{g}$ compared to PTA-Tr with $0.250 \text{ cm}^3/\text{g}$ is perceived. This can be attributed to the difference in the region of the larger pores, which is observed for PHA-Tr by a significant increase in the area of large meso- and macropores in the isotherm (Figure 5). This also results in a significant smaller micropore fraction of 67 % for PHA-Tr compared to 95 % for PTA-Tr. The increase at $p/p_0=1$ in PHA-Tr most likely results from interparticulate volumes, which are more pronounced compared to PTA-Tr due to the much smaller particles of PHA-Tr. The mentioned sponge-like structure can thus swell and further adsorb gas in the interparticulate volumes. In contrast, the Ar isotherms exhibit a similar increase in micropore area, which also results in nearly the same micropore volume of 0.237 and $0.233 \text{ cm}^3/\text{g}$. Moreover, both polymers achieve comparable surface areas of 549 and $604 \text{ m}^2/\text{g}$ (Ar @ 87 K). Thus, the only difference between the two polymers is the fact that PHA-Tr has larger pores and more

interparticular volumes in addition to the comparable micropores. This is somewhat surprising, since PHA-Tr should form much smaller pores due to the NH_2 groups on the one hand and due to the stronger crosslinking on the other hand, since in some cases both NH_2 groups reacted, and thus should exhibit a higher micropore fraction and a larger surface area. Since Ar sorption is limited in resolution to 6 nm, it is possible that the pores are too small due to crosslinking and can therefore not be detected with Ar. For this reason, CO_2 isotherms were also measured.

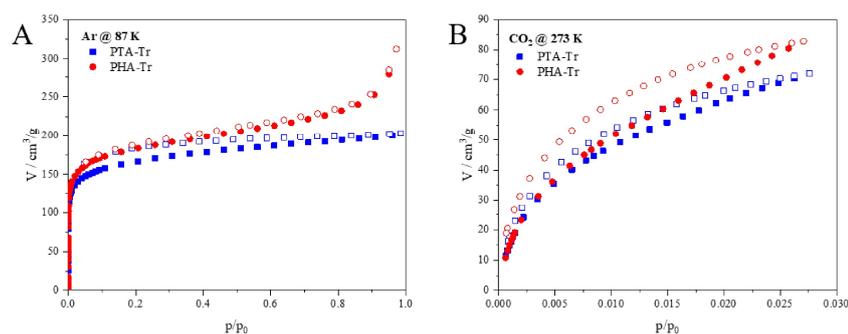


Figure 5: Ar (A) and CO_2 (B) isotherms of PTA-Tr (blue) and PHA-Tr (red) measured at 87 K (Ar) and 273 K (CO_2). Full symbols depict the adsorption isotherms, and hollow symbols, the corresponding desorption curve.

In terms of CO_2 surface areas, PHA-Tr with $870 \text{ m}^2/\text{g}$ has a slightly larger surface area than PTA-Tr with $753 \text{ m}^2/\text{g}$. Apparently, the free NH_2 groups and the higher crosslinking rather influence the ultramicropores ($<0.7 \text{ nm}$) than the larger micropores (supermicropores). However, CO_2 physisorption is strongly influenced by the higher number of functional groups and the resulting increased polarity of the PHA-Tr network and may lead to incorrect values. Therefore, it is not possible to specify with certainty which of the two mechanisms is dominating the modified surface area.

4.3 Uptakes and Selectivities for equilibrium isotherms

The CO_2 uptake reaches high values of 3.7 mmol/g for PHA-Tr and 3.2 mmol/g for PTA-Tr (Figure S25 and Table S10). As in the ultramicroporosity analysis, the trend of higher CO_2 uptake for PHA-Tr is observed. Increased hysteresis is obtained for this polymer. The reasons may include increased pore-blocking due to the higher crosslinking. The sponge-like structure may also cause swelling and shape the curve. In addition, the strong interactions resulting from the higher number of polar groups can lead to longer equilibration times, which can result in hysteresis in a simple static measurement. Similar to the CO_2 uptake, the CH_4 uptake for PHA-Tr is also increased by 20 to 40 % compared to PTA-Tr. The increased uptake of CH_4 of

PHA-Tr can be attributed to the higher number of larger pores, which favors the uptake of CH₄. Since the uptakes for both CO₂ and CH₄ are increased to a similar extent, a comparable selectivity of 12 to 27 of CO₂ over CH₄ is obtained. However, a different situation applies to N₂ in that the uptake of this gas is lowered for PHA-Tr. Due to this phenomenon of increased CO₂ uptake and decreased N₂ uptake, very high selectivities on the order of hundreds are achieved for PHA-Tr (Figure S27 and Table S12).

4.4 Dynamic Sorption

Since static measurements of pure gases are only an estimate of the performance of the materials, dynamic sorption measurements with different gas mixtures are presented in the next chapter, to evaluate the industrially relevant separation performance.

The sample is placed in a column in a loose fill through which a gas mixture of different composition, gas flow and pressure can pass at different temperatures. Due to the small sample volume, a relatively low flow of 32 mL/min was chosen. The gas mixtures were set to 5:95 and 50:50 for CO₂ vs. CH₄ and to 15:85 for CO₂ vs. N₂, as for calculating the IAST selectivity with the static measurements. The carrier gas is helium in all cases and represents 50 to 56.25 % of the gas mixture. Measurements were performed at ambient pressure and the selected measurement temperature was 40 °C. These parameters were intended to provide similar conditions for post-combustion processes and the purification of CH₄. In order to compare with the static measurements and the literature, the temperatures of 0 °C and 25 °C were also investigated. These are included in the supporting information. By plotting the concentrations against time, the so-called breakthrough curve is obtained. Figure 6 presents the relative breakthrough for both polymers at 40 °C for the gas composition of 5:95 (CO₂/CH₄), 50:50 (CO₂/CH₄) and 15:85 (CO₂/N₂).

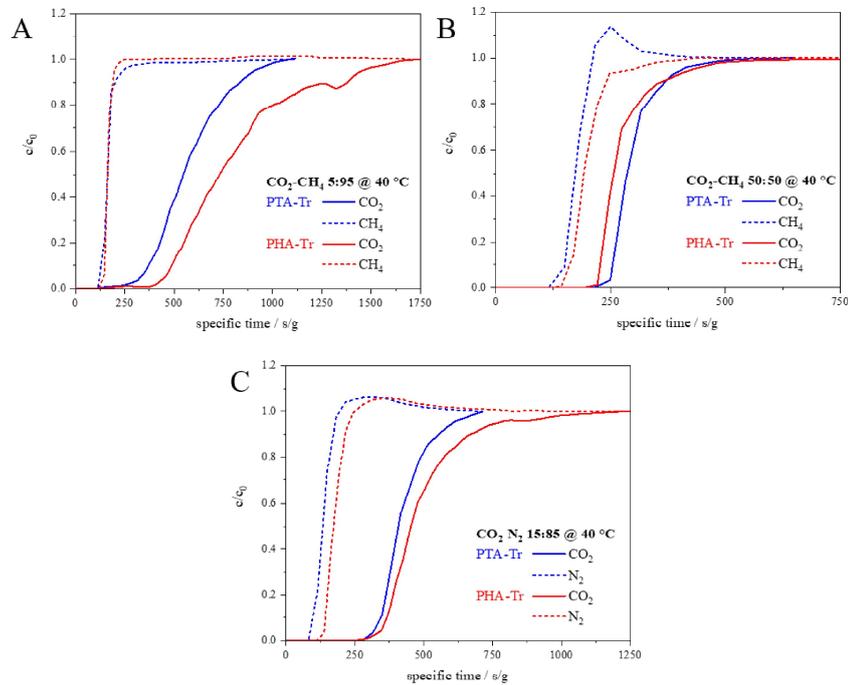


Figure 6: Relative Breakthrough at specific time for the polymers PTA-Tr (blue) and PHA-Tr (red) at 40 °C for the gas compositions CO_2/CH_4 5:95 (A), CO_2/CH_4 50:50 (B) and CO_2/N_2 15:85 (C).

Similar to adsorption isotherms, the shape of the breakthrough curve can be used to gather information about the samples. A long breakthrough time, i.e. a breakthrough curve shifted to the right, indicates a high uptake of the gas, which can be determined by integrating the breakthrough curve. One of the significant values is the breakthrough capacity (BC), which describes the uptake capacity at breakthrough of 1 % of CO_2 . This point is of great importance for the application, since regeneration must be started here in order to avoid contamination of the output gas with CO_2 . Therefore, the BC is of particular relevance. These uptake capacities are listed in Table 2. In comparison of the breakthrough curves of the polymers PTA-Tr and PHA-Tr, PHA-Tr performs significantly better for the analyses with a mixture of 5:95 (CO_2/CH_4). The curve here is significantly shifted to the right, which leads to a higher BC. Also, the mixture of 15:85 (CO_2/N_2) leads to increased values. For the mixture of 50:50 (CO_2/CH_4) the breakthrough is at 1% at a comparable time for both compounds, thus the values for BC are also comparable.

Table 2: Static uptake capacity calculated with IAST (Static C), saturation capacity (SC), breakthrough capacity (BC), specific breakthrough time (Specif. BT t) and selectivities for static (Static S, calculated with IAST) and dynamic (Dynamic S) measurements for the polymers PTA-Tr and PHA-Tr at 40 °C and for different gas compositions.

40 °C						
	CO ₂ -CH ₄ 5:95		CO ₂ -CH ₄ 50:50		CO ₂ -N ₂ 15:85	
	PTA-Tr	PHA-Tr	PTA-Tr	PHA-Tr	PTA-Tr	PHA-Tr
Static C [mmol/g]	0.18	0.22	1.10	1.33	0.50	0.58
SC [mmol/g]	0.10	0.29	0.64	0.88	0.38	0.51
BC [mmol/g]	0.05	0.18	0.71	0.75	0.29	0.36
Specif. BT t [s/g]	208	386	225	214	289	299
Static S	14	12	14	13	+∞	+∞
Dynamic S	6	144	6	2	8	4

The time required to reach the point of 1 % of the breakthrough is also decisive and is referred as the specific breakthrough time. This time is of particular importance for industrial processes, since a large time interval until regeneration is preferable. Here, excellent separation properties are achieved by extended specific breakthrough times of up to 386 s/g or 107 h/kg.

Another important characteristic that can be gathered from breakthrough curves is the shape of the curve. A steep breakthrough curve mostly indicates fast sorption kinetics and/or a material with IUPAC isotherm type I for static measurements. A wide breakthrough curve and an asymmetric shape can result among other things from a high heat release during adsorption or from back-mixing due to axial dispersion.⁵⁴ For the 50:50 mixture (CO₂/CH₄) a steep breakthrough for CO₂ is evident, which is indicative of fast sorption kinetics. For the smaller CO₂ concentrations (5 % and 15 %), the breakthrough becomes somewhat broader. However, it should be mentioned here that the breakthrough curve of the dead time measurement is also very broad. Since only a small concentration of CO₂ is provided to the system, the increase is much slower in this case. The broadening is therefore not due to the sample, but seems to originate from the system. However, the breakthrough of PHA-Tr is somewhat broader than that of PTA-Tr, which can be attributed, among other things, to the already mentioned kinetic inhibition of the small pores by the high crosslinking and the polar interaction resulting from the free NH₂ groups and the associated longer equilibration. Furthermore, a slight temperature increase is observed during the breakthrough (Figure S48). This is not unusual for strongly CO₂-philic groups such as amino groups and can also explain the broad breakthrough.⁴¹

The shape of the breakthrough curve relates the BC directly to the second important uptake value, the saturation capacity (SC). The relationship is shown in Figure S47. The SC describes the capacity at equilibrium and can therefore be compared closest with the static values. To calculate the SC, the curves are integrated after reaching 100 % of the breakthrough. If a gas displays an overshoot effect, this area is considered to be negative in the integration. This is due to the fact that an overshoot can be caused by initial adsorption of the gas (e.g. CH₄ or N₂) and subsequent desorption by preferential adsorption of CO₂. On the other hand, it can also be a misinterpretation due to changes in the volume flow rates during measurement. For the measurements of PTA-Tr and PHA-Tr, in which an overshoot occurs, an advanced flow correction and subsequent comparison of the molar fluxes resulted in the changed volume fluxes in all cases (see Figure S28-S44). All overshoots were included as negative values in the calculation.

The calculated values for the dynamic SC agree quite well with the static values (Table 2). This indicates excellent kinetics and only a minor influence of concurrence behavior of the gases in the mixture of these polymers. Only for adsorption with a mixture of 50:50 (CO₂/CH₄) a higher deviation of the dynamic uptake from the values calculated by IAST is observed. A clear cause for this effect is difficult to identify. One possible explanation could be the high concentration of CO₂ in the mixture. Here, the number of CO₂ molecules is so high that the molecules can interfere with each other during transport, which can slow down the adsorption.

Based on the SC of two gases, the selectivities can be calculated directly via formula (1). Since the uptakes of the gases CH₄ and especially N₂ were as expected very low, the calculation of the selectivity, similar to IAST, is very difficult. To obtain such high selectivities as for example for PHA-Tr (static S, CO₂/N₂, 85:15, 40 °C), extremely small N₂ uptake must be measured, exceeding the detection limit of the dynamic instrument. The lowest uptake we could measure for N₂ was 0.259 mmol/g. Since the breakthrough is very fast, it is possible that the dead time correction cannot be performed correctly and the values are overinterpreted. Dead time measurements are listed in Figure S45. Overall, values of up to 144 for selectivity can nevertheless be obtained with the help of these measurements. To test the actual performance of the materials, even lower gas flows must be measured or the sample quantity increased.

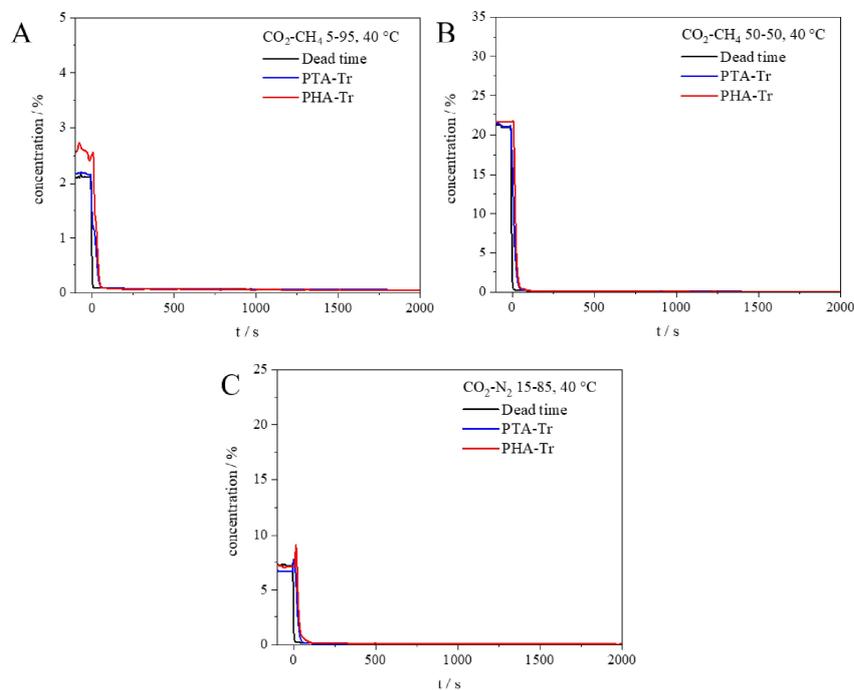


Figure 7: Desorption of dead time measurement (black), PTA-Tr (red) and PHA-Tr (blue) for measurements at 40 °C with a gas composition CO₂/CH₄ 5:95 (A), CO₂/CH₄ 50:50 (B) and CO₂/N₂ 15:85 (C).

A final important characteristic is the regenerability of the materials. As already mentioned, most materials with excellent CO₂ selectivity have to be regenerated in a very extensive procedure, e.g. by heating at very high temperatures. Here, regeneration occurs simply by just streaming helium through the sample at the measurement temperature. The fast regeneration is evident in the desorption curves in Figure 7 and Figure S49. To ensure that the regeneration proceeds to its full extent and to investigate the cycle stability, the sample is loaded and regenerated several times and the values are examined (Figure 8). It was also shown that both polymers achieve stable values over at least five cycles, which indicates long-term stability.

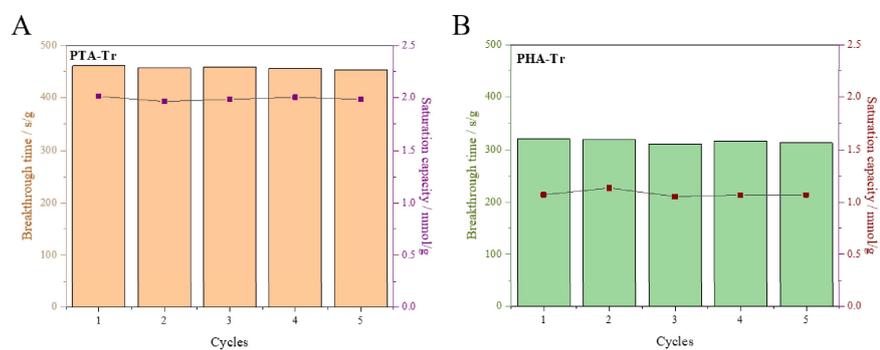


Figure 8: Cycling stability for dynamic sorption over five cycles for PTA-Tr (A) and PHA-Tr (B). Measuring data: CO₂/CH₄ 50:50 in He, 32 mL/min, 0 °C. Orange/green represents the specific breakthrough time, purple/red represents the saturation capacity.

5 Conclusion

A successful synthesis with high yield of 74 % of two MOPIs (PTA-Tr and PHA-Tr) was implemented. The basic building blocks used in this synthesis are almost identical, differing only in the number of functional groups. The high amino content of the monomer 2,3,6,7,14,15-hexaaminotriptycene hexachloride in PHA-Tr generated free amino groups in the porous system. However, the expected imide/amine ratio of 1:1 was not achieved as several amino groups reacted per triptycene monomer. Thus, for every 11 imides, only 4 amines remain unfunctionalized. The consequence of this is either a significantly stronger degree of crosslinking, or the generation of further free functional groups of the anhydride.

Despite the resulting significantly different morphology of PHA-Tr, both achieve a comparable surface area (BET, Ar @ 87 K) of 549 (PTA-Tr) and 604 m²/g (PHA-Tr), respectively, and 753 (PTA-Tr) and 870 m²/g (PHA-Tr) for CO₂ (NLDFT, CO₂ @ 273 K). Excellent values of up to 3.7 mmol/g are obtained for the uptake of CO₂ of the polymers. Again, the polymers behave similarly, showing, for example, comparable CO₂ and CH₄ uptakes and selectivities. A clear difference is obtained when comparing the N₂ uptake. The increased affinity for CO₂ and increased nitrophobicity due to the free amino groups significantly lowers the affinity of N₂ uptake for PHA-Tr. Accordingly, the selectivity calculated via IAST is huge.

Since of static physisorption only represent the values at equilibrium and the selectivities need to be calculated from the single gas isotherms, the results represent a distorted picture of reality. For this reason, dynamic flow studies were performed in this work. For good performance of the materials in dynamic flow and to improve the kinetics/dynamics of the polymers, both were synthesized in a mixture of *m*-cresol and toluene, as it has been shown in previous work that this mixture leads to a sponge-like morphology that can facilitate the transport of gases through the system into the pores. It was found that the uptakes and selectivities were almost identical to the static ones, indicating excellent kinetics of the polymer. Dynamic selectivities of up to 144 (CO₂ over CH₄ 5:95 at 40 °C) at a specific breakthrough time of 386 s/g are obtained. Only in the measurements with a ratio of 50:50 (CO₂/CH₄) the dynamic values are lower than the static ones in comparison. Here, selectivities of only 6 (PTA) and 2 (PHA) were achieved, which represent just approx. 35 % (PTA) and 15 % (PHA), respectively, of the selectivities calculated via IAST. It seems that with increasing concentration the fast kinetics become more important and therefore the values do not reach the static ones.

Overall, two excellent polymers have been synthesized that provide remarkable results in the capture of CO₂ from gas mixtures. The studies have shown that a high content of

nitrogen-containing groups can increase CO₂ uptake and decrease N₂ uptake. The dynamic measurements show that excellent kinetics are achieved. At higher CO₂ concentrations, the performance in the dynamic flux decreases somewhat. This shows the importance of studies in dynamic flow, as the results can be significantly different from the static ones, but more realistic. By being able to measure very small sample sizes, early investigations in this case can influence the design of the materials early on, before costly upscaling has to be done. This is an important step towards the introduction of POPs for industrial processes.

6 Acknowledgement

The authors thank Beate Bojer and Dr. Renée Siegel for performing solid-state NMR measurements, Marco Schwarzmann for taking SEM and EDX images and Dr. Ulrike Lacher for performing mass spectrometry experiments. We gratefully thank Prof. Josef Brey, Prof. Rhett Kempe and Prof. Hans-Werner Schmidt for access to the respective instruments.

7 References

- 1 P. Gabrielli, M. Gazzani and M. Mazzotti, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, **59**, 7033–7045.
- 2 T. P. Senftle and E. A. Carter, *Acc. Chem. Res.*, 2017, **50**, 472–475.
- 3 C. Chao, Y. Deng, R. Dewil, J. Baeyens and X. Fan, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2020, **138**, 110490.
- 4 NOAA National Centers for Environmental Information, *State of the Climate: Global Climate Report for Annual 2018*, 2019.
- 5 National Oceanic and Atmospheric Administration, Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>, (accessed 24 June 2023).
- 6 F. Vega, F. M. Baena-Moreno, L. M. Gallego Fernández, E. Portillo, B. Navarrete and Z. Zhang, *Appl. Energy*, 2020, **260**, 114313.
- 7 R. M. Cuéllar-Franca and A. Azapagic, *J. CO₂ Util.*, 2015, **9**, 82–102.
- 8 A. I. Osman, M. Hefny, M. I. A. Abdel Maksoud, A. M. Elgarahy and D. W. Rooney, *Environ. Chem. Lett.*, 2021, **19**, 797–849.
- 9 P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber and T. E. Müller, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7281–7305.
- 10 J. M. Vadillo, L. Gómez-Coma, A. Garea and A. Irabien, *Energy & Fuels*, 2021, **35**, 111–136.
- 11 T. Lockwood, *Energy Procedia*, 2017, **114**, 2658–2670.
- 12 N. MacDowell, N. Florin, A. Buchard, J. Hallett, A. Galindo, G. Jackson, C. S. Adjiman, C. K. Williams, N. Shah and P. Fennell, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1645.
- 13 A. A. Olajire, *Energy*, 2010, **35**, 2610–2628.

- 14 W. Conway, S. Bruggink, Y. Beyad, W. Luo, I. Melián-Cabrera, G. Puxty and P. Feron, *Chem. Eng. Sci.*, 2015, **126**, 446–454.
- 15 A. Samanta, A. Zhao, G. K. H. Shimizu, P. Sarkar and R. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 1438–1463.
- 16 L.-H. Zhang, W.-C. Li, L. Tang, Q.-G. Wang, Q.-T. Hu, Y. Zhang and A.-H. Lu, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 24285–24290.
- 17 Y. Sun, H. N. Sharma and E. A. Glascoe, *Transp. Porous Media*, 2019, **130**, 655–673.
- 18 T. Gelles, A. A. Rownaghi and F. Rezaei, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 24172–24180.
- 19 R. Krishna, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 19756–19781.
- 20 G. R. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 5797–5811.
- 21 C. Wedler, A. Arami-Niya, G. Xiao, R. Span, E. F. May and M. Richter, *Energy Procedia*, 2019, **158**, 1792–1797.
- 22 C. Shen and Z. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 17585–17593.
- 23 R. Ge, D. Hao, Q. Shi, B. Dong, W. Leng, C. Wang and Y. Gao, *J. Chem. Eng. Data*, 2016, **61**, 1904–1909.
- 24 K. Wang, H. Huang, D. Liu, C. Wang, J. Li and C. Zhong, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, **50**, 4869–4876.
- 25 H. A. Patel, S. Hyun Je, J. Park, D. P. Chen, Y. Jung, C. T. Yavuz and A. Coskun, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 1357.
- 26 M. Sin, N. Kavooosi, M. Rauche, J. Pallmann, S. Paasch, I. Senkowska, S. Kaskel and E. Brunner, *Langmuir*, 2019, **35**, 3162–3170.
- 27 J. Ozdemir, I. Mosleh, M. Abolhassani, L. F. Greenlee, R. R. Beitle and M. H. Beyzavi, *Front. Energy Res.*, 2019, **7**, 77.
- 28 S. Kandambeth, K. Dey and R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 1807–1822.
- 29 X. Feng, X. Ding and D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 6010.
- 30 A.-H. Lu and G.-P. Hao, *Annu. Reports Sect. 'A' Inorg. Chem.*, 2013, **109**, 484.
- 31 W. Wang, M. Zhou and D. Yuan, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 1334–1347.

-
- 32 S. K. Das, P. Bhanja, S. K. Kundu, S. Mondal and A. Bhaumik, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 23813–23824.
- 33 Z. Chang, D.-S. Zhang, Q. Chen and X.-H. Bu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 5430–42.
- 34 L. Zou, Y. Sun, S. Che, X. Yang, X. Wang, M. Bosch, Q. Wang, H. Li, M. Smith, S. Yuan, Z. Perry and H.-C. Zhou, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1700229.
- 35 Z. Xiang, D. Cao, F. Svec, O. M. Yaghi, G. Su, V. B. Shields, M. G. Spencer, J. Park, W. R. Dichtel, V. Shantarovich, S. H. Jhung, G. Ferey, A. Steiner, G. M. Day, A. I. Cooper, A. M. Z. Slawin, A. Steiner and A. I. Cooper, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 2691–2718.
- 36 P. Bhanja, A. Modak and A. Bhaumik, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 244–257.
- 37 M. Rieß, R. Siegel, J. Senker and J. Breu, *Cell Reports Phys. Sci.*, 2020, **1**, 100210.
- 38 E. E. Ünveren, B. Ö. Monkul, Ş. Sarioğlu, N. Karademir and E. Alper, *Petroleum*, 2017, **3**, 37–50.
- 39 M. Jahandar Lashaki, S. Khiavi and A. Sayari, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 3320–3405.
- 40 Y. Lin, C. Kong and L. Chen, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 32598–32614.
- 41 T. İslamoğlu et al., *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 10259.
- 42 A. Möller, R. Eschrich, C. Reichenbach, J. Guderian, M. Lange and J. Möllmer, *Adsorption*, 2017, **23**, 197–209.
- 43 A. K. Sekizkardes, P. Wang, J. Hoffman, S. Budhathoki and D. Hopkinson, *Mater. Adv.*, 2022, **3**, 6668–6686.
- 44 M. Breunig, M. Dorner and J. Senker, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 12797–12806.
- 45 F. Akhtar, L. Andersson, S. Ogunwumi, N. Hedin and L. Bergström, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, **34**, 1643–1666.
- 46 R. Bera, M. Ansari, A. Alam and N. Das, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2019, **1**, 959–968.
- 47 C. Klumpen, M. Breunig, T. Homburg, N. Stock and J. Senker, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 5461–5470.
- 48 J. Rouquerol, P. Llewellyn and F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, **160**, 49–56.

- 49 H. O. R. Landa, D. Flockerzi and A. Seidel-Morgenstern, *AIChE J.*, 2013, **59**, 1263–1277.
- 50 S. Lee, J. H. Lee and J. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, 2018, **35**, 214–221.
- 51 N. G. White and M. J. MacLachlan, *J. Org. Chem.*, 2015, **80**, 8390–8397.
- 52 J. H. C. And and M. J. MacLachlan, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 1442–1444.
- 53 M. Mastalerz, S. Sieste, M. Cenić and I. M. Opiel, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 6389–6393.
- 54 3P Instruments GmbH & Co. KG, dynamic-sorption-method/breakthrough-measurement, <https://www.dynamicsorption.com/dynamic-sorption-method/breakthrough-measurement/>, (accessed 20 March 2022).

Supporting Information

For

Dynamic Sorption with industrial relevant gas mixtures on
microporous organic polyimides with different functionalities

Marion Breunig,^a Melanie Dorner,^a Jürgen Senker^{*a}

- a. University of Bayreuth, Inorganic Chemistry III, Northern Bavarian NMR Centre(NBNC),
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany. E-mail: juergen.senker@uni-bayreuth.de

Content

1	Synthesis and Characterization of Monomer	4
1.1	Chemicals	4
1.2	Synthesis of Monomers	5
1.2.1	Triptycene.....	5
1.2.2	2,6,14-Trinitrotriptycene	6
1.2.3	2,3,6,7,14,15-Hexanitrotriptycene.....	6
1.2.4	2,6,14-Triaminotriptycene.....	7
1.2.5	2,3,6,7,14,15-Hexaaminotriptycene hexachloride.....	7
1.3	NMR Spectra of Monomers	8
1.3.1	Triptycene.....	8
1.3.2	2,6,14-Trinitrotriptycene	9
1.3.3	2,3,6,7,14,15-Hexanitrotriptycene.....	10
1.3.4	2,6,14-Triaminotriptycene.....	11
1.3.5	2,3,6,7,14,15-Hexaaminotriptycene hexachloride.....	12
1.4	IR Spectra of Monomers.....	14
2	Synthesis of Polymers	15
2.1	PTA-Tr (Poly-TriAminoTriptycene).....	15
2.2	PHA-Tr (Poly-HexAminoTriptycene).....	16
3	NMR- and IR-Spectra	17
3.1	¹³ C CP MAS NMR Spectra	17
3.2	¹⁵ N CP MAS NMR Spectra	17
3.3	¹³ C MAS NMR Spectra	18
3.4	IR Spectra	20
4	Elemental Analysis.....	21
5	Powder X-ray diffraction	21

6	Thermogravimetric Analysis.....	22
7	Scanning Electron Microscopy	23
8	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	24
9	Physisorption.....	29
9.1	Ar isotherms	29
9.2	CO ₂ isotherms.....	30
9.3	CO ₂ , N ₂ , CH ₄ isotherms.....	32
9.4	Heats of adsorption.....	33
9.5	Selectivities.....	34
9.6	Dynamic Sorption.....	36
9.6.1	Relative Breakthrough Curves	36
9.6.2	Dead time / Dead volume Breakthrough Curves	42
9.6.3	Saturation and Breakthrough Capacity.....	44
9.6.4	Specific Breakthrough time.....	45
9.6.5	Dynamic selectivity.....	45
9.6.6	Temperature increase during Adsorption.....	46
9.6.7	Regeneration.....	47
9.6.8	Cycling stability	47
10	References	48

1 Synthesis and Characterization of Monomer

1.1 Chemicals

Table S 1: List of used chemicals, their purities and distributor.

Chemicals	Company	Purity
Anthracene	Merck	96 %
Anthranilic acid	Alfa Aesar	98+ %
Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride	TCI Chemicals	>98 %
1-Butanol	Grüssing	99.5 %
Butanone	abcr	99 %
<i>m</i> -Cresol	abcr	99 %
1,2-Dichloroethane	Alfa Aesar	99+ %
1,2-Dimethoxaethane	abcr	99 %
1,4-Dioxane	Fisher Scientific	99.8 %
Ethanol	VWR	100 %
Hydrazine monohydrate	Sigma Aldrich	98 %
Hydrochloric acid	VWR	37 %
Isoquinoline	Sigma Aldrich	97 %
Maleic anhydride	Sigma Aldrich	≥99 %
Methanol	VWR	100 %
Nitric acid	Sigma Aldrich	≥65 %
Nitric acid	Merck	100 %
<i>n</i> -Pentyl nitrite	TCI Chemicals	95 %
Potassium hydroxide	Bernd Kraft GmbH	98 %
Raney nickel	Sigma Aldrich	Slurry in H ₂ O
Tetrahydrofuran	Acros Organics	99.9 %
Tin(II) chloride dihydrate	abcr	98 %
Toluene	Sigma Aldrich	≥99.7 %

1.2 Synthesis of Monomers

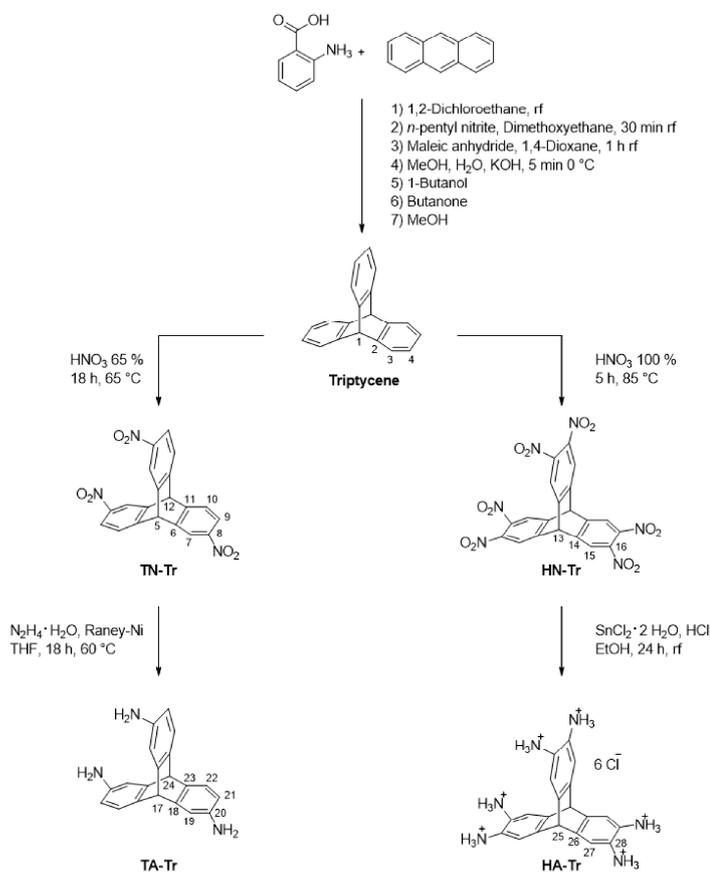


Figure S 1: Schematic representation of the synthesis of the two amino monomers 1.2.4 2,6,14-Triaminotriptycene (Ta-Tr) and 2,3,6,7,14,15-Hexaaminotriptycene hexachloride (Ha-Tr) via a three-step synthesis in each case.

1.2.1 Triptycene

A total amount of 8.91 g (50.00 mmol, 1 eq.) of anthracene was added to 200 mL 1,2-Dichloroethane under argon atmosphere. The mixture was heated to reflux and 8.08 mL (60 mmol, 1.2 eq.) *n*-pentyl nitrite were added. A solution of 7.54 g (55 mmol, 1.1 eq.) anthranilic acid in 75 mL dimethoxyethane was added dropwise within one hour and the mixture was stirred for another 0.5 h under reflux. The solvents were removed under vacuum. A solution of 4.90 g (50 mmol, 1 eq.) in 50 mL 1,4-dioxan was added to the solid and again stirred for one hour under reflux. After cooling to room temperature, the mixture was added to 250 mL methanol, 250 mL water and 25 g potassium hydroxide and stirred for 5 min. The resulting solid was filtered and washed with methanol/water (4:1). For further purification the

product was suspended in 75 mL 1-butanol, heated to 100 °C for 20 min and filtered. The solid was then added to 75 mL butanone and stirred for 1 h under reflux. The solution was filtered and added to 300 mL methanol to recrystallize at -20 °C. The product was filtered cold, washed with cold methanol and pentane and dried in *vacuo*.

Triptycene was observed as light brown solid. Yield: 3.61 g (14.16 mmol, 28 %). NMR spectra are listed in Figure S 2 and Figure S 3. The corresponding IR spectrum is shown in Figure S 13. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 5.63 (s, 2H, C₁-H), 6.98-7.00 (dd, 6H, C₄-H), 7.43-7.45 (dd, 6H, C₃-H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 53.05 (C-1), 124.12 (C-4), 125.42 (C-3), 145.79 (C-2) ppm. Anal. Found: C [94.29], H [5.55], N [0.07]. Calcd: C [94.45], H [5.55], N [0]. EI-MS [m/z] = 254. FT-IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3068, 3059, 3038, 3019, 1451.

1.2.2 2,6,14-Trinitrotriptycene

To 37.50 mL HNO₃ (65 %) 1.50 g (5.90 mmol, 1 eq.) triptycene were added and stirred for 18 h at 65 °C. The suspension was added to 150 mL water and stirred for one hour at room temperature. The solid was filtered and washed with water. For purification, a column chromatography with Et₂O/hexane (4:1) was performed and the product was dried in *vacuo*.

2,6,14-Trinitrotriptycene was observed as yellow solid. Yield: 2.05 g (5.26 mmol, 89 %). NMR spectra are listed in Figure S 4 and Figure S 5. The corresponding IR spectrum is shown in Figure S 13. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 6.40 (s, 1H, C₅-H), 6.45 (s, 1H, C₁₂-H), 7.82-7.84 (d, 2H, C₁₀-H), 8.03-8.05 (dd, 2H, C₉-H), 8.39-8.40 (d, 2H, C₇-H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 51.48 (C-5), 52.16 (C-12), 119.97 (C-7), 122.64 (C-9), 126.14 (C-10), 145.78 (C-6), 145.94 (C-8), 150.27 (C-11) ppm. Anal. Found: C [62.02], H [3.12], N [10.09]. Calcd: C [61.70], H [2.85], N [10.79]. EI-MS [m/z] = 389. FT-IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3074, 1516, 1339, 903, 857.

1.2.3 2,3,6,7,14,15-Hexanitrotriptycene

To 73.00 mL HNO₃ (100 %) 2.43 g (9.54 mmol, 1 eq.) triptycene were added at 0 °C. The suspension was stirred for 4 h at 85 °C. After cooling to room temperature, the suspension was added slowly to 500 mL water at 0 °C. The mixture was stirred for 24 h at room temperature. The resulting solid was filtered and washed with water. For further purification, the product was recrystallized with acetone and dried in *vacuo*.

2,3,6,7,14,15-Hexanitrotriptycene was observed as yellow solid. Yield: 3.96 g (7.56 mmol, 79 %). NMR spectra are listed in Figure S 6 and Figure S 7. The corresponding IR spectrum is shown in Figure S 13. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 6.67 (s, 2H, C₁₃-H), 8.43 (s, 6H,

C_{15-H}) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 51.09 (C-13), 122.99 (C-14), 131.52 (C-15), 140.62 (C-16), 148.31 (C-14) ppm. Anal. Found: C [45.82], H [1.54], N [16.03]. Calcd: C [45.91], H [1.45], N [15.42]. EI-MS [m/z] = 524. FT-IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3042, 1554, 1530, 1369, 1340, 913, 860.

1.2.4 2,6,14-Triaminotriptycene

A catalytic amount of Raney-nickel was dried in vacuo and stored under inert gas. 15 mL dry THF and 0.49 g (1.25 mmol, 1 eq.) 2,6,14-trinitrotriptycene were added. At room temperature 0.81 mL (16.60 mmol, 13.3 eq.) hydrazine monohydrate was added dropwise and the mixture was stirred for 18 h at 60 °C. The solution was filtered warm and washed with THF. The solvent was removed under vacuum and the resulting solid was dried in *vacuo*.

2,6,14-Triaminotriptycene was observed as white solid. Yield: 0.32 g (1.06 mmol, 85 %). NMR spectra are listed in Figure S 8 and Figure S 9. The corresponding IR spectrum is shown in Figure S 13. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃-d): d = 3.40 (s, 6H, N-H₂), 4.93-5.00 (dd, 2H, C_{17/24-H}), 6.16-6.20 (m, 3H, C_{21-H}), 6.64-6.66 (m, 3H, C_{19-H}), 6.97-7.00 (m, 3H, C_{22-H}) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃-d): d = 51.40-54.39 (C-17/24), 110.39-111.73 (C-19/21), 123.37-123.84 (C-22), 135.54-137.28 (C-23), 143.35-143.57 (C-19), 146.33-147.82 (C-20) ppm. EI MS [m/z] = 299. FT IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3335, 3003, 1624.

1.2.5 2,3,6,7,14,15-Hexaaminotriptycene hexachloride

To a solution of 1.00 g (1.91 mmol, 1 eq.) 2,3,6,7,14,15-hexanitrotriptycene in 120 mL ethanol 14.26 g (63.20 mmol, 33.8 eq.) SnCl₂·2H₂O and 48 mL HCl (37 %) were added and stirred for 24 h under reflux. The resulting solid was filtered, washed with HCl and dried in *vacuo*.

2,3,6,7,14,15-Hexaaminotriptycene hexachloride was observed as white solid. Yield: 1.07 g (1.91 mmol, 100 %). NMR spectra are listed in Figure S 10, Figure S 11 and Figure S 12. The corresponding IR spectrum is shown in Figure S 13. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): d = 5.29 (s, 2H, C_{25-H}), 7.02 (2, 6H, C_{27-H}) ppm. ¹³C CP MAS NMR (75 MHz): d = 52.93-53.36 (C-25), 123.29 (C-27), 145.60 (C-26), 146.48 (C-28) ppm. ¹⁵N CP MAS NMR (30 MHz): d = -321.40 (-NH₃⁺) ppm. Anal. Found: C [44.45], H [5.25], N [15.04]. Calcd: C [42.73], H [4.48], N [14.95]. EI MS [m/z] = 344. FT IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3424, 2558.

1.3 NMR Spectra of Monomers

1.3.1 Triptycene

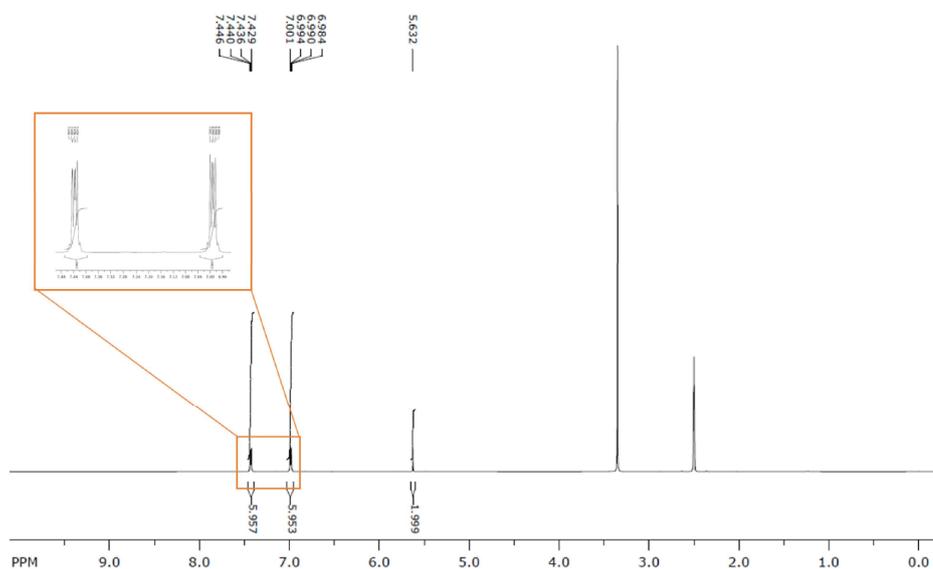


Figure S 2: ^1H NMR spectrum of Triptycene in DMSO-d_6 .

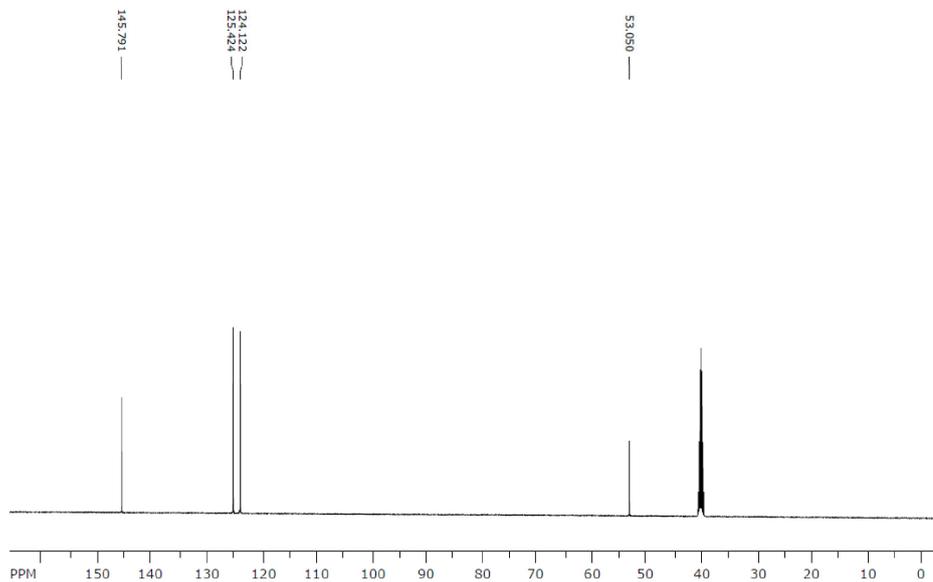
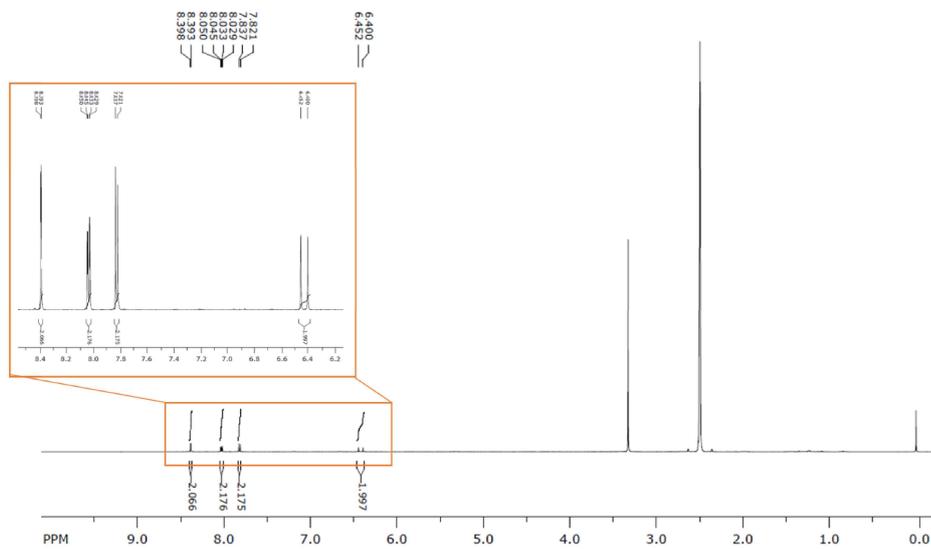


Figure S 3: ^{13}C NMR spectrum of Triptycene in DMSO-d_6 .

1.3.2 2,6,14-Trinitrotriptycene



1.3.3 2,3,6,7,14,15-Hexanitrotriptycene

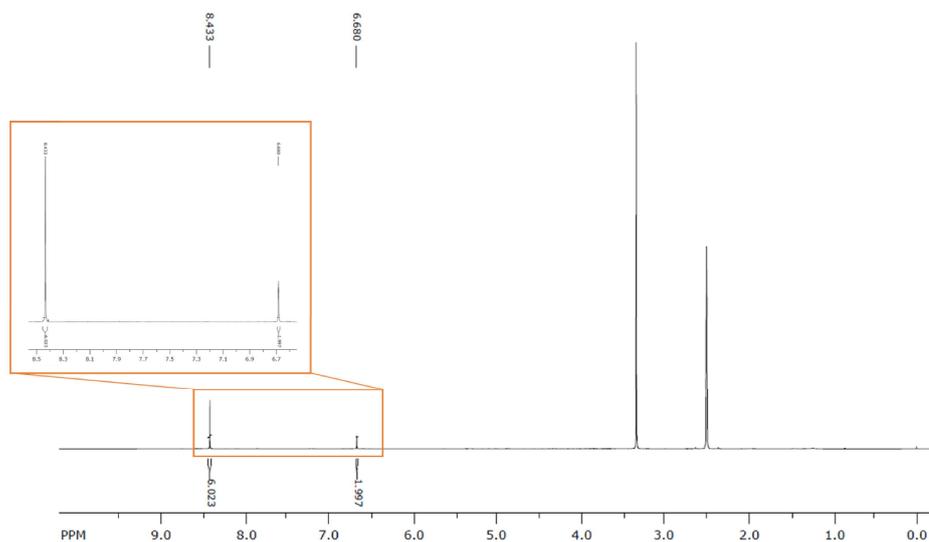


Figure S 6: ¹H NMR spectrum of 2,3,6,7,14,15-Hexanitrotriptycene in DMSO-d₆.

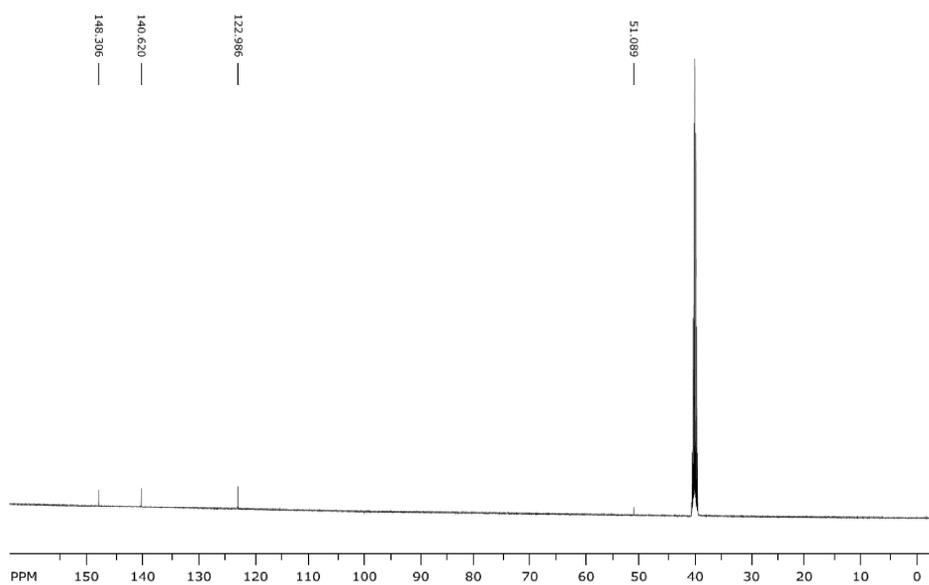
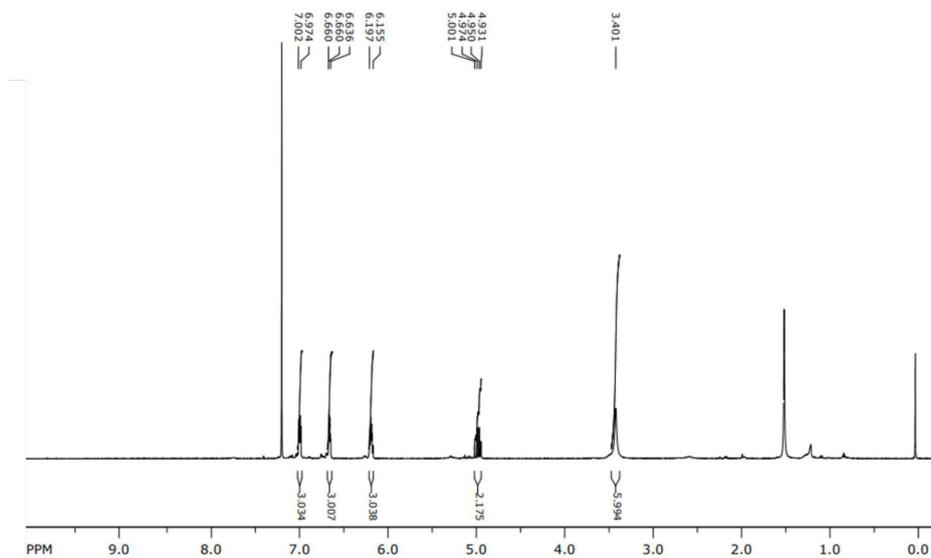
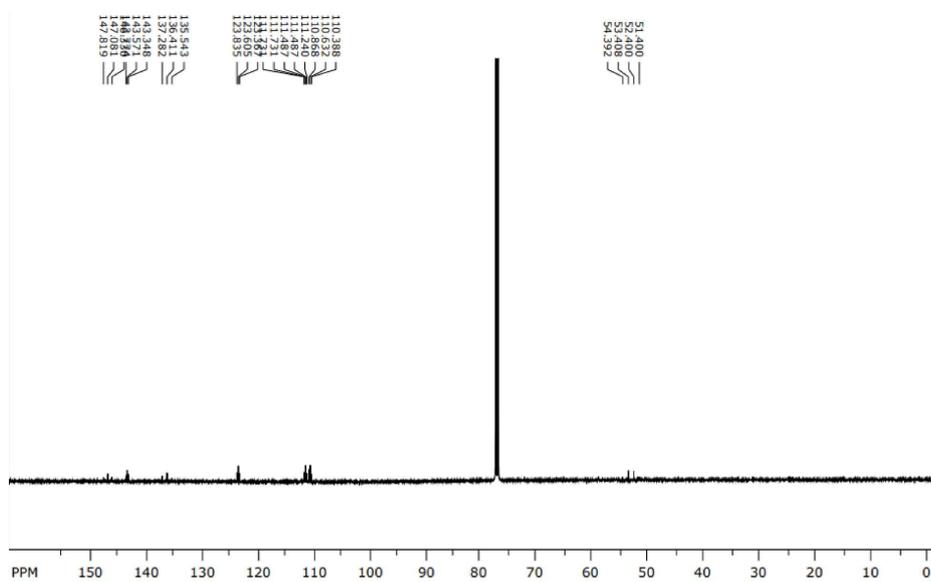


Figure S 7: ¹³C NMR spectrum of 2,3,6,7,14,15-Hexanitrotriptycene in DMSO-d₆.

1.3.4 2,6,14-Triaminotriptycene

Figure S 8: ^1H NMR spectrum of 2,6,14-Triaminotriptycene $\text{CDCl}_3\text{-d}$.Figure S 9: ^{13}C NMR spectrum of 2,6,14-Triaminotriptycene $\text{CDCl}_3\text{-d}$.

1.3.5 2,3,6,7,14,15-Hexaaminotriptycene hexachloride

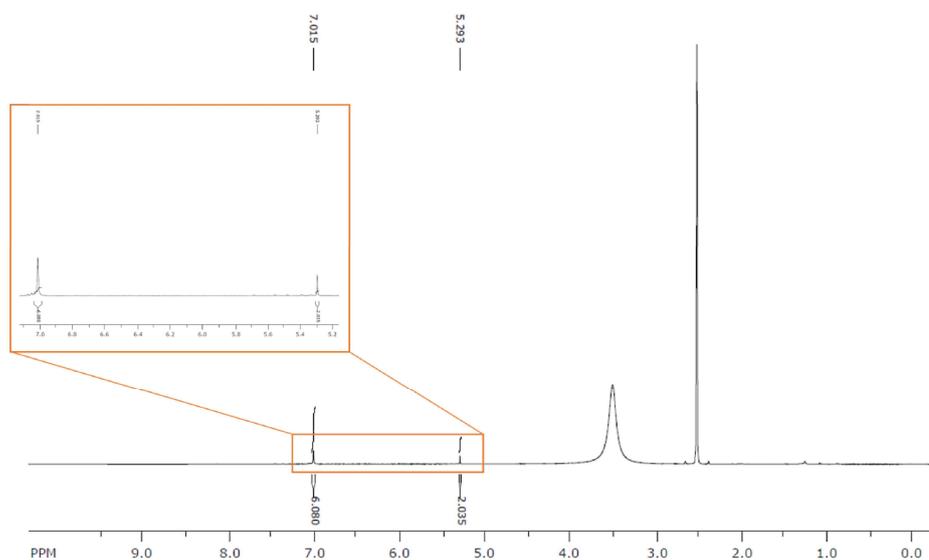


Figure S 10: ^1H NMR spectrum of 2,3,6,7,14,15-Hexaaminotriptycene hexachloride DMSO- d_6 .

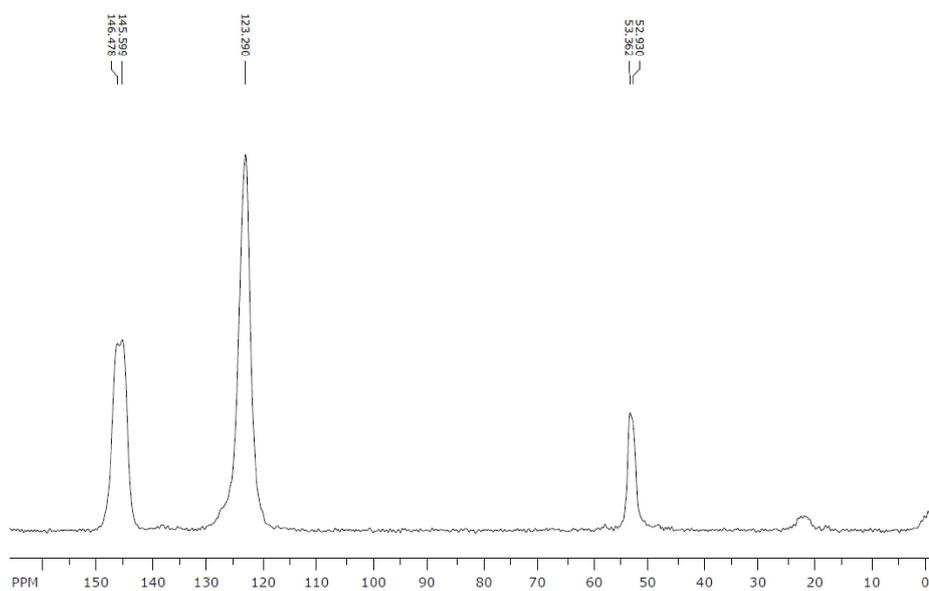


Figure S 11: ^{13}C CP MAS NMR spectrum of 2,3,6,7,14,15-Hexaaminotriptycene hexachloride.

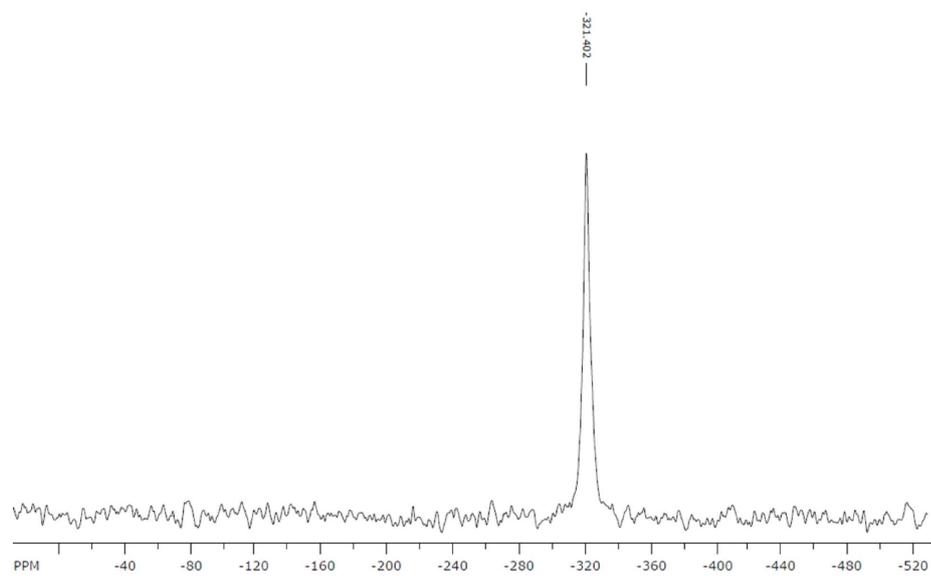


Figure S 12: ^{15}N CP MAS NMR spectrum of 2,3,6,7,14,15-Hexaaminotriptycene hexachloride.

1.4 IR Spectra of Monomers

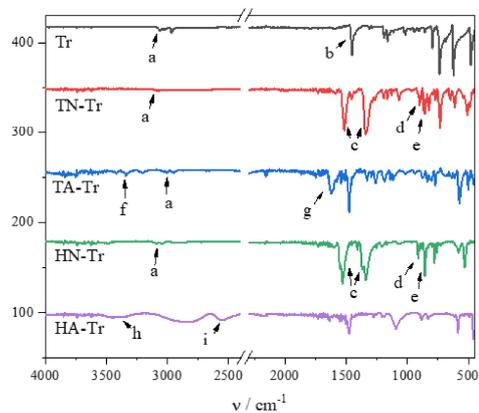


Figure S 13: FTIR spectra of the Monomers Triptycene (black), 2,6,14-Trinitrotriptycene (red), 2,6,14-Triaminotriptycene (blue), 2,3,6,7,14,15-Hexanitrotriptycene (green) and 2,3,6,7,14,15-Hexaaminotriptycene hexachloride (purple) measured at 450-4000 cm^{-1} . a: aromatic C-H stretching vibration ($\sim 3070 \text{ cm}^{-1}$), b: aromatic C=C stretching vibration ($\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$), c: asymmetric ($\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$) and symmetric ($\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$) stretching vibration of aromatic $-\text{NO}_2$ group, d: C-N stretching vibration of aromatic $-\text{NO}_2$ group ($\sim 900 \text{ cm}^{-1}$), e: aromatic $-\text{NO}_2$ deformation vibration ($\sim 860 \text{ cm}^{-1}$), f: N-H stretching vibration of primary aromatic amine (3350 cm^{-1}), g: N-H deformation vibration of primary aromatic amines ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$), h: N-H⁺ stretching vibration of $-\text{NH}_3^+$ group ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$), i: N-H⁺ deformation vibration of $-\text{NH}_3^+$ group ($\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$).

PTA-Tr was observed as beige solid. Yield: 0.46 g (0.74 mmol, 74 %). NMR spectra are listed in Figure 3. The corresponding IR spectrum is shown in Figure S 16. ^{13}C NMR (CP-MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 177 (C-7), 146 (C-2), 131 (C-3), 123 (C-10), 54 (C-1), 43 (C-8), 35 (C-9). ^{15}N NMR (CP-MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -189 (-CO-N-CO-). Anal. Found: C [70.48], H [4.20], N [7.84]. Calcd: C [72.20], H [4.45], N [8.42]. FT-IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 1781, 1708, 1483.

2.2 PHA-Tr (Poly-HexAminoTriptycene)

A total amount of 0.25 g of 2,3,6,7,14,16-hexaaminotriptycene hexachloride (0.45 mmol, 1 eq.) and 0.32 mL isoquinoline (2.72 mmol, 6 eq.) was added to 18.5 mL *m*-cresol and stirred at rt under argon atmosphere. After 24 h, 0.17 g of bicyclo[2,2,2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride (0.68 mmol, 1.5 eq.) and 18.5 mL of toluene were added and the following heating protocol was started: 4 h at 40 °C, 4 h at 60 °C, 6 h at 80 °C, 6 h at 100 °C, 8 h at 120 °C, 8 h at 140 °C, 16 h at 160 °C and 24 h at 190 °C. After cooling down to rt, the resulting solid was filtered and washed with toluene, dichloromethane and methanol. Additional purification was achieved by extraction in a Soxhlet apparatus with tetrahydrofuran for 24 h. The resulting polymer was dried in *vacuo* at 120 °C.

PHA-Tr was observed as purple solid. Yield: 0.22 g (0.33 mmol, 74 %). NMR spectra are listed in Figure 3 and Figure S 15. The corresponding IR spectrum is shown in Figure S 16 ^{13}C NMR (CP-MAS, 12.5 kHz): δ [ppm] = 176 (C-7), 147 (C-5), 142 (C-2), 132 (C-3), 125 (C-10), 115 (C-6), 108 (C-4), 53 (C-1), 43 (C-8), 34 (C-9). ^{15}N NMR (CP-MAS, 5 kHz): δ [ppm] = -193 (-CO-N-CO-), -328 (-NH₂). Anal. Found: C [71.90], H [3.21], N [6.16]. Calcd: C [75.35], H [2.86], N [6.63]. FT-IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 3486-3139, 1781, 1702, 1629, 1489.

3 NMR- and IR-Spectra

3.1 ^{13}C CP MAS NMR Spectra

Table S 2: Assignment of ^{13}C NMR shifts (All values are given in ppm).

Polymer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PTA-Tr	54	146	131	-	-	-	177	43	35	123
PHA-Tr	53	142	132	108	147	115	176	43	34	125

3.2 ^{15}N CP MAS NMR Spectra

Table S 3: Assignment of ^{15}N NMR shifts (All values are given in ppm).

Polymer	a	b
PTA-Tr	-	-189
PHA-Tr	-181	-193

3.3 ^{13}C MAS NMR Spectra

To calculate the ratios of the two monomers in the polymer PHA-Tr, a ^{13}C MAS NMR spectrum was measured. Since integration and detection of the individual peaks for each carbon atom is not possible due to the broad peaks and the overlapping of some peaks, the peaks are divided into three well-separated groups. The peak at ~ 170 ppm describes only one carbon group, which is the one of imide carbons in the anhydride building block (C-7 (blue)). This integral is named group x and is normalized to 1.

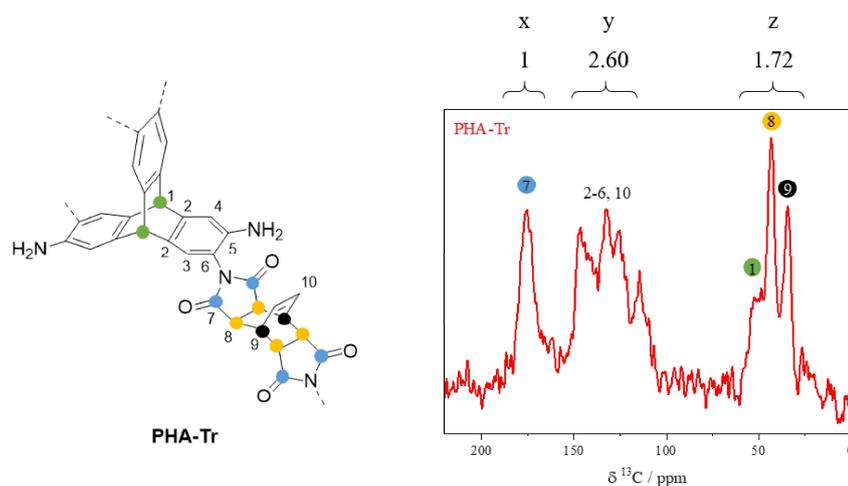


Figure S 15: ^{13}C MAS NMR spectrum (right side) of PHA-Tr (left side) with integrals separated in groups x, y and z and the assignment of carbons (colored circles).

The group y ranging from ~ 150 to ~ 100 ppm includes the aromatic carbons, as well as the double bond in the anhydride linker. The total integral of group y is 2.60. Group z at ~ 60 to ~ 30 ppm describes the alkyl carbons of both linker (C-1 (green), C-8 (yellow), C-9 (black)). Table S 4 lists the individual carbon groups with their abundance in triptycene and in the anhydride. For an anhydride monomer, there are four times C-7 (blue), four times C-8 (yellow), twice C-9 (black) and twice the carbon of the double bond. For the triptycene building block, there are two times C-1 (green) and eighteen times aromatic carbons.

Table S 4: Quantity of C-1, C-7, C-8, C-9, aromatic carbons and carbons of the double bond in the respective monomer.

Carbon	Green (1)	Blue (7)	Yellow (8)	Black (9)	Aromatics (2-6)	Double Bond (10)
Quantity of C in the respective monomer	2	4	4	2	18	2

The total integral from all three integration groups (x, y and z) is 5.26 and is composed of both monomers in the ratio required. This can be represented as the following equation.

$$(2a + 18a) + (4b + 4b + 2b + 2b) = 5.26$$

triptycene anhydride

With: a: proportion of triptycene linker
b: proportion of anhydride linker

Since integration group x consists only of C-7 (blue) of the anhydride linker (b), equation 1) can be set as follows.

1) $4b = 1$

Equation 2) and equation 3) describe the integration groups y and z.

2) $2a + 4b + 2b = 1.72$

3) $18a + 2b = 2.60$

→ $a=2, b=4.43$

By solving equation 1) follows: $b = 0.25$. By substituting b into equation 2) or 3), as well as the formula of the total integral follows: $a = 0.113$. The ratio of triptycene (a) to anhydride (b) is therefore 0.12:0.25, or 2:4.43.

3.4 IR Spectra

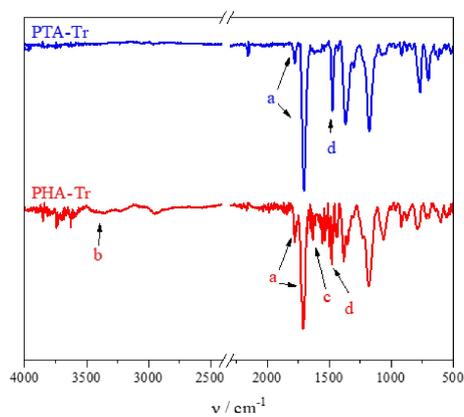


Figure S 16: Assignment of IR signals (All values are given in cm^{-1}). a: imide six- and five-membered ring, b: N-H stretching vibration of primary aromatic amine, c: N-H deformation vibration of primary aromatic amines, d: aromatic -C=C- stretching vibration.

Table S 5: Assignment of IR signals (All values are given in cm^{-1}). a: imide six- and five-membered ring, b: N-H stretching vibration of primary aromatic amine, c: N-H deformation vibration of primary aromatic amines, d: aromatic -C=C- stretching vibration.

Polymer	a	b	c	d
PTA-Tr	1781	1708	-	1483
PHA-Tr	1781	1702	3486-3139	1629 1489

4 Elemental Analysis

Table S 6: Experimental data, theoretical data and the calculated deviation of CHN analysis. Red marks high deviations. Tr: Triptycene linker, BTCD: bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride linker, NH₂: free and unreacted amino groups in the system, H₂O: water molecules incorporated into the network.

		Exp.			Theo.			Deviation		
		C	H	N	C	H	N	C	H	N
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PTA-Tr	(Tr) ₂ (BTCD) ₃	70.13	4.06	6.35	73.90	3.75	6.80	3.77	0.31	0.45
	(Tr) ₂ (BTCD) ₃ (NH ₂) ₃	56.10	4.67	8.84	68.88	3.95	12.68	12.78	0.72	3.84
PHA-Tr	(Tr) ₂ (BTCD) _{4,4} (NH ₂) _{1,6}	56.10	4.67	8.84	68.70	3.58	10.36	12.60	1.09	1.52
	(Tr) ₂ (BTCD) _{4,4} (NH ₂) _{1,6} (H ₂ O) ₁₀	56.10	4.67	8.84	61.84	4.34	9.32	5.74	0.33	0.48
	(Tr) ₂ (BTCD) _{4,4} (NH ₂) _{1,6} (H ₂ O) ₁₆	56.10	4.67	8.84	58.34	4.73	8.80	2.24	0.06	0.04

5 Powder X-ray diffraction

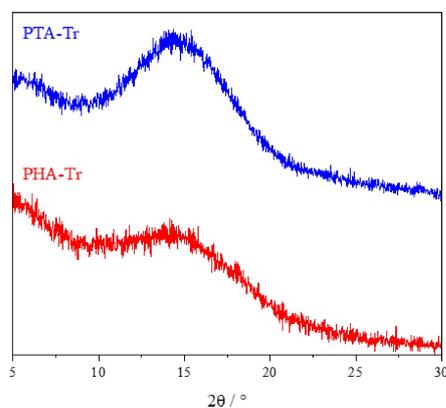


Figure S 17: Powder x-ray diffraction pattern of PTA-Tr and PHA-Tr (5-30 °2θ, Cu-K_α).

6 Thermogravimetric Analysis

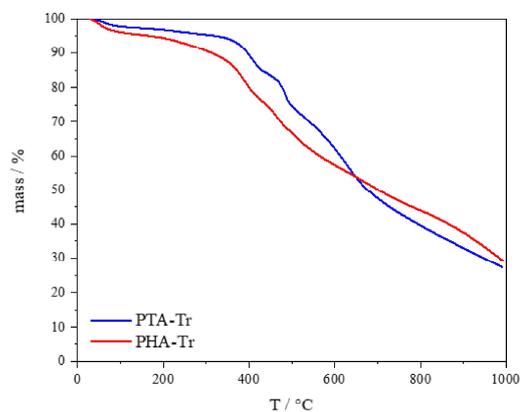


Figure S 18: Thermogravimetric analysis of PTA-Tr (blue) and PHA-Tr (red) (30-1000 °C, 10 K/min, under N₂).

Table S 7: Temperature at which 5 wt% mass loss occurs detected from TGA for PTA-Tr and PHA-Tr.

Polymer	T _{-5wt%} [°C]
PTA-Tr	373
PHA-Tr	289

7 Scanning Electron Microscopy

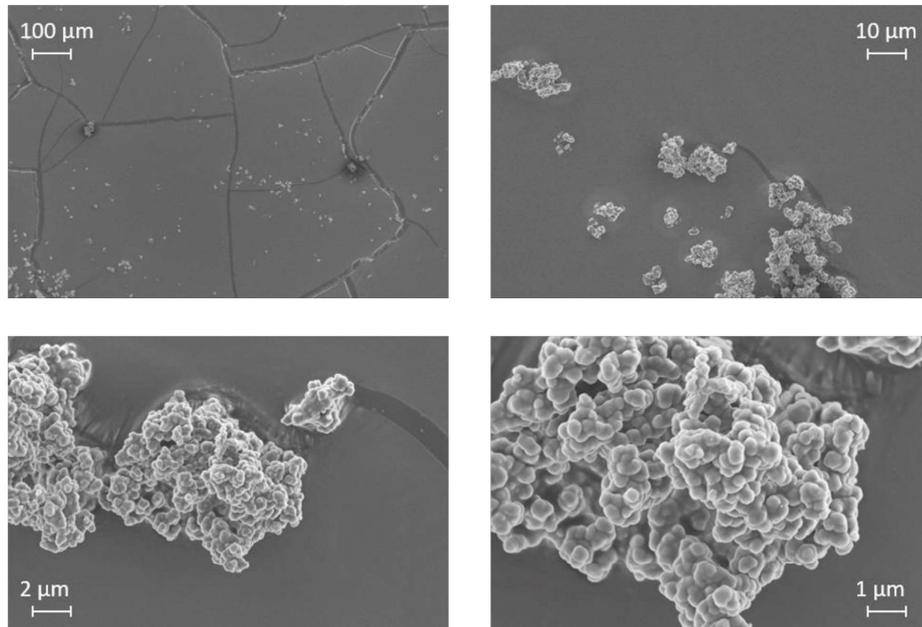


Figure S 19: SEM Images of PTA-Tr.

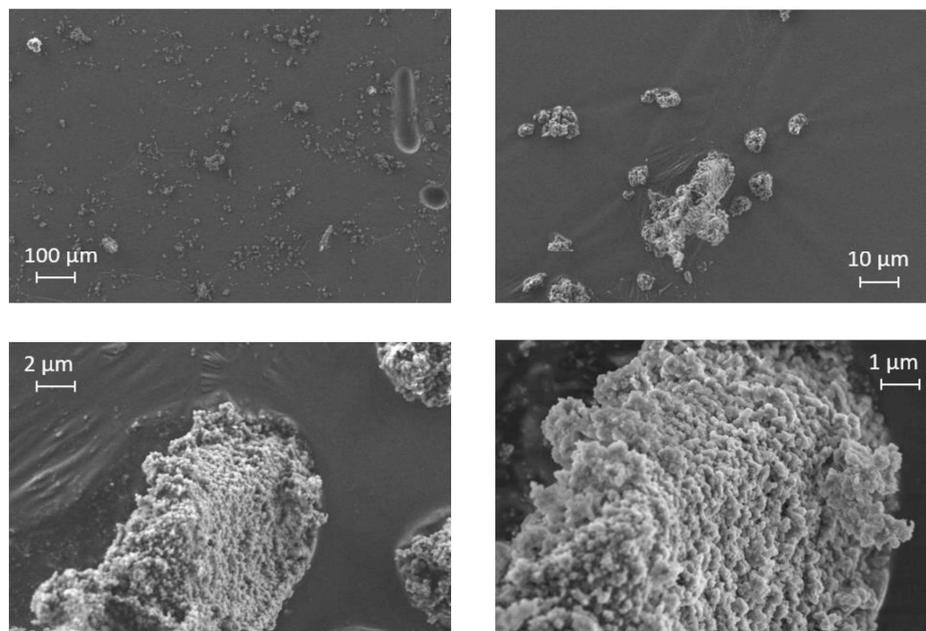
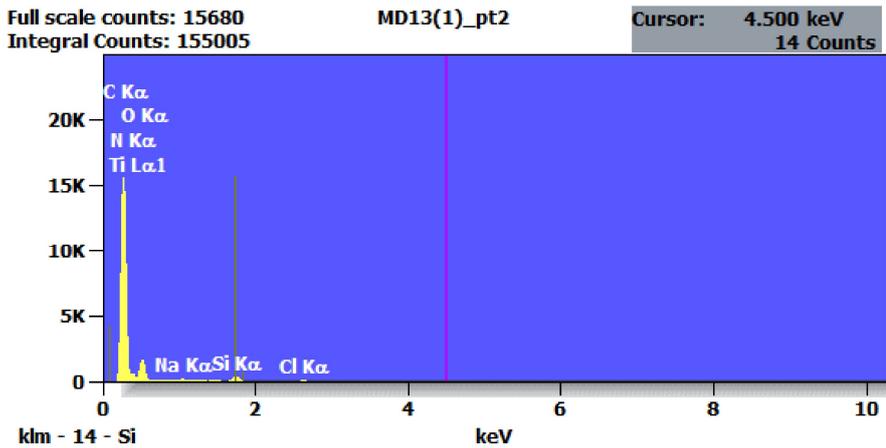
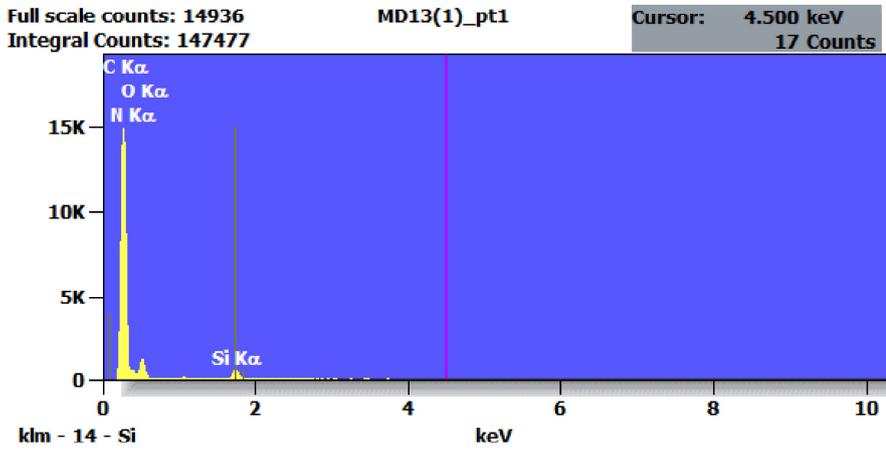
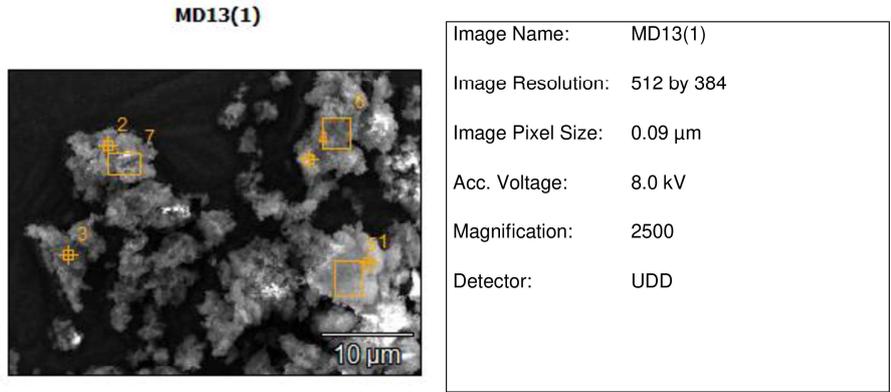


Figure S 20: SEM Images of PHA-Tr.

8 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy



MD13(1)

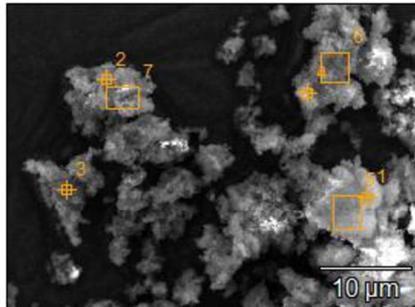
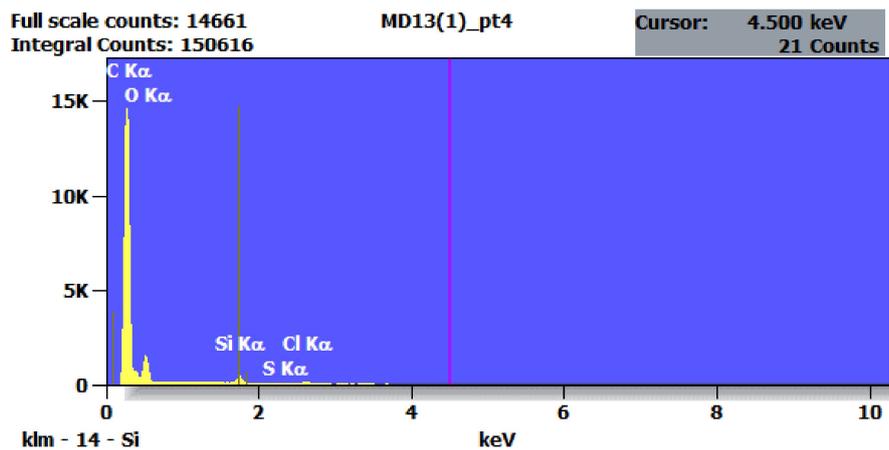
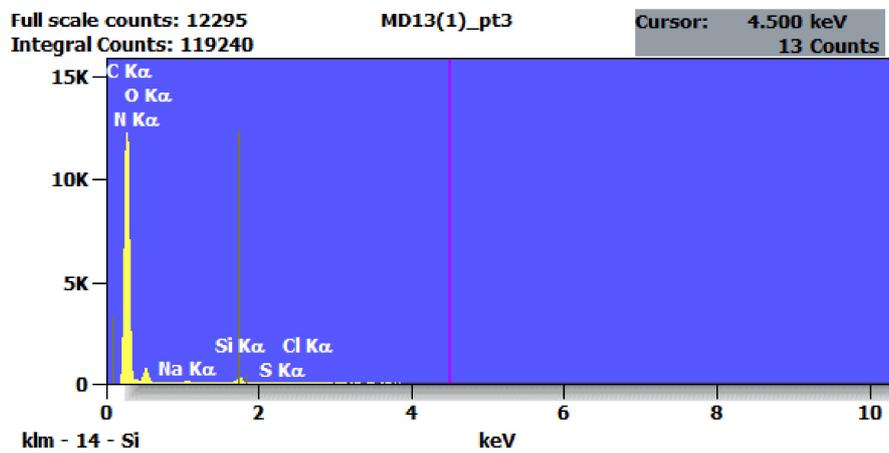


Image Name:	MD13(1)
Image Resolution:	512 by 384
Image Pixel Size:	0.09 µm
Acc. Voltage:	8.0 kV
Magnification:	2500
Detector:	UDD



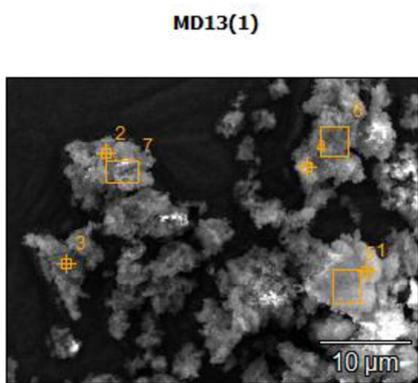
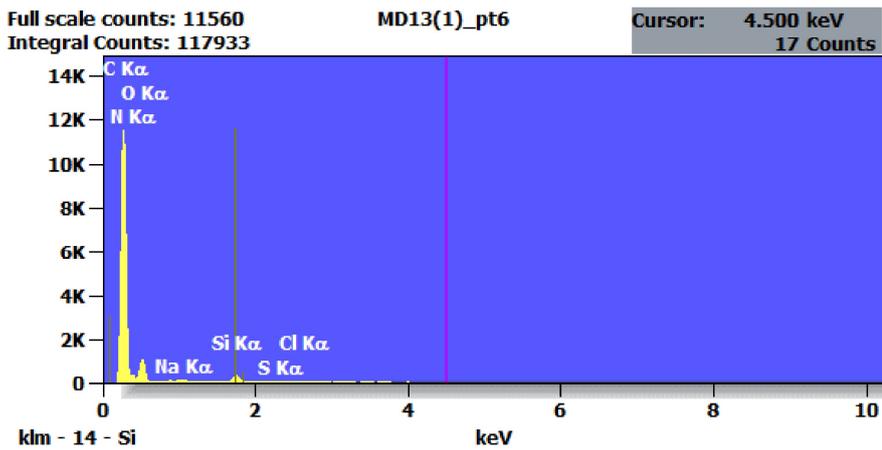
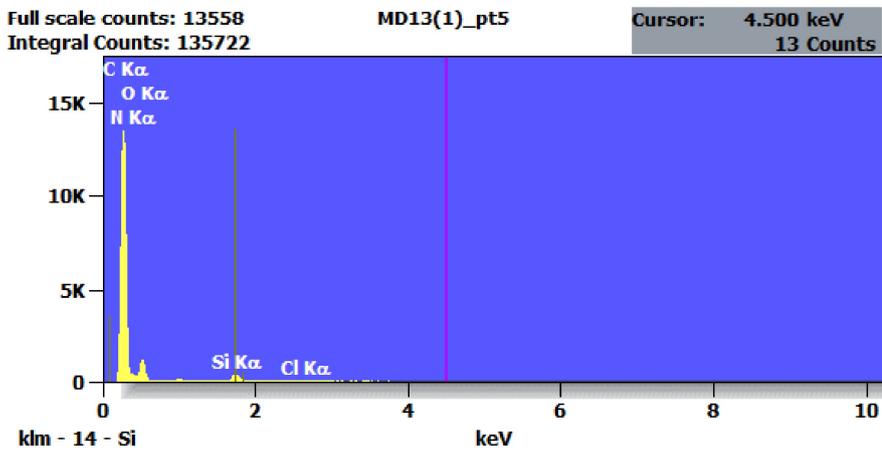


Image Name:	MD13(1)
Image Resolution:	512 by 384
Image Pixel Size:	0.09 µm
Acc. Voltage:	8.0 kV
Magnification:	2500
Detector:	UDD



MD13(1)

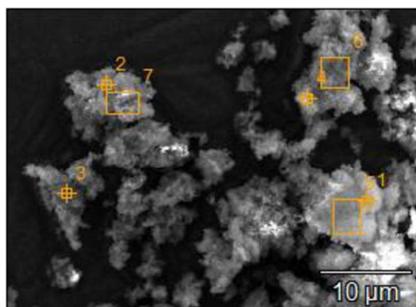
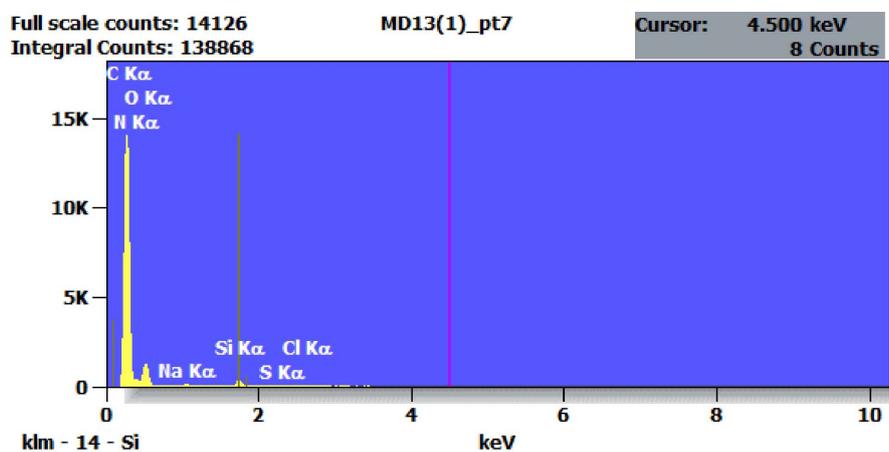


Image Name:	MD13(1)
Image Resolution:	512 by 384
Image Pixel Size:	0.09 µm
Acc. Voltage:	8.0 kV
Magnification:	2500
Detector:	UDD



Net Counts

	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>Ti</i>
<i>MD13(1)_pt1</i>	100501	4832	6572		5085			
<i>MD13(1)_pt2</i>	104213	5894	10174	368	2910		949	5
<i>MD13(1)_pt3</i>	83607	7551	3277	241	2063	209	930	
<i>MD13(1)_pt4</i>	97480		5627		3609	89	1012	
<i>MD13(1)_pt5</i>	90845	10880	6459		3738		248	
<i>MD13(1)_pt6</i>	76764	9588	5838	406	2940	409	845	
<i>MD13(1)_pt7</i>	94554	10597	6927	426	2320	322	858	

Weight %

	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>Ti</i>
<i>MD13(1)_pt1</i>	68.9	20.7	7.0		3.4			
<i>MD13(1)_pt2</i>	65.1	22.0	9.7	0.2	1.8		1.1	0.0
<i>MD13(1)_pt3</i>	61.3	31.6	3.9	0.2	1.5	0.2	1.3	
<i>MD13(1)_pt4</i>	87.8		7.3		3.1	0.1	1.7	
<i>MD13(1)_pt5</i>	55.5	35.5	6.5		2.3		0.3	
<i>MD13(1)_pt6</i>	54.5	35.1	6.5	0.3	2.0	0.4	1.1	
<i>MD13(1)_pt7</i>	56.4	34.0	6.7	0.2	1.4	0.3	1.0	

Atom %

	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>Ti</i>
<i>MD13(1)_pt1</i>	73.8	19.0	5.6		1.6			
<i>MD13(1)_pt2</i>	70.4	20.3	7.9	0.1	0.8		0.4	0.0
<i>MD13(1)_pt3</i>	66.2	29.3	3.2	0.1	0.7	0.1	0.5	
<i>MD13(1)_pt4</i>	92.2		5.7		1.4	0.0	0.6	
<i>MD13(1)_pt5</i>	60.4	33.1	5.3		1.1		0.1	
<i>MD13(1)_pt6</i>	59.9	33.1	5.4	0.2	0.9	0.2	0.4	
<i>MD13(1)_pt7</i>	61.5	31.8	5.5	0.1	0.6	0.1	0.4	

9 Physisorption

9.1 Ar isotherms

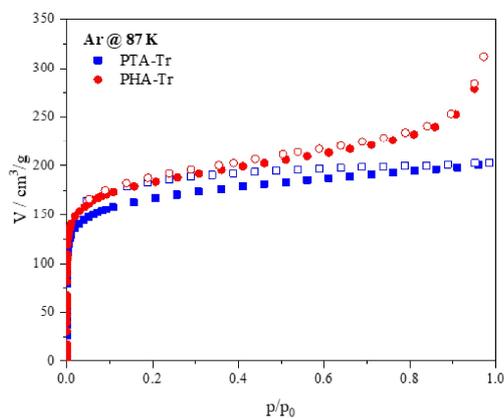


Figure S 21: Argon isotherms of PTA-Tr (blue) and PHA-Tr (red) measured at 87 K. Full symbols characterize adsorption isotherms, hollow symbols the corresponding desorption curve.

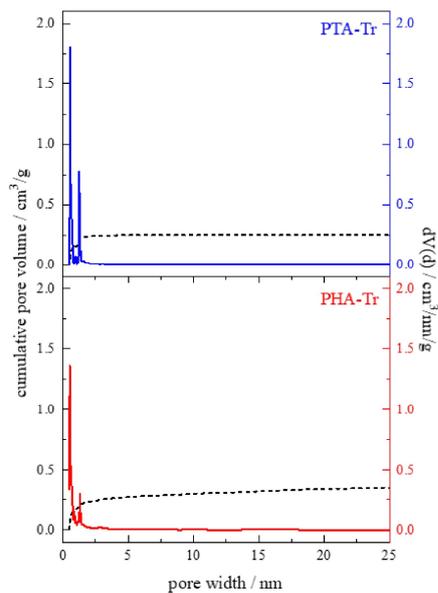


Figure S 22: Pore size distributions of PTA-Tr (blue) and PHA-Tr (red) calculated by QSDFT equilibrium mode kernel for slit pores in carbon-based materials.

Table S 8: Surface Areas and Porevolumes determined from argon Isotherms and calculated by BET and QSDFT (slit pore, equilibrium mode) methods. Fitting error: ¹0.336, ²0.152.

Polymer	S_{BET} (Ar@87 K)	S_{DFT} (Ar@87 K)	$V_{\text{pore,tot}}$	$V_{\text{pore,mic}}$	$V_{\text{pore,mic}}/V_{\text{pore,tot}}$
	[m ² /g]	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	
PTA-Tr ¹⁾	549	660	0.250	0.237	0.95
PHA-Tr ²⁾	604	709	0.350	0.233	0.67

9.2 CO₂ isotherms

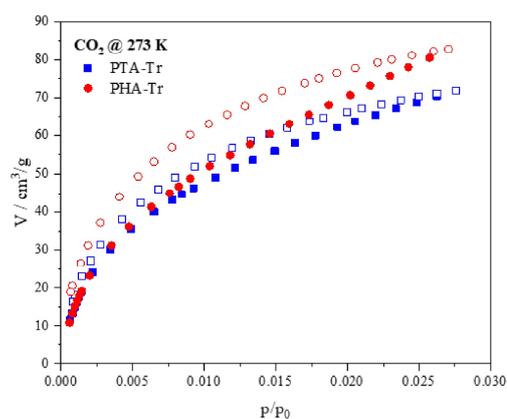


Figure S 23: CO₂ isotherms of PTA-Tr (blue) and PHA-Tr (red) measured at 237 K. Full symbols characterize adsorption isotherms, hollow symbols the corresponding desorption curve.

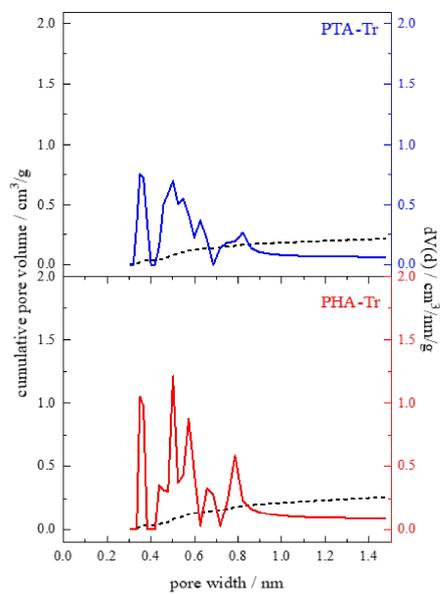


Figure S 24: Pore size distributions of PTA-Tr (blue) and PHA-Tr (red) calculated by NLDFT adsorption branch kernel in carbon-based materials.

Table S 9: Surface Areas and Pore volumes determined from CO₂ Isotherms and calculated by NLDFT Method.

Polymer	S _{DFT} (CO ₂ @273 K) [m ² /g]	V _{pore} [cm ³ /g]
PTA-Tr	753	0.214
PHA-Tr	870	0.261

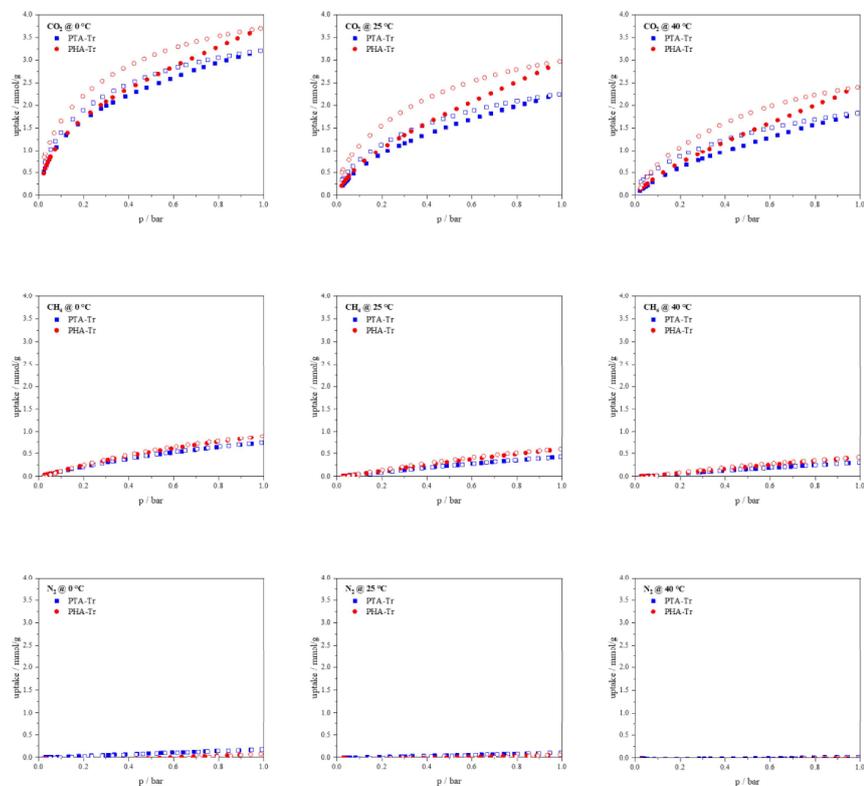
9.3 CO₂, N₂, CH₄ isotherms

Figure S 25: CO₂ (top), CH₄ (middle) and N₂ (bottom) isotherms of PTA-Tr (blue) and PHA-Tr (red) measured at 0 °C, 25 °C and 40 °C. Full symbols characterize adsorption isotherms, hollow symbols the corresponding desorption curve.

Table S 10: Uptakes taken from individual Isotherms. ^aThe values were determined at p = 1 bar.

	CO ₂ [mmol/g]			N ₂ [mmol/g]			CH ₄ [mmol/g]		
	0 °C	25 °C	40 °C	0 °C	25 °C	40 °C	0 °C	25 °C	40 °C
PTA-Tr	3.21	2.25	1.83	0.17	0.10	0.02	0.74	0.43	0.30
PHA-Tr	3.70	2.97	2.40	0.08	0.06	-	0.89	0.60	0.42

9.4 Heats of adsorption

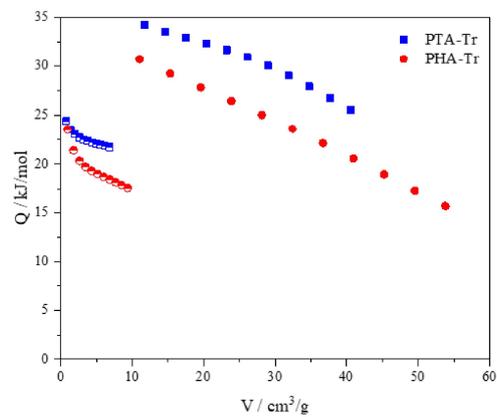


Figure S 26: Isosteric heats of adsorption for CO₂ (full symbols) and CH₄ (half symbols) calculated from adsorption isotherms at 273, 298, and 313 K.

Table S 11: Isosteric heats of adsorption for CO₂ and CH₄ calculated from adsorption isotherms at 273, 298, and 313 K.

Polymer	Q _{CO2} [kJ/mol]	Q _{CH4} [kJ/mol]
PTA-Tr	34.3	24.4
PHA-Tr	30.7	23.6

9.5 Selectivities

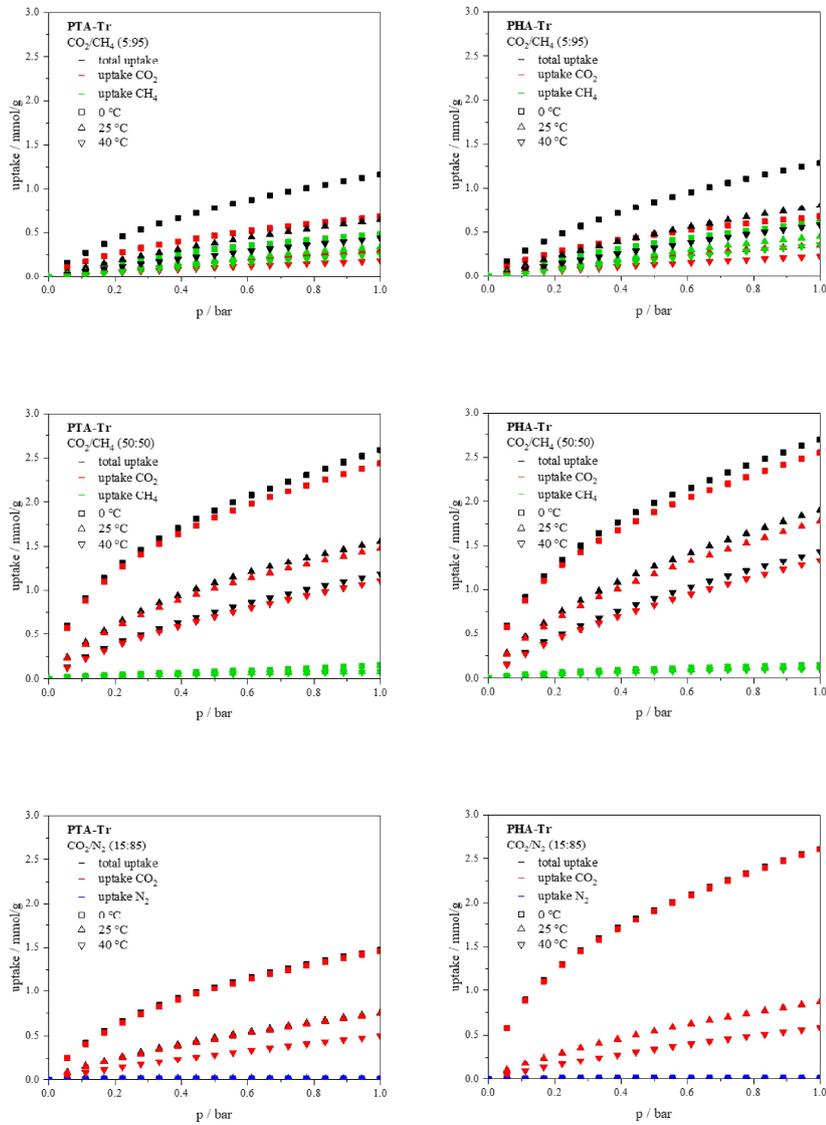


Figure S 27: Isotherms calculated by IAST for gas mixtures of 5:95 CO₂/CH₄, 50:50 CO₂/CH₄ and 15:85 CO₂/N₂. Black indicates the total uptake, red the uptake of CO₂, green the uptake of CH₄ and blue the uptake of N₂ in the mixture at 0 °C (square symbol), 25 °C (triangle with apex up) and 40 °C (triangle with apex down).

Table S 12: Uptake and selectivity selectivities (S) at 1 bar calculated by IAST from the correspondent Isotherms with gas mixtures of CO₂/CH₄ 5:95, CO₂/CH₄ 50:50 and CO₂/N₂ 15:85.

	T [° C]	uptake _{IAST} CO ₂ [mmol/g]			S _{IAST} CO ₂		
		CO ₂ -CH ₄	CO ₂ -CH ₄	CO ₂ -N ₂	CO ₂ -CH ₄	CO ₂ -CH ₄	CO ₂ -N ₂
		5:95	50:50	15:85	5:95	50:50	15:85
PTA-Tr	0 °C	0.68	2.44	1.46	26.78	16.25	579.41
PHA-Tr	0 °C	0.68	2.55	2.61	21.18	17.66	1294.72
PTA-Tr	25 °C	0.31	1.45	0.75	17.16	19.35	424.71
PHA-Tr	25 °C	0.35	1.78	0.87	14.80	14.55	+∞
PTA-Tr	40 °C	0.18	1.10	0.50	13.60	14.37	+∞
PHA-Tr	40 °C	0.22	1.33	0.58	12.03	13.29	+∞

9.6 Dynamic Sorption

9.6.1 Relative Breakthrough Curves

9.6.1.1 PTA-Tr

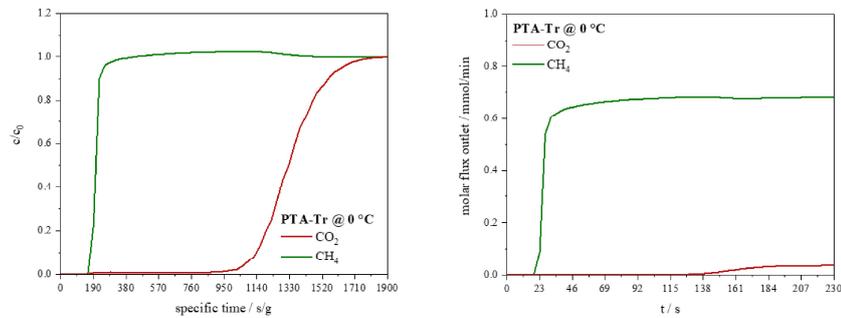


Figure S 28: Relative breakthrough (left) and molar flux (right) calculated from dynamic sorption experiments at 0 °C with a gas composition of 5 % CO₂ and 95 % CH₄ of the polymer PTA-Tr.

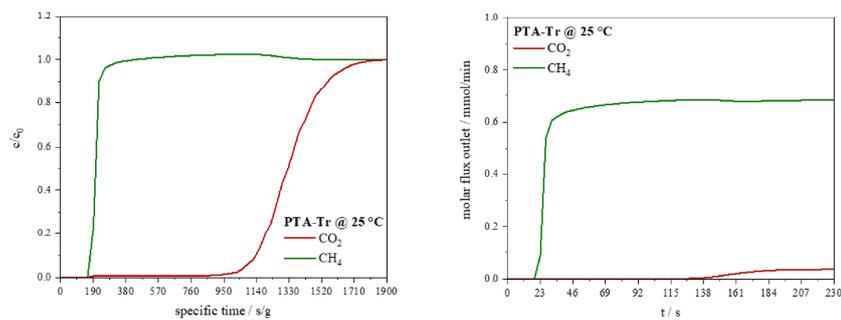


Figure S 29: Relative breakthrough (left) and molar flux (right) calculated from dynamic sorption experiments at 25 °C with a gas composition of 5 % CO₂ and 95 % CH₄ of the polymer PTA-Tr.

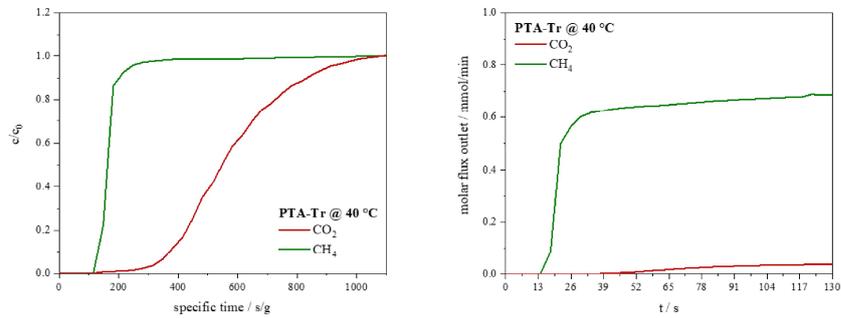


Figure S 30: Relative breakthrough (left) and molar flux (right) calculated from dynamic sorption experiments at 40 °C with a gas composition of 5 % CO_2 and 95 % CH_4 of the polymer PTA-Tr.

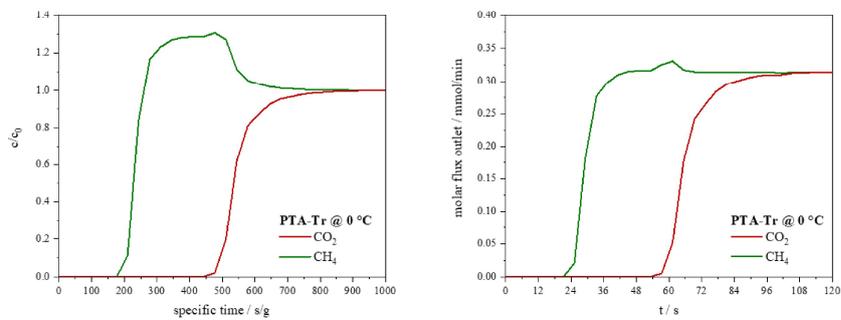


Figure S 31: Relative breakthrough (left) and molar flux (right) calculated from dynamic sorption experiments at 0 °C with a gas composition of 50 % CO_2 and 50 % CH_4 of the polymer PTA-Tr.

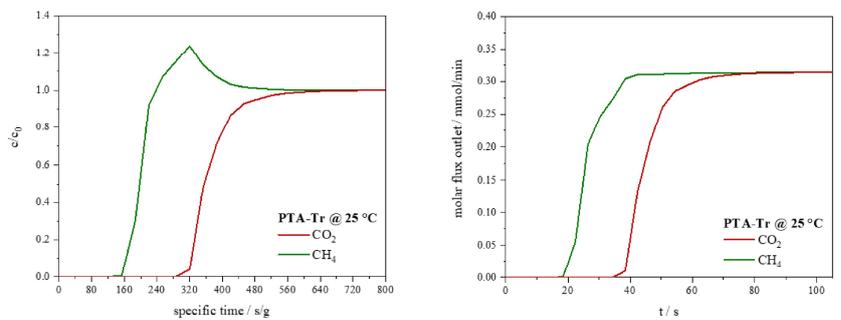


Figure S 32: Relative breakthrough (left) and molar flux (right) calculated from dynamic sorption experiments at 25 °C with a gas composition of 50 % CO_2 and 50 % CH_4 of the polymer PTA-Tr.

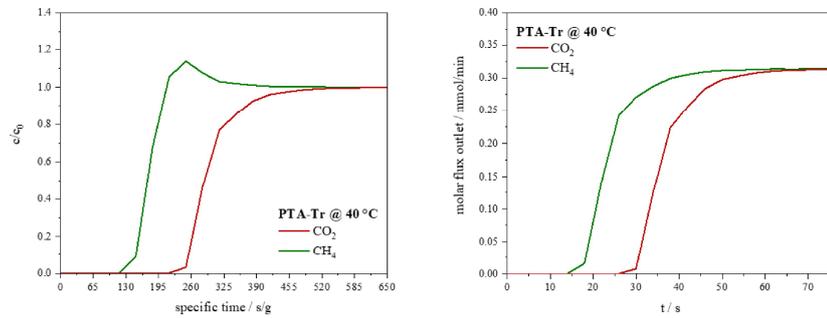


Figure S 33: Relative breakthrough (left) and molar flux (right) calculated from dynamic sorption experiments at 40 °C with a gas composition of 50 % CO_2 and 50 % CH_4 of the polymer PTA-Tr.

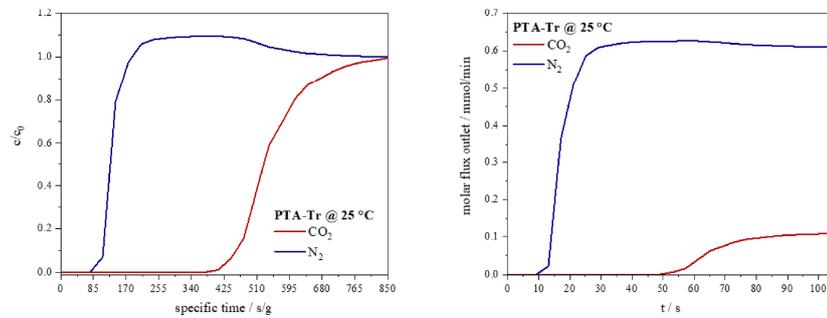


Figure S 34: Relative breakthrough (left) and molar flux (right) calculated from dynamic sorption experiments at 25 °C with a gas composition of 15 % CO_2 and 85 % N_2 of the polymer PTA-Tr.

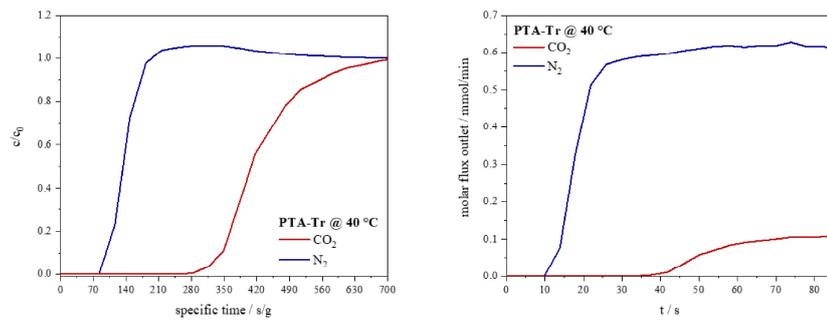


Figure S 35: Relative breakthrough (left) and molar flux (right) calculated from dynamic sorption experiments at 40 °C with a gas composition of 15 % CO_2 and 85 % N_2 of the polymer PTA-Tr.

9.6.1.2 PHA-Tr

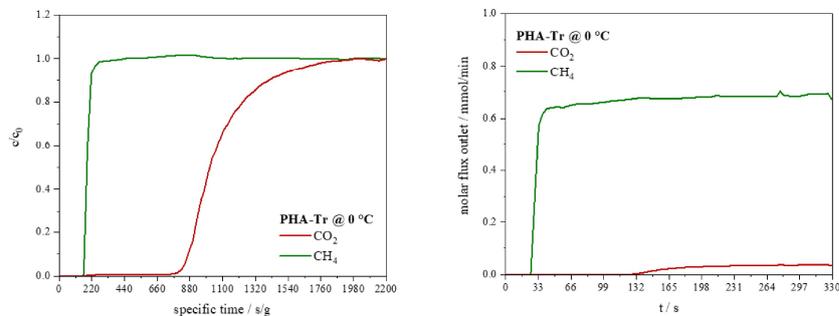


Figure S 36: Relative breakthrough (left) and molar flux (right) calculated from dynamic sorption experiments at 0 °C with a gas composition of 5 % CO₂ and 95 % CH₄ of the polymer PHA-Tr.

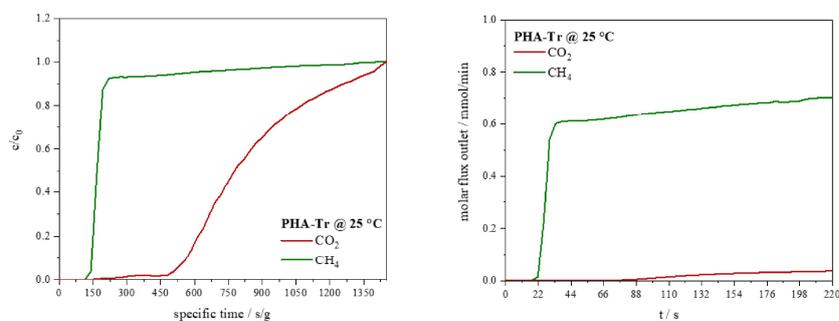


Figure S 37: Relative breakthrough (left) and molar flux (right) calculated from dynamic sorption experiments at 25 °C with a gas composition of 5 % CO₂ and 95 % CH₄ of the polymer PHA-Tr.

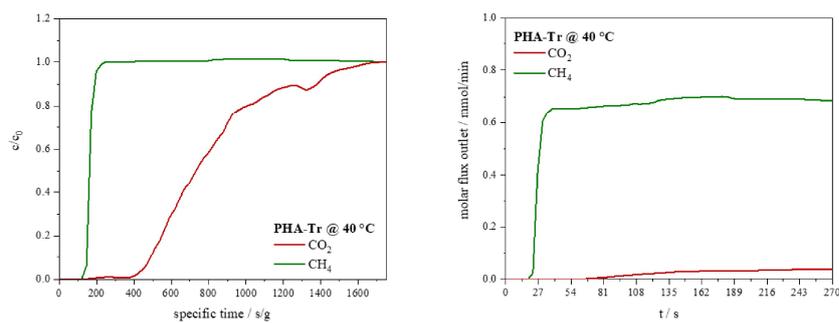


Figure S 38: Relative breakthrough (left) and molar flux (right) calculated from dynamic sorption experiments at 40 °C with a gas composition of 5 % CO₂ and 95 % CH₄ of the polymer PHA-Tr.

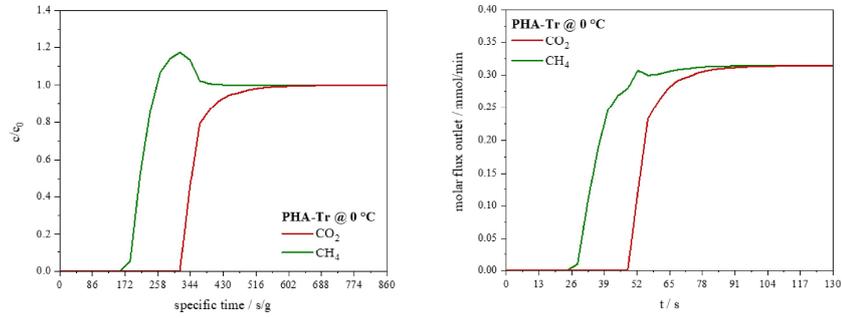


Figure S 39: Relative breakthrough (left) and molar flux (right) calculated from dynamic sorption experiments at 0 °C with a gas composition of 50 % CO₂ and 50 % CH₄ of the polymer PHA-Tr.

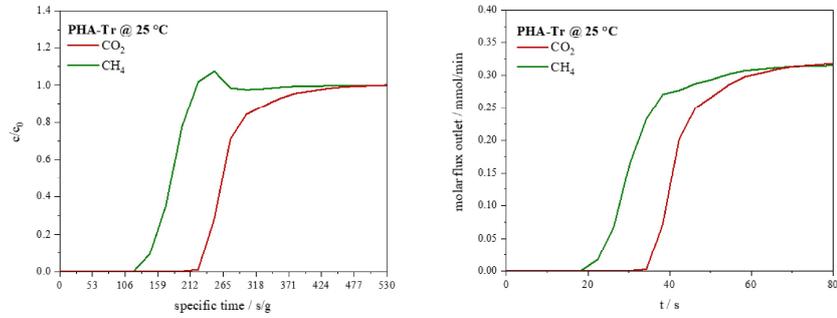


Figure S 40: Relative breakthrough (left) and molar flux (right) calculated from dynamic sorption experiments at 25 °C with a gas composition of 50 % CO₂ and 50 % CH₄ of the polymer PHA-Tr.

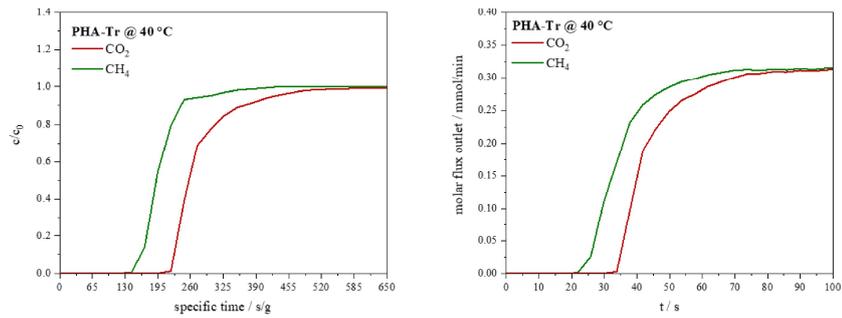


Figure S 41: Relative breakthrough (left) and molar flux (right) calculated from dynamic sorption experiments at 40 °C with a gas composition of 50 % CO₂ and 50 % CH₄ of the polymer PHA-Tr.

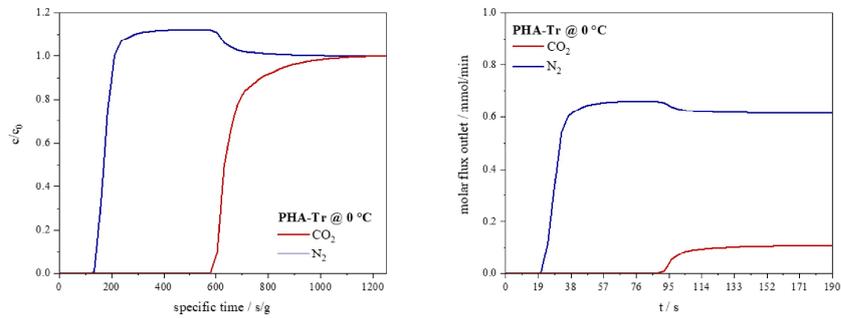


Figure S 42: Relative breakthrough (left) and molar flux (right) calculated from dynamic sorption experiments at 0 °C with a gas composition of 15 % CO₂ and 85 % N₂ of the polymer PHA-Tr.

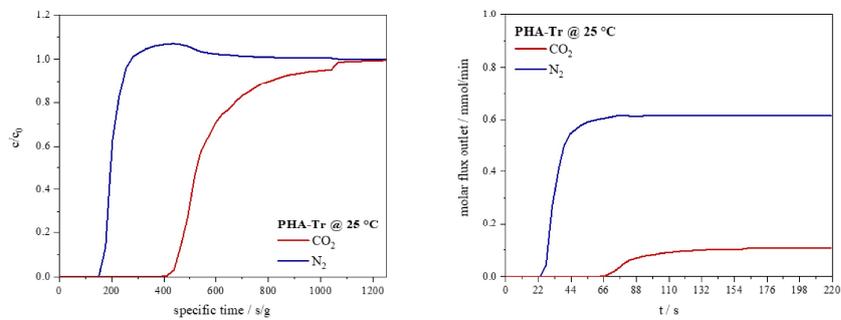


Figure S 43: Relative breakthrough (left) and molar flux (right) calculated from dynamic sorption experiments at 25 °C with a gas composition of 15 % CO₂ and 85 % N₂ of the polymer PHA-Tr.

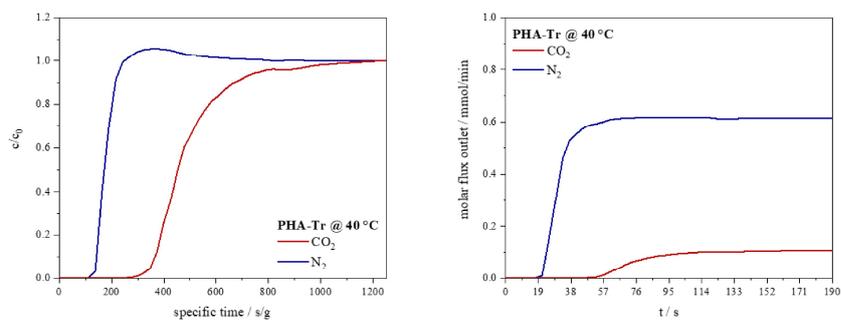


Figure S 44: Relative breakthrough (left) and molar flux (right) calculated from dynamic sorption experiments at 40 °C with a gas composition of 15 % CO₂ and 85 % N₂ of the polymer PHA-Tr.

9.6.2 Dead time / Dead volume Breakthrough Curves

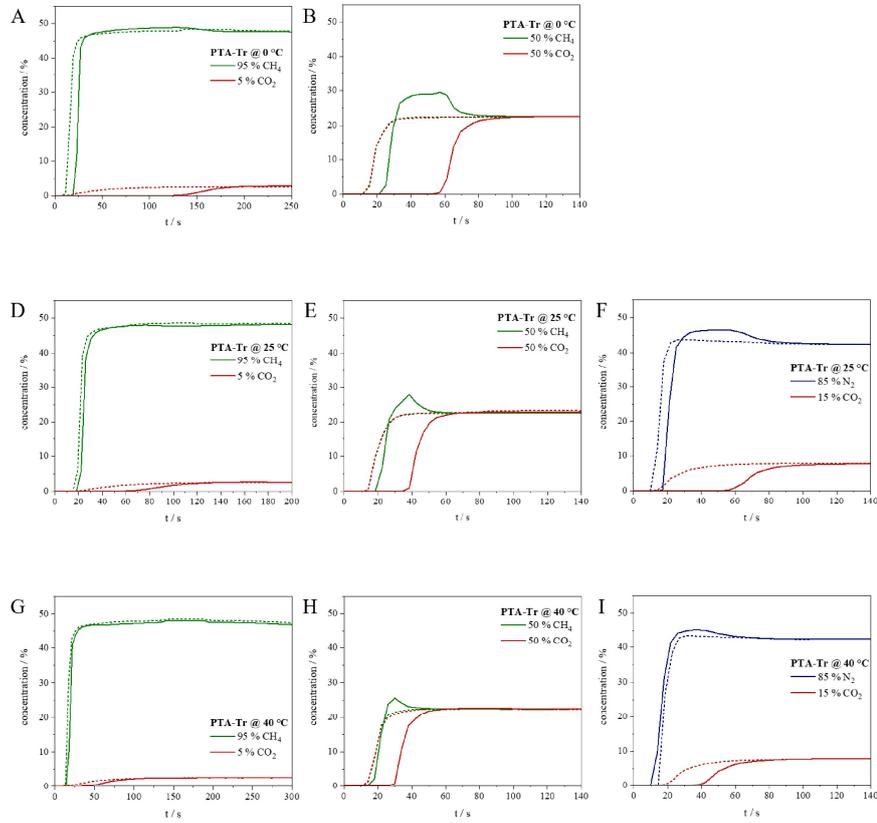


Figure S 45: Absolute breakthrough of PTA-Tr (full line) and the dead volume tests (dashed line) calculated from dynamic sorption experiments at 0 °C (A-B), 25 °C (D-F) and 40 °C (G-I) with a gas composition of 5 % CO₂ and 95 % CH₄ (A, D, G), 50 % CO₂ and 50 % CH₄ (B, E, H) and 15 % CO₂ and 85 % N₂ (F, I).

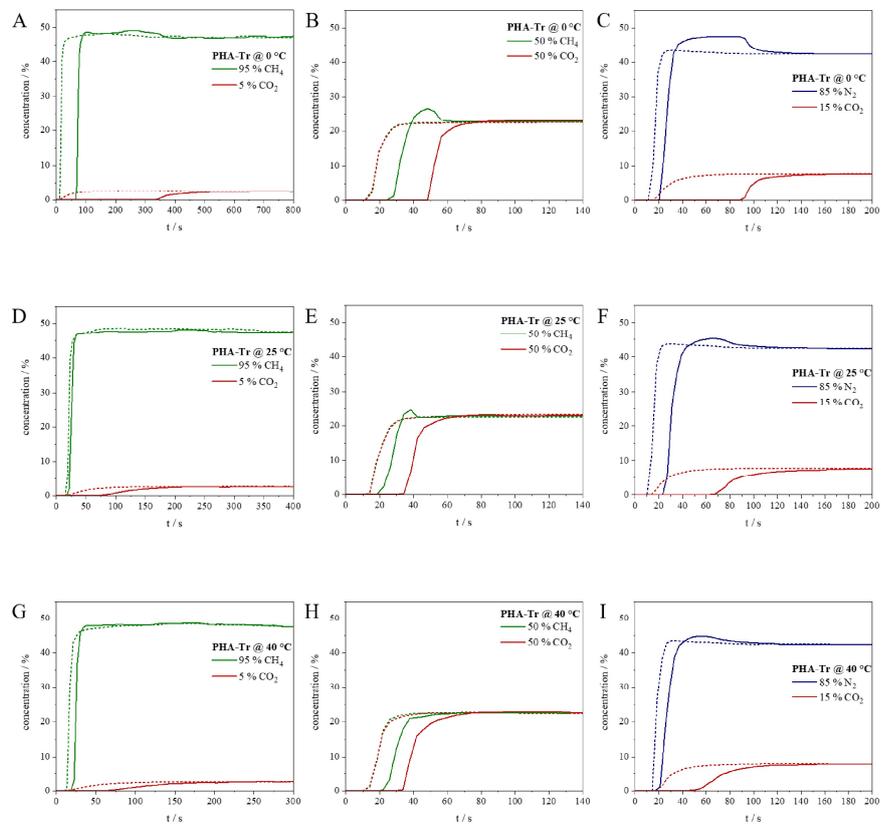


Figure S 46: Absolute breakthrough of PHA-Tr (full line) and the dead volume tests (dashed line) calculated from dynamic sorption experiments at 0 °C (A-C), 25 °C (D-F) and 40 °C (G-I) with a gas composition of 5 % CO₂ and 95 % CH₄ (A, D, G), 50 % CO₂ and 50 % CH₄ (B, E, H) and 15 % CO₂ and 85 % N₂ (C, F, I).

9.6.3 Saturation and Breakthrough Capacity

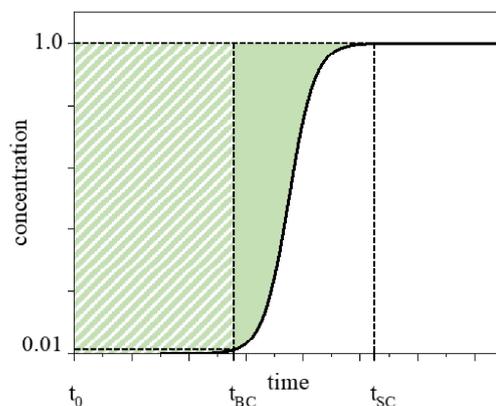


Figure S 47: Illustration of an exemplary breakthrough curve of a gas x. At point t_0 the gas mixture enters the column. At point t_{SC} saturation is reached. If the entire green area is integrated, the saturation capacity (SC) is obtained. Point t_{BC} marks the technically relevant breakthrough capacity (BC), at which only 1 % of the gas x breakthroughs and which is obtained by integrating the green white shaded area. Adapted from Lit. ^{1,2}

Table S 13: Saturation Capacity (SC) and Breakthrough Capacity (BC) of CO₂ at 0 °C, 25 °C and 40 °C and different gas compositions calculated from dynamic sorption experiments for the polymers PTA-Tr and PHA-Tr. Values with BC higher than SC, this is a bad dead time correction. Both values are expected to be the same.

	T [°C]	SC CO ₂ [mmol/g]			BC CO ₂ [mmol/g]		
		CO ₂ -CH ₄		CO ₂ -N ₂	CO ₂ -CH ₄		CO ₂ -N ₂
		5:95	50:50	15:85	5:95	50:50	15:85
PTA-Tr	0 °C	0.5	2.0	-	0.5	1.9	-
PHA-Tr	0 °C	0.5	1.2	0.8	0.4	1.2	0.9
PTA-Tr	25 °C	0.2	0.9	0.7	0.1	1.0	0.3
PHA-Tr	25 °C	0.3	0.7	0.7	0.1	0.7	0.6
PTA-Tr	40 °C	0.1	0.6	0.4	0.1	0.7	0.3
PHA-Tr	40 °C	0.3	0.9	0.5	0.2	0.8	0.4

9.6.4 Specific Breakthrough time

Table S 14: Specific Breakthrough time of CO₂ at 0 °C, 25 °C and 40 °C and different gas compositions calculated from dynamic sorption experiments for the polymers PTA-Tr and PHA-Tr

T [° C]	Specific BT time [s/g]					
	PTA-Tr			PHA-Tr		
	CO ₂ -CH ₄ 5:95	CO ₂ -CH ₄ 50:50	CO ₂ -N ₂ 15:85	CO ₂ -CH ₄ 5:95	CO ₂ -CH ₄ 50:50	CO ₂ -N ₂ 15:85
0 °C	892.5	459.2	-	871.2	271.9	386.3
25 °C	249.2	294.2	405.0	316.3	222.9	214.4
40 °C	207.5	225.0	289.2	581.0	417.0	298.7

9.6.5 Dynamic selectivity

Table S 15: Dynamic Selectivity at 0 °C, 25 °C and 40 °C and different gas compositions calculated from dynamic sorption experiments for the polymers PTA-Tr and PHA-Tr.

T [° C]	Dynamic Selectivity					
	PTA-Tr			PHA-Tr		
	CO ₂ -CH ₄ 5:95	CO ₂ -CH ₄ 50:50	CO ₂ -N ₂ 15:85	CO ₂ -CH ₄ 5:95	CO ₂ -CH ₄ 50:50	CO ₂ -N ₂ 15:85
0 °C	20	6	-	13	2	12
25 °C	8	6	10	70	2	4
40 °C	6	6	8	144	2	4

9.6.6 Temperature increase during Adsorption

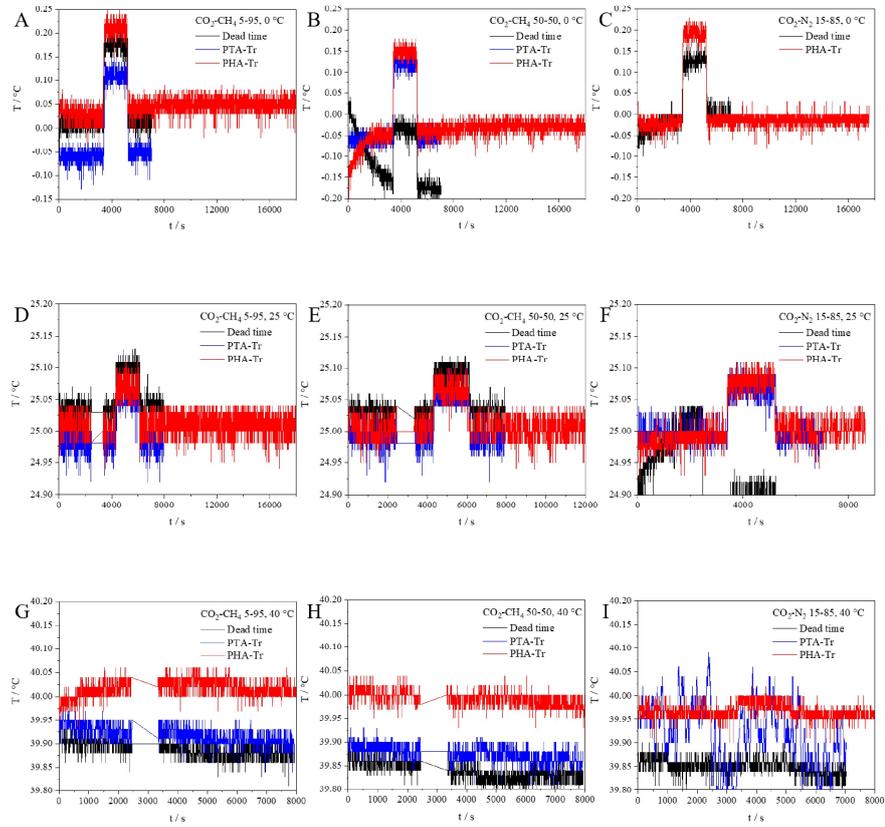


Figure S 48: Recording of temperature against time during measurement for dead time measurement (black), PTA-Tr (red) and PHA-Tr (blue) for measurements at 0 °C (A-C), 25 °C (D-F) and 40 °C (G-I) with a gas composition of 5 % CO₂ and 95 % CH₄ (A, D, G), 50 % CO₂ and 50 % CH₄ (B, E, H) and 15 % CO₂ and 85 % N₂ (C, F, I).

9.6.7 Regeneration

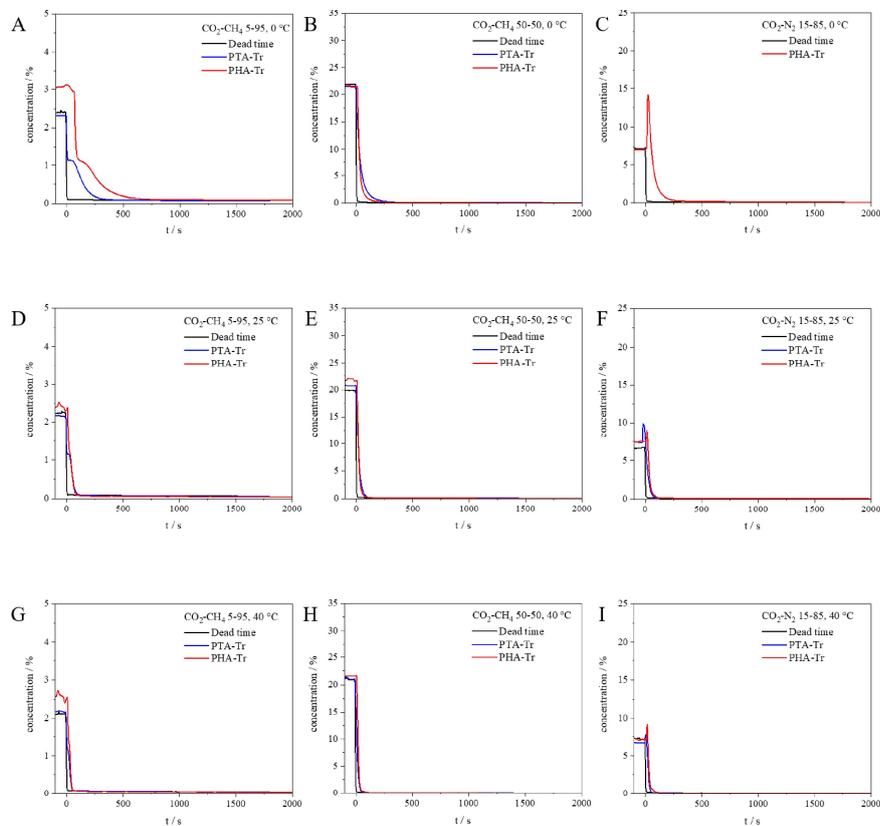


Figure S 49: Desorption of dead time measurement (black), PTA-Tr (red) and PHA-Tr (blue) for measurements at 0 °C (A-C), 25 °C (D-F) and 40 °C (G-I) with a gas composition of 5 % CO_2 and 95 % CH_4 (A, D, G), 50 % CO_2 and 50 % CH_4 (B, E, H) and 15 % CO_2 and 85 % N_2 (C, F, I).

9.6.8 Cycling stability

Table S 16: Data for cycling stability.

Cycle	PTA-Tr					PHA-Tr				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
SC [mmol/]	2.01	1.96	1.98	2.00	1.99	1.07	1.14	1.06	1.07	1.07
BC [mmol/g]	1.51	1.50	1.50	1.49	1.47	0.60	0.60	0.56	0.59	0.56
CO_2 BT time [s/g]	462	458	460	457	453	320	319	311	317	313

10 References

- 1 3P INSTRUMENTS GmbH & Co. KG, *mixSorb L mixSorb S, mixSorb SHP mixSorb Manager Dynamic Sorption Analyzer Operating Manual Version 1.3.0.8*, 3P INSTRUMENTS GmbH & Co. KG, 2020.
- 2 A. D. Evans, M. S. Cummings, R. Luebke, M. S. Brown, S. Favero, M. P. Attfield, F. Siperstein, D. Fairen-Jimenez, K. Hellgardt, R. Purves, D. Law and C. Petit, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, **58**, 18336–18344.

7 PUBLIKATIONSLISTE

- [1] Breunig, M.; Dorner, M.; Senker, J. Ultramicroporous Polyimides with Hierarchical Morphology for Carbon Dioxide Separation. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 12797–12806.
- [2] M. Breunig, J. Zhu, C. Ding, R. Siegel, S. Agarwal and J. Senker, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2022**, *329*, 111519.
- [3] C. Ding, M. Breunig, J. Timm, R. Marschall, J. Senker and S. Agarwal, *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 2106507.

8 DANKSAGUNG

An erster Stelle bedanke ich mich bei Prof. Jürgen Senker für die Aufnahme am Lehrstuhl und die Chance dieses spannende und hochaktuelle Thema bearbeiten zu dürfen. Vielen Dank für die oft langen, aber immer spannenden Diskussionen und Anregungen und genauso für die Freiheiten, das Thema selbst entfalten zu können. Durch die angenehme und immer auf Augenhöhe stattfindende Atmosphäre konnte ich mich sowohl fachlich als auch persönlich weiterentwickeln.

Mein nächster Dank gebührt aller Kooperationspartner, ohne die der Arbeit ein wesentlicher Teil fehlen würde. Vielen Dank an Prof. Seema Agarwal, Prof. Roland Marschall, Dr. Jana Timm, Dr. Jian Zhu und Chenhui Ding. Außerdem bedanke ich mich bei Martin Rieß. Auch wenn wir am Ende keine schriftliche Arbeit zusammen verfasst haben, so sehe ich Dich trotzdem als großen Kooperationspartner. Ohne dich wäre die Anschaffung, Installation und die Überwindung der Kinderkrankheiten der DynaSorb bzw. MixSorb niemals so lustig gewesen.

Vielen Dank an Dr. Renée Siegel, Beate Bojer und Marco Schwarzmann für die Unterstützung und Durchführung der vielen oft auch vermeintlich «letzten Messungen». Ohne Eure stets schnelle Mithilfe wären einige Projekte nicht, wo sie heute sind.

Ein großer Dank geht auch an all meine Praktikanten und Praktikantinnen sowie Hiwis. Vielen Dank für Eure großartige Mitarbeit und Ideen. Besonders hervorzuheben sind hierbei die beiden Bachelorarbeiten, die ich betreuen durfte, Melanie Dorner und Johannes Güllich. Eure Mitarbeit hat einen wesentlichen Teil meiner Arbeit unterstützt. Ich wünsche Euch viel Erfolg auf Eurem weiteren Weg.

Außerdem bedanke ich mich bei den fleißigen Korrekturlesern Bastian Klose, Steffen Busche und Robert Stäglich, die die ein oder andere peinliche Formulierung abwenden konnten. Meine Revanche steht zum Teil noch aus!

Neben allen fachlichen Hilfen hatte ich auch ordentliche Unterstützung für persönliche Belange. Kaffeepausen, Grillabende oder Bierchen auf der Terrasse haben mir oft den Tag gerettet. Vielen Dank an die gesamte AC3, AC1 und AC4. Besonderer Dank geht hierbei an das «alte Labor» Dominik Greim und Christoph Klumpen, sowie das «neue Labor» mit Simon

Winterstein. Danke dass ihr all meine Launen ertragen und immer die richtigen Worte und Ideen gefunden habt. Großer Dank gilt auch Tobias Kemnitzer, Robert Stäglich, Beate Bojer, Renée Siegel, Theresa Dörres, Sabrina Thomä, Martin Rieß und Andreas Karg. Ich freue mich, dass viele Begegnungen auch über die Unizeit hinaus zu großartigen Freundschaften gewachsen sind. Ich vermisse es Euch jeden Tag zu sehen!

Eine große Stütze konnte ich auch aus meinen wöchentlichen Mittagspausen mit meinen «Comento-Powerfrauen» Julia Wollmann, Sandra Weiß und Vanessa Boritzki ziehen. Vielen Dank für die vielen weisen Worte und dass wir auch in der «Post-Unizeit» trotz der Entfernung regelmäßig treffen und sprechen. Vielen Dank auch an Amanda Pineda, die mir als Mentorin zur Seite stand und mich wunderbar auf die Arbeitswelt vorbereitet hat. Du hast mich weit über deinen Mentorinnen-Pflichten hinaus unterstützt und hast zu meiner Entwicklung beigetragen.

Zu guter Letzt danke ich all meinen privaten Unterstützern. Danke an meine Eltern, Beata und Michael, sowie an meine Bubis Robert und Matthias. Ich weiß, dass ein Studium absolut nicht selbstverständlich war und die ganze Familie oft einen finanziellen Spagat machen musste. Ohne Eure Unterstützung hätte das alles niemals funktioniert. Außerdem danke ich Steffen Busche, Laura Algnier und Rebecca Bauer für die Ablenkung vom Unistress und das intensive Training der Lachmuskeln! Danke, dass Ihr mir auch die ein oder andere Träne weggewischt habt.

Last but not least danke ich Dir, Basti. Danke, dass du mich erträgst, so wie ich bin. Du hast mich immer unterstützt, sowohl fachlich als auch außerhalb des Unilebens. Ich bin froh Dich an meiner Seite zu haben!

9 EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG UND ERKLÄRUNG

(§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT)

Hiermit versichere ich eidesstattlich, 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 Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.

(§ 9 Satz 2 Nr. 7 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter 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.

.....
Ort, Datum, Unterschrift