(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Juni 2005 (02.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/049484 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C01B 3/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013331

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. November 2004 (24.11.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 55 087.9 24. November 2003 (24.11.2003) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **MÜLLER, Ulrich** [DE/DE]; Am Stecken 14a, 67435 Neustadt (DE).

(74) Anwälte: **HUHN, Michael** usw.; Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR THE CONTROLLED STORAGE AND RELEASE OF GASES USING AN ELECTROCHEMICALLY PRODUCED CRYSTALLINE, POROUS, ORGANOMETALLIC SKELETON MATERIAL

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR KONTROLLIERTEN SPEICHERUNG UND ABGABE VON GASEN UNTER EINSATZ EINES ELEKTROCHEMISCH HERGESTELLTEN KRISTALLINEN PORÖSEN METALLORGANISCHEN GERÜSTMATERIALS

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the absorption and/or storage of gases. According to said method, the gas to be stored is brought into contact with an electrochemically produced, organometallic skeleton material in conditions that are favourable for gas absorption. The gas is absorbed by the organometallic skeleton material and the conditions are subsequently modified in such a way that the gas is released.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufnahme und/oder Speicherung von Gasen, bei dem das zu speichernde Gas mit einem elektrochemisch hergestellten metallorganischen Gerüstmaterial unter zur Gasaufnahme geeigneten Bedingungen in Kontakt gebracht wird, wobei eine Aufnahme des Gases in das metallorganische Gerüstmaterial erfolgt, und anschließend gegebenenfalls die Bedingungen so geändert werden, dass eine Abgabe des gespeicherten Gases erfolgt.

WO 2005/049484 A1

Verfahren zur kontrollierten Speicherung und Abgabe von Gasen unter Einsatz eines elektrochemisch hergestellten kristallinen porösen metallorganischen Gerüstmaterials

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontrollierten Speicherung und/oder Abgabe von Gasen unter Einsatz eines elektrochemisch hergestellten kristallinen, porösen metallorganischen Gerüstmaterials. Dabei wird das im Gerüstmaterial enthaltene Metallion zumindest teilweise über anodische Oxidation bereitgestellt. Das elektrochemisch hergestellte Gerüstmaterial eignet sich hervorragend als Speichermedium für Gase.

Kristalline poröse metallorganische Gerüstmaterialien, so genannte "Metal-Organic Frameworks" (MOF) mit bestimmten Poren bzw. Porenverteilungen und großen spezifischen Oberflächen sind gerade in jüngster Zeit Ziel umfangreicher Forschungstätigkeiten.

So beschreibt beispielsweise die US 5,648,508 mikroporöse metallorganische Materialien, die unter milden Reaktionsbedingungen aus einem Metallion und einem Liganden in Anwesenheit einer Templatverbindung hergestellt werden.

Die WO 02/088148 offenbart die Herstellung einer Reihe von Verbindungen, die die gleiche Gerüsttopologie aufweisen. Diese so genannten IMOF (Isoreticular Metal-Organic Framework)-Strukturen stellen monokristalline und mesoporöse Gerüstmaterialien dar, die eine sehr hohe Speicherkapazität für Gase aufweisen.

Eddaoudi et al., Science, 295 (2002) S. 469-472, beschreiben beispielsweise die Herstellung eines so genannten MOF-5, bei dem ausgegangen wird von einem Zinksalz, d.h. Zinknitrat, wobei zur Synthese des MOF dieses Salz und 1,4-Benzoldicarbonsäure (BDC) in N,N'-Diethylformamid (DEF) gelöst sind.

Chen et al., Science, 291 (2001) S. 1021-1023, beschreiben beispielsweise die Herstellung eines so genannten MOF-14, bei dem ausgegangen wird von einem Kupfersalz, d.h. Kupfernitrat, wobei zur Synthese des MOF dieses Salz und 4,4',4"-Benzol-1,3,5-triyltribenzoesäure (H_3BTC) in N^'-Dimethylformamid (DMF) und Wasser gelöst sind.

Im Stand der Technik werden demgemäß für die Herstellung dieser porösen metallorganischen Gerüstmaterialien stets Verfahren beschrieben, in denen das Metallion, an das die Liganden koordinativ gebunden sind, über eine entsprechende Metallsalzlösungen bereitgestellt wird, wobei in jedem Fall eine Lösung, die das gelöste Metallsalz enthält, mit einem Liganden in Gegenwart einer geeigneten Templatverbindung in Kontakt gebracht wird.

Diese Vorgehensweise weist sicherheitstechnische Probleme auf, da beispielsweise bei der Herstellung von kupferhaltigen metallorganischen Gerüstmaterialien in der Lösung neben Kupferionen in vielen Fällen auch Nitrat-Anionen vorliegen, die über das Kupfersalz in das Reaktionssystem eingebracht werden. Aus der Synthese resultieren dann hochoberflächige Metallkomplexe in konzentrierten, nitrathaltigen Phasen, wobei in den Phasen außerdem organische Lösungsmittel enthalten sind. Solche Phasen können beim Überhitzen zur spontanen Zersetzung neigen.

Verwendet man hingegen statt einer nitrathaltigen Metallsalzlösung eine Lösung auf der Basis von Halogeniden, wie dies im Stand der Technik ebenfalls in vielen Fällen beschrieben ist, so führt dies in der technischen Anwendung zur schnellen Korrosion an Apparatebauteilen, weshalb teure korrosionsbeständige Werkstoffe benötigt werden.

Zur Vermeidung der beschriebenen Nachteile wurde von der Anmelderin ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von MOF's entwickelt, das Gegenstand der deutschen Patentanmeldung 103 55 087.5 vom 24.11.2003 mit dem Titel "Verfahren zur elektrochemischen Herstellung eines kristallinen porösen metallorganischen Gerüstmaterials" ist.

Das darin beschriebene Verfahren geht von einem völlig andersartigen Ansatz aus, bei dem das Metallion, an dem der Ligand des Gerüstmaterials koordinativ gebunden ist, nicht über ein Metallsalz, sondern auf elektrochemischem Weg bereitgestellt wird. Daher wird das mindestens eine Metallion im metallorganischen Gerüstmaterial zumindest teilweise über anodische Oxidation in das Reaktionssystem eingebracht.

Die vorstehend genannte Anmeldung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung eines kristallinen porösen metallorganischen Gerüstmaterials, enthaltend mindestens eine an mindestens ein Metallion koordinativ gebundene, mindestens

zweizähnige organische Verbindung, in einem Reaktionsmedium, enthaltend die mindestens eine zweizähnige organische Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass im Reaktionsmedium mindestens ein Metallion durch Oxidation mindestens einer das entsprechende Metall enthaltenden Anode bereitgestellt wird.

Die Speicherung von Gasen mit metallorganischen Gerüstmaterialien (engl.: metallo organic framework materials, MOF's) ist bereits Gegenstand der Patentanmeldung WO 03/064030. In dieser Anmeldung wird die Speicherung verschiedener Gase, u.a. H_2, CH_4, Edelgase und dergleichen, unter Einsatz von metallorganischen Gerüstmaterialien beschrieben. Metallorganische Gerüstmaterialien sind aufgrund ihrer hohen inneren Oberfläche gut geeignet, Gase aufzunehmen, auch eine Abgabe der Gase ist möglich.

Das Verfahren nach der oben genannten Anmeldung unter Einsatz herkömmlicher metallorganischer Gerüstmaterialien weist jedoch den Nachteil auf, dass die aus den Ausgangsmaterialien stammenden Anionen wie etwa NO_3^- oder Cl^- sich noch im Gerüst des MOF-Materials befinden und dadurch die Speichereigenschaften negativ beeinflusst werden, etwa durch Wechselwirkungen. Insbesondere wird dadurch die Speicherkapazität der Materialien herabgesetzt, da freie Speicherplätze belegt sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem die oben genannten Nachteile vermieden werden. Vorzugsweise soll es möglich sein, das Verfahren nach der WO 03/064030 dahingehend zu verbessern, dass keine Wechselwirkungen zwischen den gespeicherten Gasen und den Anionen auftreten. Insbesondere soll die Speicherkapazität der MOF-Materialien optimiert werden, also ein Speicherverfahren mit maximaler Speicherkapazität bereitgestellt werden.

Von der Anmelderin wurde nun gefunden, dass die nach der deutschen Patentanmeldung 103 55 087.5 hergestellten metallorganischen Gerüstmaterialien - die als solche neu sind und sich von den nasschemisch hergestellten entsprechenden metallorganischen Gerüstmaterialien unterscheiden - hervorragend zur Speicherung und/oder Abgabe von Gasen geeignet sind.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Aufnahme und/oder Speicherung von Gasen, bei dem das zu speichernde Gas mit einem elektrochemisch hergestellten metallorganischen Gerüstmaterial unter zur Gasaufnahme geeigneten Bedingungen in

Kontakt gebracht wird, wobei eine Aufnahme des Gases in das metallorganische Gerüstmaterial erfolgt, und anschließend gegebenenfalls die Bedingungen so geändert werden, dass eine Abgabe des gespeicherten Gases erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht ein effektives Speichern großer Mengen von Gasen.

Der im Zusammenhang mit der vorliegenden Anmeldung verwendete Begriff "MOF-Material" weist die gleiche Bedeutung wie der Begriff "metallorganisches Gerüstmaterial" auf. Es ist damit jeweils das nach Herstellung erhaltene, von Verunreinigungen befreite Polymer bezeichnet, das aus Metallionen und verbrückenden Liganden aufgebaut ist und gegebenenfalls noch durch Reinigung nicht zu entfernende Verunreinigungen enthalten kann, beispielsweise aus der Synthese stammende Anionen. Das MOF-Material enthält dabei keine weiteren Begleit- oder Hilfsstoffe, wie etwa Binder, Gleit- und Verstrangungsmittel, die beim Verarbeiten der MOF-Materialien zu etwa Tabletten oder Strängen eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Speicherung von Substanzen, die vorzugsweise bei Raumtemperatur gasförmig vorliegen. Es ist jedoch auch möglich, Materialien mit einem Siedepunkt oberhalb Raumtemperatur zu speichern. Dabei wird der Speichervorgang im Allgemeinen so durchgeführt, dass das zu speichernde Material falls nötig in die Gasphase gebracht und in gasförmigem Zustand mit dem MOF-Material unter geeigneten Bedingungen in Kontakt gebracht wird. Die Aufbewahrung des gespeicherten Gases kann anschließend auch bei Temperaturen erfolgen, in denen dieses wieder als Flüssigkeit vorliegt. Gegebenenfalls muss zur Abgabe des gespeicherten Mediums wieder auf eine Temperatur erhitzt werden, bei dem dieses gasförmig vorliegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich prinzipiell für die Speicherung und/oder Abgabe sämtlicher chemischer Verbindungen, die bis etwa Raumtemperatur, aber auch oberhalb Raumtemperatur als Gas vorliegen. Es kann sich dabei um eine Verbindung oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren Verbindungen handeln. Beispiele umfassen gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, gesättigte und ungesättigte Alkohole, Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), CO, CO_2, Synthesegas (im Allgemeinen CO/H_2) sowie natürliche Gase aller möglichen Zusammensetzungen. Bei dem aufgenommenen Gas kann es sich auch um

Verbindungen handeln, die diejenigen Gase erzeugen, die nachfolgend durch das MOF-Material abgegeben werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Gase umfassen H_2; H_2-haltige Gasmischungen; H_2-erzeugende oder abgebende Verbindungen; Methan, Ethan, Propan, Butane, Ethylen, Propylen, Acetylen, Ne, Ar, Kr, Xe, CO_2 und CO_2. Insbesondere bevorzugt sind H_2, CH_4, Kr, Xe, CO_2, CO.

Wenn im Zusammenhang mit der vorliegenden Anmeldung von "Speicherung" eines oder mehrerer Gase gesprochen wird, bezeichnet dies einen Vorgang, in dem das Gas mit dem MOF-Material in Kontakt tritt, in dessen Hohlräume eindringt und adsorbiert wird. Damit wird das Gas gespeichert. An dieser Speicherung kann sich gegebenenfalls eine Lagerung des mit dem Gas beladenen MOF-Materials anschließen, bevor die "Abgabe" des Gases oder des Gasgemischs erfolgt.

Wie bereits erwähnt, wird die Speicherung generell bei einer Temperatur durchgeführt, bei der die zu speichernde Verbindung oder das Verbindungsgemisch in gasförmiger Form vorliegt. Vorzugsweise wird die Speicherung bei einer Temperatur von 0 bis 100 °C, insbesondere 10 bis 30 °C durchgeführt werden. Weiterhin erfolgt die Speicherung des Gases oder des Gasgemischs im Allgemeinen bei einem Druck oberhalb Atmosphärendruck, vorzugsweise von 1 bis 300 bar (absolut), insbesondere von 1 bis 150 bar (absolut), mehr bevorzugt von 1 bis 80 bar (abs), weiter bevorzugt im Bereich von 45 bis 80 bar und insbesondere im Bereich von 50 bis 80 bar (abs).

Bei der erfindungsgemäßen Speicherung und/oder Abgabe befindet sich das MOF-Material im Allgemeinen in einem gasdichten Behälter. Am Ende des Speicherungsvorgangs weist der Behälter aufnehmend das MOF-Material einen Innendruck auf, der dem zuvor angelegten Außendruck entspricht. Damit befindet sich auch das MOF-Material aufnehmend das Gas oder Gasgemisch unter einem äußeren Druck. Zur Abgabe des Gases oder Gasgemischs wird generell der auf dem MOF-Material lastende Druck vermindert, im Allgemeinen durch Öffnen des Behälters aufnehmend das MOF-Material. Zum Bewirken der Abgabe des gespeicherten Gases/Gasgemischs ist es auch möglich, das MOF-Material zu erhitzen. Dies kann zusätzlich zu der Druckverminderung geschehen, aber auch als alleinige Maßnahme, insbesondere in den Fällen, in denen der auf dem MOF-Material lastende Druck nicht höher als der Atmosphärendruck ist.

Die vorliegende Erfindung umfasst somit auch einen gasdichten Behälter, aufnehmend ein MOF-Material, eine Öffnung, durch die das zu speichernde Gas eintreten kann, und einen Schließmechanismus, durch den der Innenraum des Behälters unter Druck gehalten werden kann.

Solche Behälter können beispielsweise im Rahmen einer Brennstoffzelle verwendet werden, die zur Speicherung und Abgabe von Energie bei Vorrichtungen eingesetzt wird, bei denen eine Zufuhr von externer Energie nicht möglich oder nicht gewünscht ist und deshalb unterbleibt. Dies ist beispielsweise beim Betrieb von stationären, mobilen und/oder portablen Systemen oder Anwendungen der Fall. Als solche sind etwa Kraftwerke, Kraftfahrzeuge, wie Personenkraftwagen, Lastkraftwagen und Busse, und kabellose Anwendungen in der Elektronik, wie Mobiltelefone oder Laptops zu nennen.

Dabei kann dieser Behälter grundsätzlich jede geeignete Geometrie aufweisen. Durch die erfindungsgemäß möglichen niedrigen Drücke sind bevorzugt auch Behälter möglich, die von der Standard-Zylindergeometrie abweichen und den jeweiligen Erfordernissen, beispielsweise den spezifischen Raumvorgaben im Automobilbau variabel anpassbar sind. Dadurch können die variabel gestaltbaren Behälter in anderweitig nicht nutzbare Hohlräume eines Automobils eingepasst werden und wertvoller Stau- und Nutzraum gewonnen werden.

Nachfolgend werden die elektrochemisch hergestellten MOF-Materialien, die erfindungsgemäß bei der Speicherung eingesetzt werden, nochmals näher beschrieben.

MOF-Materialien sind aus Metallionen aufgebaut, die über mindestens zweizähnige organische Verbindungen so miteinander verbunden sind, dass eine dreidimensionale Struktur entsteht, die innere Hohlräume (Poren) aufweist. Die Poren werden durch die Metallatome und die sie verbindenden organischen Verbindungen definiert. Ein MOF-Material kann dabei ausschließlich die gleichen Metallionen aufweisen, oder auch 2 oder mehr verschiedene Metallionen.

Der Begriff "elektrochemische Herstellung" bezeichnet dabei ein Herstellverfahren, bei denen die Bildung mindestens eines Reaktionsproduktes mit der Wanderung von elektrischen Ladungen oder dem Auftreten von elektrischen Potentialen verbunden ist.

Der Begriff "mindestens ein Metallion" bezeichnet dabei Ausführungsformen, gemäß denen mindestens ein Ion eines Metalls oder mindestens ein Ion eines ersten Metalls und mindestens ein Ion mindestens eines vom ersten Metall verschiedenen zweiten Metalls durch anodische Oxidation bereit gestellt werden.

Demgemäß umfassen elektrochemisch hergestellte MOF-Materialien auch Ausführungsformen, in denen mindestens ein Ion mindestens eines Metalls durch anodische Oxidation und mindestens ein Ion mindestens eines Metalls über ein Metallsalz bereit gestellt werden, wobei das mindestens eine Metall im Metallsalz und das mindestens eine Metall, das über anodische Oxidation als Metallion bereit gestellt werden, gleich oder voneinander verschieden sein können. Dies ist beispielsweise eine Ausführungsform, gemäß der das Reaktionsmedium ein oder mehrere unterschiedliche Salze eines Metalls enthält und das in diesem Salze oder in diesen Salzen enthaltene Metallion zusätzlich durch anodische Oxidation mindestens einer dieses Metall enthaltenden Anode bereitgestellt wird. Ebenso ist dies eine Ausführungsform, gemäß der das Reaktionsmedium ein oder mehrere unterschiedliche Salze mindestens eines Metalls enthält und mindestens ein von diesen Metallen unterschiedliches Metall über anodische Oxidation als Metallion im Reaktionsmedium bereitgestellt wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das mindestens eine Metallion durch anodische Oxidation mindestens einer der dieses mindestens eine Metall enthaltenden Anode bereitgestellt, wobei kein weiteres Metall über ein Metallsalz bereitgestellt wird.

Es wird somit eine Ausführungsform umfasst, gemäß der die mindestens eine Anode ein einziges oder zwei oder mehr Metalle enthält, wobei im Falle, dass die Anode ein einziges Metall enthält, dieses Metall durch anodische Oxidation bereitgestellt wird und im Falle, dass die Anode zwei oder mehr Metalle enthält, mindestens eines dieser Metalle durch anodische Oxidation bereitgestellt wird.

Weiterhin wird eine Ausführungsform umfasst, gemäß der mindestens zwei Anoden verwendet werden, wobei die beiden gleich oder verschieden voneinander sein können. Jede der mindestens zwei Anoden kann hierbei ein einziges oder zwei oder mehr Metalle enthalten. Hierbei ist es beispielsweise möglich, dass zwei unterschiedliche Anoden die gleichen Metalle, diese jedoch in unterschiedlichen Anteilen enthalten. Ebenso ist es beispielsweise im Falle unterschiedlicher Anoden möglich, dass eine erste Anode ein erstes Metall enthält und eine zweite Anode ein zweites

Metall enthält, wobei die erste Anode das zweite Metall und/oder die zweite Anode das erste Metall nicht enthält.

Der Begriff "Metall" umfasst sämtliche Elemente des Periodensystems, die über anodische Oxidation auf elektrochemischem Weg in einem Reaktionsmedium bereitgestellt werden können und mit mindestens einer mindestens zweizähnigen organischen Verbindungen mindestens ein metallorganisches poröses Gerüstmaterial zu bilden in der Lage sind.

Insbesondere bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Elemente der Gruppen Ia, IIa, IIIa, IVa bis VIIIa sowie Ib und VIb des Periodensystems der Elemente. Unter diesen Elementen sind Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb und Bi bevorzugt. Weiter bevorzugt sind Zn, Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh, Fe, Mn, Ag und Co. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden weiter bevorzugt Cu, Fe, Co, Zn, Mn und Ag. Insbesondere bevorzugt sind Cu, Fe und Zn.

Als Metallionen, die über anodische Oxidation im Reaktionsmedium bereit gestellt werden, sind insbesondere Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{+}, V^{4+}, V^{3+}, V^{2+}, Nb^{3+}, Ta^{3+}, Cr^{3+}, Mo^{3+}, W^{3}\ Mn^{3+}, Mn^{2+}, Re^{3+}, Re^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ru^{3+}, Ru^{2+}, Os^{3+}, Os^{2+}, Co^{3+}, Co^{2+}, Rh^{2+}, Rh^{+}, $Ir^{2"}$, Ir^{+}, Ni^{2+}, IST, Pd^{2+}, Pd^{+}, Pt^{2+}, Pf, Cu^{2+}, Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Si^{4+}, Si^{2+}, Ge^{4+}, Ge^{2+}, Sn^{4+}, Sn^{2+}, Pb^{4+}, Pb^{2+}, As^{5+}, As^{3+}, As^{+}, Sb^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{+}, Bi^{5+}, Bi^{3+} und Bi^{+} zu nennen. Besonders bevorzugt sind Cu^{2+}, Cu^{+}, Fe^{2+}. Fe^{3+}, Zn^{2+}, Co^{3+}, Co^{2+}, Ag^{+}, Mg^{2+} und Mn^{2+}. Insbesondere bevorzugt sind Cu^{2+}, Cu^{+}, Fe^{2+}; Fe^{3+} und Zn^{2+}.

Somit können als Metallionenquelle eine Kupfer und/oder eine Eisen und/oder eine Zink und/oder eine Silber und oder eine Mangan enthaltende Anode eingesetzt werden.

Ebenso können als Metallionenquelle eine Kupfer und/oder eine Eisen und/oder eine Zink und/oder eine Mangan enthaltende Anode eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden als Metallionenquelle eine Kupfer und/oder eine Eisen und/oder eine Zink enthaltende Anode eingesetzt.

Der Aufbau der eingesetzten Anode kann grundsätzlich beliebig gewählt werden, solange gewährleistet ist, dass durch anodische Oxidation das mindestens eine

Metallion im Reaktionsmedium zur Bildung des porösen metallorganischen Gerüstmaterials bereit gestellt werden kann.

Unter anderem bevorzugt sind Anoden in Form eines Stabs und/oder eines Rings und/oder einer Scheibe wie beispielsweise einer Ringscheibe und/oder einer Platte und/oder eines Rohrs und/oder einer Schüttung und/oder eines Zylinders und/oder eines Kegels und/oder eines Kegelstumpfs.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das MOF-Material elektrochemisch unter Verwendung mindestens einer Opferanode hergestellt. Der Begriff "Opferanode" bezeichnet eine Anode, die sich im Laufe des Verfahrens mindestens teilweise auflöst. Dabei werden auch Ausführungsformen erfasst, bei denen mindestens ein Teil des sich aufgelösten Anodenmaterials im Lauf des Verfahrens ersetzt wird. Dies kann beispielsweise dadurch bewerkstelligt werden, dass mindestens eine neue Anode in das Reaktionssystem eingebracht wird oder gemäß einer bevorzugten Ausführungsform eine Anode in das Reaktionssystem eingebracht wird und im Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens kontinuierlich oder diskontinuierlich in das Reaktionssystem nachgeführt wird.

Bevorzugt werden Anoden eingesetzt, die aus dem mindestens einen Metall, das als Metallionenquelle dient, bestehen oder dieses mindestens eine Metall auf mindestens ein geeignetes Trägermaterial aufgebracht enthalten.

Die Geometrie des mindestens einen Trägermaterials unterliegt im Wesentlichen keinen Beschränkungen. Möglich ist beispielsweise der Einsatz von Trägermaterialien in Form eines Gewebes und/oder einer Folie und/oder eines Filzes und/oder eines Siebes und/oder Stabs und/oder einer Kerze und/oder eines Kegels und/oder eines Kegelstumpfes und/oder eines Rings und/oder einer Scheibe und/oder einer Platte und/oder eines Rohrs und/oder einer Schüttung und/oder eines Zylinders.

Als Trägermaterialien kommen beispielsweise Metalle wie beispielsweise mindestens eines der oben genannten Metalle, Legierungen wie beispielsweise Stähle oder Bronzen oder Messing, Graphit, Filz oder Schäume in Betracht.

Ganz besonders bevorzugt sind Anoden, die aus dem mindestens einen Metall, das als Metallionenquelle dient, bestehen.

Der Aufbau der eingesetzten Kathode kann grundsätzlich beliebig gewählt werden, solange gewährleistet ist, dass durch anodische Oxidation das mindestens eine Metallion im Reaktionsmedium zur Bildung des porösen metallorganischen Gerüstmaterials bereit gestellt werden kann.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das elektrisch leitende Elektrodenmaterial der mindestens einen Kathode so gewählt, dass im Reaktionsmedium keine störende Nebenreaktion stattfindet. Als unter anderem bevorzugte Kathodenmaterialien sind unter anderem Graphit, Kupfer, Zink, Zinn, Mangan, Silber, Gold, Platin oder Legierungen wie beispielsweise Stähle, Bronzen oder Messing.

Als unter anderem bevorzugte Kombinationen des als Metallionenquelle dienenden Anodenmaterials und des elektrisch leitenden Kathodenmaterials sind beispielsweise zu nennen:

Anode	**Kathode**
Zink	Zink
Kupfer	Kupfer
Magnesium	Kupfer
Cobalt	Cobalt
Eisen	Stahl
Kupfer	Stahl

Die Geometrie der mindestens einen Kathode unterliegt im Wesentlichen keinen Beschränkungen. Möglich ist beispielsweise der Einsatz von Kathoden in Form eines Stabs und/oder eines Rings und/oder einer Scheibe und/oder einer Platte und/oder eines Rohrs.

Es kann im Wesentlichen jeder der in der Elektrochemie üblichen Zellentypen verwendet werden. Ganz besonders bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren eine Elektrolysezelle, die für den Einsatz von Opferelektroden geeignet ist.

Grundsätzlich ist es unter anderem möglich, geteilte Zellen mit beispielsweise planparalleler Elektrodenanordnung oder kerzenförmigen Elektroden einzusetzen. Als Trennmedium zwischen den Zellkompartimenten können beispielsweise

Ionenaustauschermembranen, mikroporöse Membranen, Diaphragmen, Filtergewebe aus nichtelektronenleitenden Materialien, Glasfritten und/oder poröse Keramiken eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Ionenaustauschermembranen, insbesondere Kationenaustauschermembranen, verwendet, wobei darunter wiederum solche Membranen vorzugsweise verwendet werden, die aus einem Copolymer aus Tetrafluorethylen und einem perfluorierten Monomer, das Sulfonsäuregruppen enthält, bestehen.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform werden eine oder mehrere ungeteilte Zellen eingesetzt.

Demgemäß betrifft die genannte Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Verfahren in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchgeführt wird.

Ganz besonders bevorzugt werden Kombinationen von Geometrien aus Anode und Kathode, bei denen die einander zugewandten Seiten der Anode und Kathode gemeinsam einen Spalt von homogener Dicke ausbilden.

In der mindestens einen ungeteilten Zelle werden die Elektroden beispielsweise bevorzugt planparallel angeordnet, wobei der Elektrodenspalt eine homogene Dicke beispielsweise im Bereich von 0,5 mm bis 30 mm, bevorzugt im Bereich von 0,75 mm bis 20 mm und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 mm aufweist.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform ist es beispielsweise möglich, eine Kathode und eine Anode derart planparallel anzuordnen, dass in der entstehenden Zelle ein Elektrodenspalt mit einer homogenen Dicke im Bereich von 0,5 bis 30 mm, bevorzugt im Bereich von 1 bis 20 mm, weiter bevorzugt im Bereich von 5 bis 15 mm und insbesondere bevorzugt im Bereich von 8 bis 12 mm wie beispielsweise im Bereich von ungefähr 10 mm ausgebildet wird. Diese Art der Zelle wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung mit dem Begriff "Spaltzelle" bezeichnet.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die obenstehend beschriebene Zelle als bipolar geschaltete Zelle eingesetzt.

Neben der oben beschriebenen Zelle werden gemäß einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Elektroden

einzeln oder zu mehreren gestapelt angewendet. Im letzteren Fall handelt es sich um so genannte Stapelelektroden, die in der demgemäß so genannten Plattenstapelzelle bevorzugt seriell bipolar geschaltet werden. Insbesondere für die Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens im industriellen Maßstab werden bevorzugt mindestens eine Topfzelle und insbesondere bevorzugt seriell geschaltete Plattenstapelzellen eingesetzt, deren prinzipieller Aufbau in der DE 195 33 773 A1 beschrieben sind, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung vollumfänglich einbezogen wird.

Im Rahmen der bevorzugten Ausführungsform der Plattenstapelzelle ist es beispielsweise bevorzugt, Scheiben aus geeigneten Materialien wie beispielsweise Kupferscheiben derart planparallel anzuordnen, dass zwischen den einzelnen Scheiben jeweils ein Spalt mit einer homogenen Dicke im Bereich von 0,5 bis 30 mm, bevorzugt im Bereich von 0,6 bis 20 mm, weiter bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 10 mm, weiter bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von 0,9 bis 2 mm wie beispielsweise im Bereich von ungefähr 1 mm ausgebildet wird. Dabei können die Abstände zwischen den einzelnen Scheiben gleich oder verschieden sein, wobei gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform die Abstände zwischen den Scheiben im Wesentlichen gleich sind. Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann sich das Material einer Scheibe der Plattenstapelzelle von dem Material einer anderen Scheibe der Plattenstapelzelle unterscheiden. Beispielsweise kann eine Scheibe aus Graphit, eine andere Scheibe aus Kupfer gefertigt sein, wobei die Kupferscheibe bevorzugt als Anode und die Graphitscheibe bevorzugt als Kathode geschaltet ist.

Weiterhin ist es bevorzugt, so genannte "pencil sharpener"-Zellen zu verwenden, wie sie beispielsweise in J. Chaussard et al., J. Appl. Electrochem. 19 (1989) 345-348 beschrieben sind, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung vollumfänglich einbezogen wird. Insbesondere bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Pencil-Sharpener-Elektroden mit stabförmigen, nachführbaren Elektroden eingesetzt.

Insbesondere betrifft demgemäß die genannte Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Verfahren in einer Spaltzelle oder Plattenstapelzelle durchgeführt wird.

Zellen, bei denen der Elektrodenabstand im Bereich von kleiner oder gleich 1 mm liegt, werden als Kapillarspaltzellen bezeichnet.

Gemäß ebenfalls bevorzugter Ausführungsformen können Elektrolysezellen mit beispielsweise poröse Elektroden aus Metallschüttungen oder mit beispielsweise porösen Elektroden aus Metallnetzen oder mit beispielsweise Elektroden sowohl aus Metallschüttungen als auch Metallnetzen eingesetzt werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden im erfindungsgemäßen Verfahren Elektrolysezellen eingesetzt, die mindestens eine Opferanode mit einem runden scheibenförmigen Querschnitt und mindestens eine Kathode mit einem ringförmigen Querschnitt aufweisen, wobei besonders bevorzugt der Durchmesser der bevorzugt zylinderförmigen Anode kleiner ist als der innere Durchmesser der Kathode und die Anode derart in der Kathode angebracht ist, dass zwischen der Außenfläche des Zylindermantels der Anode und der Innenfläche der die Anode zumindest teilweise umgebenden Kathode ein Spalt homogener Dicke gebildet wird.

Es ist auch möglich, durch Umpolung die ursprüngliche Anode zur Kathode und die ursprüngliche Kathode zur Anode zu machen. Im Rahmen dieser Verfahrensvariante ist es beispielsweise möglich, bei entsprechender Wahl von Elektroden, die unterschiedliche Metalle enthalten, zuerst ein Metall über anodische Oxidation als Metallkation zum Aufbau des metallorganischen Gerüstmaterials zur Verfügung zu stellen und in einem zweiten Schritt nach Umpolung ein weiteres Metall zum Aufbau des metallorganischen Gerüstmaterials zur Verfügung zu stellen. Ebenso ist es möglich, die Umpolung über das Anlegen von Wechselstrom zu bewerkstelligen.

Grundsätzlich ist es möglich, das Verfahren in Batchfahrweise oder kontinuierlich oder im Mischbetrieb durchzuführen. Bevorzugt wird das Verfahren kontinuierlich in mindestens einer Durchflusszelle durchgeführt.

Die Spannungen, die angewendet werden, können an das jeweilige mindestens eine Metall der mindestens einen Anode angepasst werden, das als Metallionenquelle für das poröse metallorganische Gerüstmaterial dient, und/oder an die Eigenschaften der mindestens einen zweizähnigen organischen Verbindung und/oder gegebenenfalls an die Eigenschaften des untenstehend beschriebenen mindestens einen Lösungsmittels und/oder gegebenenfalls an die Eigenschaften des untenstehend beschriebenen mindestens einen Leitsalzes und/oder an die Eigenschaften der untenstehend

beschriebenen mindestens einen kathodischen Depolarisationsverbindung angepasst werden.

Im Allgemeinen liegen die Spannungen pro Elektrodenpaar im Bereich von 0,5 bis 100 V, bevorzugt im Bereich von 2 bis 40 V und besonders bevorzugt im Bereich von 4 bis 20 V. Beispielsweise bevorzugte Bereiche sind etwa 4 bis 10 V oder 10 bis 20 V oder 20 bis 25 V oder 10 bis 25 V oder 4 bis 20 V oder 4 bis 25 V. Dabei kann die Spannung im Laufe des erfindungsgemäßen Verfahrens konstant sein oder sich im Verlauf des Verfahrens kontinuierlich oder diskontinuierlich ändern.
Beispielsweise im Fall, dass Kupfer anodisch oxidiert wird, liegen die Spannungen im Allgemeinen im Bereich von 3 bis 20 V, bevorzugt im Bereich von 3,5 bis 15 V und besonders bevorzugt im Bereich von 4 bis 15 V.

Die Stromdichten, die im Rahmen der Herstellung der porösen organischen Gerüstmaterialien auftreten, liegen im Allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 1000 mA/cm^2, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 1000 mA/cm^2, weiter bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 200 mA/cm^2, weiter bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 100 mA/cm^2 und besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 50 mA/cm^2.

Die im Verfahren verwendeten Strommengen (Ah) liegen bevorzugt im Bereich von 30 bis 200 % derjenigen Strommenge, die nötig ist, um die Menge der bevorzugt eingesetzten Säureäquivalente der mindestens einen mindestens zweizähnigen Verbindung abzusättigen.

Das Verfahren wird im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 0 °C bis zum Siedepunkt, bevorzugt im Bereich von 20 °C bis zum Siedepunkt des jeweiligen Reaktionsmediums oder des verwendeten, mindestens einen Lösungsmittels bevorzugt unter Normaldruck durchgeführt. Ebenso ist es möglich, das Verfahren unter Druck durchzuführen, wobei Druck und Temperatur bevorzugt so gewählt werden, dass das Reaktionsmedium bevorzugt zumindest teilweise flüssig ist.

Im Allgemeinen wird das Verfahren bei einem Druck im Bereich von 0,5 bis 50 bar, bevorzugt im Bereich von 1 bis 6 bar und insbesondere bevorzugt bei Normaldruck durchgeführt.

Je nach Art und Aggregatzustand der Bestandteile des Reaktionsmediums kann die elektrochemische Herstellung des porösen metallorganischen Gerüstmaterials

grundsätzlich auch ohne zusätzliches Lösungsmittel durchgeführt werden. Dies ist beispielsweise insbesondere dann der Fall, wenn mindestens eine der mindestens zweizähnigen Verbindungen im Reaktionsmedium als Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fungiert.

Ebenso ist es ohne Einsatz eines Lösungsmittels grundsätzlich möglich, das Verfahren beispielsweise in der Schmelze durchzuführen, wobei mindestens ein Bestandteil des Reaktionsmediums in geschmolzenem Zustand vorliegt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Reaktionsmedium mindestens ein geeignetes Lösungsmittel zusätzlich zu der mindestens einen mindestens zweizähnigen organischen Verbindung und gegebenenfalls zu dem mindestens einen Leitsalz und gegebenenfalls zu der mindestens einen kathodischen Depolarisationsverbindung. Dabei kann die chemische Natur und die Menge dieses mindestens einen Lösungsmittels an die mindestens eine mindestens zweizähnige organische Verbindung und/oder an das mindestens eine Leitsalz und/oder an die mindestens eine kathodische Depolarisationsverbindung und/oder an das mindestens eine Metallion angepasst werden.

Demgemäß umfasst die genannte Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Reaktionsmedium zusätzlich zu der mindestens einen mindestens zweizähnigen organischen Verbindung zusätzlich mindestens ein Lösungsmittel enthält.

Als Lösungsmittel sind grundsätzlich alle Lösungsmittel oder alle Lösungsmittelgemische denkbar, in denen sich die im Verfahren eingesetzten Edukte unter den gewählten Reaktionsbedingungen wie Druck und Temperatur zumindest teilweise lösen oder suspendieren lassen. Beispielsweise bevorzugt eingesetzte Lösungsmittel sind unter anderem

- Wasser;
- Alkohole mit 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, tert-Butanol;
- Carbonsäuren mit 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Butansäure;
- Nitrile wie beispielsweise Acetonitril oder Cyanobenzol;

- Ketone wie beispielsweise Aceton;
- Mindestens einfach halogensubstituierte niedere Alkane wie beispielsweise Methylenchlorid oder 1,2-Dichlorethan;
- Säureamide wie beispielswiese Amide von niederen Carbonsäuren wie beispielsweise Carbonsäuren mit 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen wie Amide der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Butansäure wie beispielsweise Formamid, Dimethylformamid (DMF), Diethylformamid (DEF), t-Butylformamid, Acetamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid oder t-Butyl-Acetamid;
- Cyclische Ether wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan; N-Formylamide oder N-Acetylamide oder symmetrische oder unsymmetrische Harnstoffderivate primärer, sekundärer oder cyclischer Amine wie beispielsweise Ethylamin, Diethylamin, Piperidin oder Morpholin;
- Amine wie beispielsweise Ethanolamin, Triethylamin oder Etyhlendiamin;
- Dimethylsulfoxid;
- Pyridin;
- Trialkylphosphite und Phosphate;

oder Gemische aus zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen.

Unter dem Begriff "Lösungsmittel", wie er obenstehend verwendet wird, fallen sowohl reine Lösungsmittel als auch Lösungsmittel, die in geringen Mengen mindestens eine weitere Verbindung wie beispielsweise bevorzugt Wasser enthalten. In diesem Fall liegen die Wassergehalte der oben genannten Lösungsmittel im Bereich von bis zu 1 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von bis zu 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 0,5 Gew.-%. Unter dem Begriff "Methanol" oder "Ethanol" oder "Acetonitril" oder "DMF" oder "DEF" wird beispielsweise auch ein Lösungsmittel verstanden, das jeweils insbesondere bevorzugt Wasser im Bereich von 0,1 bis 0,5 Gew.-% enthalten kann.

Als bevorzugte Lösungsmittel werden Methanol, Ethanol, Acetonitril, DMF und DEF oder Gemisch aus zwei oder mehr dieser Verbindungen eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt sind als Lösungsmittel Methanol, Ethanol DMF, DEF und Gemisch aus zwei oder mehr dieser Verbindungen.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform wird als Lösungsmittel mindestens ein protisches Lösungsmittel eingesetzt. Dieses wird unter anderem dann bevorzugt eingesetzt, wenn zur Vermeidung der untenstehend beschriebenen Wiederabscheidung des durch anodische Oxidation bereitgestellten mindestens einen Metallioins an der Kathode die kathodische Bildung von Wasserstoff erreicht werden soll.

Beispielsweise im Fall, dass Methanol als Lösungsmittel eingesetzt wird, liegt die Temperatur unter Normaldruck im Allgemeinen im Bereich von 0 bis 90 °C; bevorzugt im Bereich von 0 bis 65 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 25 bis 65 °C. Beispielsweise im Fall, dass Ethanol als Lösungsmittel eingesetzt wird, liegt die Temperatur unter Normaldruck im Allgemeinen im Bereich von 0 bis 100 °C; bevorzugt im Bereich von 0 bis 78 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 25 bis 78 °C.

Der pH-Wert des Reaktionsmediums wird so eingestellt, dass er für die Synthese oder die Stabilität oder bevorzugt für die Synthese und die Stabilität des Gerüstmaterials günstig ist. Beispielsweise kann der pH-Wert über das mindestens eine Leitsalz eingestellt werden.

Wird die Reaktion als Batch-Reaktion durchgeführt, liegt die Reaktionsdauer im Allgemeinen im Bereich von bis zu 30 h, bevorzugt im Bereich von bis zu 20 h. weiter bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 h und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 h.

Der Begriff "mindestens zweizähnige organische Verbindung" bezeichnet eine organische Verbindung, die mindestens eine funktioneile Gruppe enthält, die in der Lage ist, zu einem gegebenen Metallion mindestens zwei, bevorzugt zwei koordinative Bindungen, und/oder zu zwei oder mehr, bevorzugt zwei Metallatomen jeweils eine koordinative Bindung auszubilden.

Als funktioneile Gruppen, über die die genannten koordinativen Bindungen ausgebildet werden kann, sind insbesondere beispielsweise folgende funktionellen Gruppen zu nennen: $-CO_2H$, $-CS_2H$, $-NO_2$, $-B(OH)_2$, $-SO_3H$, $-Si(OH)_3$, $-Ge(OH)_3$, $-Sn(OH)_3$, $-Si(SH)_4$, $-Ge(SH)_4$, $-Sn(SH)_3$, $-PO_3H$, $-AsO_3H$, $-AsO_4H$, $-P(SH)_3$, $-As(SH)_3$, $-CH(RSH)_2$, $-C(RSH)_3$, $-CH(RNH_2)_2$, $-C(RNH_2)_3$, $-CH(ROH)_2$, $-C(ROH)_3$, $-CH(RCN)_2$, $-C(RCN)_3$ wobei R beispielsweise bevorzugt eine Alkylengruppe mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, n-Propylen-, i-Pro-

pylen, n-Butylen-, i-Butylen-, tert-Butylen- oder n-Pentylengruppe, oder eine Arylgruppe, enthaltend 1 oder 2 aromatische Kerne wie beispielsweise 2 C_6-Ringe, die gegebenenfalls kondensiert sein können und unabhängig voneinander mit mindestes jeweils einem Substituenten geeignet substituiert sein können, und/oder die unabhängig voneinander jeweils mindestens ein Heteroatom wie beispielsweise N, O und/oder S enthalten können. Gemäß ebenfalls bevorzugter Ausführungsformen sind funktionelle Gruppen zu nennen, bei denen der oben genannte Rest R nicht vorhanden ist. Diesbezüglich sind unter anderem $-CH(SH)_2$, $-C(SH)_3$, $-CH(NH_2)_2$, $-C(NH_2)_3$, $-CH(OH)_2$, $-C(OH)_3$, $-CH(CN)_2$ oder $-C(CN)_3$ zu nennen.

Die mindestens zwei funktionellen Gruppen können grundsätzlich an jede geeignete organische Verbindung gebunden sein, solange gewährleistet ist, dass die diese funktioneilen Gruppen aufweisende organische Verbindung zur Ausbildung der koordinativen Bindung und zur Herstellung des Gerüstmaterials befähigt ist.

Bevorzugt leiten sich die organischen Verbindungen, die die mindestens zwei funktioneilen Gruppen enthalten, von einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Verbindung oder einer aromatischen Verbindung oder einer sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung ab.

Die aliphatische Verbindung oder der aliphatische Teil der sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung kann linear und/oder verzweigt und/oder cyclisch sein, wobei auch mehrere Cyclen pro Verbindung möglich sind. Weiter bevorzugt enthält die aliphatische Verbindung oder der aliphatische Teil der sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung 1 bis 15, weiter bevorzugt 1 bis 14, weiter bevorzugt 1 bis 13, weiter bevorzugt 1 bis 12, weiter bevorzugt 1 bis 11 und insbesondere bevorzugt 1 bis 10 C-Atome wie beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 C-Atome. Insbesondere bevorzugt sind hierbei unter anderem Methan, Adamantan, Acetylen, Ethylen oder Butadien.

Die aromatische Verbindung oder der aromatische Teil der sowohl aromatischen als auch aliphatischen Verbindung kann einen oder auch mehrere Kerne wie beispielsweise zwei, drei, vier oder fünf Kerne aufweisen, wobei die Kerne getrennt voneinander und/oder mindestens zwei Kerne in kondensierter Form vorliegen können. Besonders bevorzugt weist die aromatische Verbindung oder der aromatische Teil der sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung einen, zwei oder drei Kerne

auf, wobei einer oder zwei Kerne besonders bevorzugt sind. Unabhängig voneinander kann weiter jeder Kern der genannten Verbindung mindestens ein Heteroatom wie beispielsweise N, O, S, B, P, Si, Al, bevorzugt N, O und/oder S enthalten. Weiter bevorzugt enthält die aromatische Verbindung oder der aromatische Teil der sowohl aromatischen als auch aliphatischen Verbindung einen oder zwei C_6-Kerne, wobei die zwei entweder getrennt voneinander oder in kondensierter Form vorliegen. Insbesondere sind als aromatische Verbindungen Benzol, Naphthalin und/oder Biphenyl und/oder Bipyridyl und/oder Pyridyl zu nennen.

Beispielsweise sind unter anderem trans-Muconsäure oder Fumarsäure oder Phenylenbisacrylsäure zu nennen.

Beispielsweise sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Dicarbonsäuren wie etwa

1,4-Butandicarbonsäure, Weinsäure, Glutarsäure, Oxalsäure, 4-Oxo-Pyran-2,6-dicarbonsäure, 1,6-Hexandicarbonsäure, Decandicarbonsäure, 1,8-Heptadecandicarbonsäure, 1,9-Heptadecandicarbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, Acetylendicarbonsäure, 1,2-Benzoldicarbonsäure, 2,3-Pyridindicarbonsäure, Pyridin-2,3-dicarbonsäure, 1,3-Butadien-1,4-dicarbonsäure, 1,4-Benzoldicarbonsäure, 1,3-Benzoldicarbonsäure, Imidazol-2,4-dicarbonsäure, 2-Methyl-chinolin-3,4-dicarbonsäure, Chinolin-2,4-dicarbonsäure, Chinoxalin-2,3-dicarbonsäure, 6-Chlorchinoxalin-2,3-dicarbonsäure, 4,4'-Diaminphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure, Chinolin-3,4-dicarbonsäure, 7-Chlor-4-hydroxychinolin-2,8-dicarbonsäure, Diimiddi-carbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, 2-Methylimidazol-4,5-dicarbonsäure, Thio-phen-3,4-dicarbonsäure, 2-Isopropylimidazol-4,5-dicarbonsäure, Tetrahydropyran-4,4-dicarbonsäure, Perylen-3,9-dicarbonsäure, Perylendicarbonsäure, Pluriol E 200-dicarbonsäure, 3,6-Dioxaoctandicarbonsäure, 3,5-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure, Octadicarbonsäure, Pentan-3,3-carbonsäure, 4,4'-Diamino-1,1 '-diphenyl-3,3'-dicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-dicarbonsäure, Benzidin-3,3'-dicarbonsäure, 1,4-bis-(Phenylamino)-benzol-2,5-dicarbonsäure, 1 J'-Dinaphthyl-S.S'-dicarbonsäure, 7-Chlor-8-methylchinolin-2,3-dicarbonsäure, 1-Anilinoanthrachinon-2,4'-dicarbonsäure, Polytetrahydrofuran-250-dicarbonsäure, 1,4-bis-(Carboxymethyl)-piperazin-2,3-dicarbonsäure, 7-Chlorchinolin-3,8-dicarbonsäure, 1 -(4-Carboxy)-phenyl-3-(4-chlor)-phenyl-pyrazolin-4,5-dicarbonsäure, 1,4,5,6,7,7,-Hexachlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäure, Phenylindan-dicarbonsäure, 1,3-Dibenzyl-2-oxo-imidazolidin-4,5-dicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Naphthalin-1,8-dicarbonsäure, 2-Benzoylbenzol-1,3-dicarbonsäure, 1,3-Dibenzyl-2-oxo-imidazolidin-4,5-cis-dicarbonsäure, 2,2'-Bichinolin-4,4'-di-

carbonsäure, Pyridin-3,4-dicarbonsäure, 3,6,9-Trioxaundecan-dicarbonsäure, O-Hydroxy-benzophenon-dicarbonsäure, Pluriol E 300-dicarbonsäure, Pluriol E 400-dicarbonsäure, Pluriol E 600-dicarbonsäure, Pyrazol-3,4-dicarbonsäure, 2,3-Pyrazindicarbonsäure, 5,6-Dimethyl-2,3-pyrazin-dicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylether-diimiddicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylmethan-diimiddicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon-diimiddicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 1,3-Adamantandicarbonsäure, 1,8-Naphthalindicarbonsäure, 2,3-Naphthalindicarbonsäure, 8-Methoxy-2,3-naphthalindicarbonsäure, 8-Nitro-2,3-naphthalincarbonsäure, 8-Sulfo-2,3-naphthalindicarbonsäure, Anthracen-2,3-dicarbonsäure, 2',3'-Diphenyl-p-terphenyl-4,4"-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Imidazol-4,5-dicarbonsäure, 4(1 H)-Oxo-thiochromen-2,8-dicarbonsäure, 5-tert-Butyl -1,3-benzoldicarbonsäure, 7,8-Chinolindicarbonsäure, 4,5-Imidazoldicarbonsäure, 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure, Hexatriacontandicarbonsäure, Tetradecandicarbonsäure, 1,7-Heptadicarbonsäure, 5-Hydroxy-1,3-Benzoldicarbonsäure, Pyrazin-2,3-dicarbonsäure, Furan-2,5-dicarbonsäure, 1 -Nonen-6,9-dicarbonsäure, Eicosendicarbonsäure, 4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure, 1 -Amino-4-methyl-9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2,3-dicarbonsäure, 2,5-Pyridindicarbonsäure, Cyclohexen-2,3-dicarbonsäure,2,9-Dichlorfluorubin-4,11-dicarbonsäure, 7-Chlor-3-mtehylchinolin -6,8-dicarbonsäure, 2,4-Dichlorbenzophenon^'jS'-dicarbonsäure, 1,3-benzoldicarbonsäure, 2,6-Pyridindicarbonsäure, 1 -Methylpyrrol-3,4-dicarbonsäure, 1 -Benzyl-1 H-pyrrol-3,4-dicarbonsäure, Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2-Nitrobenzol-1,4-dicarbonsäure, Heptan-1,7-dicarbonsäure, Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure 1,14-Tetradecandicarbonsäure, 5,6-Dehydronorbornan-2,3-dicarbonsäure oder 5-Ethyl-2,3-Pyridindicarbonsäure,

Tricarbonsäuren wie etwa

2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure, 7-Chlor-2,3,8-chinolintricarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4-Butantricarbonsäure, 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1 -Hydroxy-1,2,3-Propantricarbonsäure, 4,5-Dihydro-4,5-dioxo-1H-pyrrolo[2,3-F]chinolin-2,7,9-tricarbonsäure, 5-Acetyl-3-amino-6-methylbenzol-1,2,4-tricarbonsäure, 3-Amino-5-benzoyl-6-methylbenzol-1,2,4-tricarbonsäure, 1,2,3-Propantricarbonsäure oder Aurintricarbonsäure,

oder Tetracarbonsäuren wie etwa

1,1 -Dioxid-perylo[1,12-BCD]thiophen-3,4,9,10-tetracarbonsäure, Perylentetracarbonsäuren wie Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure oder oder Perylen-1,12-sulfon-3,4,9,10-tetracarbonsäure, Butantetracarbonsäuren wie 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure oder Meso-1,2,3,4-Butantetracarbonsäure, Decan-2,4,6,8-tetracarbonsäure, 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan-2,3,11,12-tetracarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, 1,2,11,12-Dodecantetracarbonsäure, 1,2,5,6-Hexan-tetracarbonsäure, 1,2,7,8-Octantetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure, 1,2,9,10-Decantetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Benzo-phenontetracarbonsäure, Tetrahydrofurantetracarbonsäure oder Cyclopentantetracarbonsäuren wie Cyclopentan-1,2,3,4-tetracarbonsäure

zu nennen.

Ganz besonders bevorzugt werden gegebenenfalls mindestens einfach substituierte mono-, di-, tri-, tetra- oder höherkernige aromatische Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren eingesetzt, wobei jeder der Kerne mindestens ein Heteroatom enthalten kann, wobei zwei oder mehr Kerne gleiche oder unterschiedliche Heteroatome enthalten kann. Beispielsweise bevorzugt werden monokernige Dicarbonsäuren, monokernige Tricarbonsäuren, monokernige Tetracarbonsäuren, dikernige Dicarbonsäuren, dikernige Tricarbonsäuren, dikernige Tetracarbonsäuren, trikernige Dicarbonsäuren, trikernige Tricarbonsäuren, trikernige Tetracarbonsäuren, tetrakernige Dicarbonsäuren, tetrakernige Tricarbonsäuren und/oder tetrakernige Tetracarbonsäuren. Geeignete Heteroatome sind beispielsweise N, O, S, B, P, Si, Al, bevorzugte Heteroatome sind hierbei N, S und/oder 0. Als geeigneter Substituent ist diesbezüglich unter anderem -OH, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe zu nennen.

Insbesondere bevorzugt werden als mindestens zweizähnige organische Verbindungen Acetylendicarbonsäure (ADC), Benzoldicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäuren, Biphenyldicarbonsäuren wie beispielsweise 4,4'-Biphenyldicarbonsäure (BPDC), Bipyridindicarbonsäuren wie beispielsweise 2,2'-Bipyridindicarbonsäuren wie beispielsweise 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure, Benzoltricarbonsäuren wie beispielsweise 1,2,3-Benzoltricarbonsäure oder 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (BTC), Adamantantetracarbonsäure (ATC), Adamantandibenzoat (ADB) Benzoltribenzoat (BTB), Methantetrabenzoat (MTB), Adamantantetrabenzoat oder Dihydroxyterephthalsäuren wie beispielsweise 2,5-Dihydroxyterephthalsäure (DHBDC) eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt werden unter anderem Terephthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 1,2,3-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure oder 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure eingesetzt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird als mindestens zweizähnige organische Verbindung 1,3,5-Benzoltricarbonsäure eingesetzt. Im Falle, dass mindestens ein Lösungsmittel eingesetzt wird, werden beispielsweise bevorzugt als Lösungsmittel Methanol oder Ethanol oder Methanol und Ethanol eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Ethanol.

Gemäß einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform wird als mindestens zweizähnige organische Verbindung 1,2,3-Benzoltricarbonsäure eingesetzt. Im Falle, dass mindestens ein Lösungsmittel eingesetzt wird, werden beispielsweise bevorzugt als Lösungsmittel Methanol oder Ethanol oder Methanol und Ethanol eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Methanol.

Gemäß einer weiteren, beispielsweise bevorzugten Ausführungsform wird als mindestens zweizähnige organische Verbindung Terephthalsäure eingesetzt. Im Falle, dass mindestens ein Lösungsmittel eingesetzt wird, werden beispielsweise bevorzugt als Lösungsmittel Dimethylformamid oder Diethylformamid oder Dimethylformamid und Diethylformamid eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Diethylformamid.

Gemäß einer weiteren, beispielsweise bevorzugten Ausführungsform wird als mindestens zweizähnige organische Verbindung Dihydroxyterephthalsäure eingesetzt. Im Falle, dass mindestens ein Lösungsmittel eingesetzt wird, werden beispielsweise bevorzugt als Lösungsmittel Dimethylformamid oder Diethylformamid oder Dimethylformamid und Diethylformamid eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Diethylformamid.

Gemäß einer weiteren, beispielsweise bevorzugten Ausführungsform wird als mindestens zweizähnige organische Verbindung Naphthalin-2,6-Dicarbonsäure eingesetzt. Im Falle, dass mindestens ein Lösungsmittel eingesetzt wird, werden beispielsweise bevorzugt als Lösungsmittel Methanol oder Ethanol oder Methanol und Ethanol eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Methanol.

Die mindestens eine mindestens zweizähnige Verbindung wird in einer Konzentration eingesetzt, die im Allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt im

Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionssystems abzüglich des Gewichts der Anode und der Kathode. Demgemäß umfasst der Begriff "Konzentration" in diesem Fall sowohl die im Reaktionssystem gelöste als auch beispielsweise die im Reaktionssystem gegebenenfalls suspendierte Menge der mindestens einen mindestens zweizähnigen Verbindung.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die mindestens eine mindestens zweizähnige Verbindung in Abhängigkeit des Fortgangs der Elektrolyse und insbesondere in Abhängigkeit von der Zersetzung der Anode beziehungsweise Freisetzung des mindestens einen Metallions und/oder in Abhängigkeit der Bildung des metallorganischen Gerüstmaterials kontinuierlich und/oder diskontinuierlich zugesetzt.

Folgende Kombinationen aus Metall, aus dem durch anodische Oxidation das mindestens eine Metallkation bereitgestellt wird, mindestens zweizähniger Verbindung und Lösungsmittel sind beispielsweise bevorzugt:

Zn/BDC/DEF; Zn/DHBDC/DEF; Zn/H_2BDC/DMF; Zn/BDC/DMF,MeOH; Zn/H_2BDC/DMF; Zn/M'-BP-^'-DC/DEF; Zn/2,6-NDC/DEF; Zn/H_3BTB/H_2O,DMF,EtOH; Zn/H_2BDC/DMSO; Zn/1,4-NDC/DMF; Zn/H_3BTB/DMF,EtOH; Zn/H_2BDC/DMF,AN; Zn/H_2BDC/DMSO; Zn/H_2BDC/DMSO,MeOH; Zn/H_2BDC/DMSO,n-Propanol; Zn/H_2BDC/NMP; Zn/m-BDC/DMF,AN; Zn/1,4-NDC/DMF,EtOH; Zn/H_2N-BDC/DEF,EtOH; Zn/1,4-NDC/DEF; Zn/2,6-NDC/DEF; Zn/PDC/DEF;

Cu/BDC/DEF; Cu/1,3,5-BTC/EtOH; Cu/1,2,3-BTC/MeOH; Cu/H_3BTB/H_2O,DMF,EtOH; Cu/H_2BDC(OH)2/DMF; Cu/Thiophenclicarbonsäure/DEF; Cu/Thiophendicarbonsäure/DMF; Cu/Thiophendicarbonsäure/MeOH; Cu/Maionsäure/DMF; Cu/Glutarsäure/DMF; Cu/Weinsäure/DMF;

Fe/H_2BDC/DMF; Fe/H_3BDC/DMF; Fe/BTC/DMF; Fe/BDC/DMF,EtOH; Fe/BPDC/DMF,n-Propanol; Fe/m-BDC/Pyridin; Fe/m-BDC/DMF,Pyridin;

Co/BDC/MeOH; Co/H_2BDC/NMP; Co/H_2BDC/DMF

Mg/BDC/DEF; Mg/BDC(OH)2/DMF;

Pb/H_2BDC/DMF,EtOH;

Dabei gelten folgende Abkürzungen:

BDC	Benzoldicarbonsäure
m-BDC	m-Benzoldicarbonsäure
H_2BDC	Dihydroterephthalsäure
H_2N-BDC	Aminoterephthalsäure
4,4'-BP-2,2'-DC	4,4'-Biphenyl-2,2'-dicarbonsäure
4,4'-BPDC	4,4'-Biphenyldicarbonsäure
H_3BTB	Benzoltribenzoat
1,3,5-BTC	1,3,5-Benzoltricarbonsäure
1,2,3-BTC	1,2,3- Benzoltricarbonsäure
DHBDC	2,5-Dihydroxyterephthalsäure
2,6-NDC	2,6-Naphthalindicarbonsäure
1,4-NDC	1,4-Naphthalindiearbonsäure
PDC	Pyrendicarbonsäure

Gemäß einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform enthält das Reaktionsmedium mindestens ein geeignetes Leitsalz. In Abhängigkeit von der eingesetzten mindestens einen mindestens zweizähnigen Verbindung und/oder dem gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittel ist es im erfindungsgemäßen Verfahren auch möglich, die Herstellung des metallorganischen Gerüstmaterials ohne zusätzliches Leitsalz durchzuführen.

Hinsichtlich der im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Leitsalze existieren im Wesentlichen keine Beschränkungen. Bevorzugt werden beispielsweise Salze von Mineralsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Boronsäuren, Alkoxysulfonsäuren oder Carbonsäuren oder von anderen aciden Verbindungen wie beispielsweise Sulfonsäureamiden oder Imiden eingesetzt.

Mögliche anionische Komponenten des mindestens einen Leitsalzes sind demgemäß unter anderem Sulfat, Nitrat, Nitrit, Sulfit, Disulfit, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Diphosphat, Triphosphat, Phosphit, Chlorid, Chlorat, Bromid, Bromat, Iodid, Iodat, Carbonat oder Hydrogencarbonat.

Als Kationenkomponente der erfindungsgemäß einsetzbaren Leitsalze sind unter anderem Alkalimetallionen wie etwa Li^+, Na^+, K^+ oder Rb^+, Erdalkalimetallionen wie etwa Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2*} oder Ba^{2+}, Ammoniumionen oder Phosphoniumionen zu nennen.

Bezüglich der Ammoniumionen sind quaternäre Ammoniumionen und protonierte Mono-, Di- und Triamine zu nennen.

Beispiele für bevorzugt eingesetzte quaternäre Ammoniumionen sind unter anderem

- symmetrische Ammoniumionen wie etwa Tetraalkylammonium mit bevorzugt C_1-C_4-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, wie Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrapropylammonium, Tetrabutylammonium oder

- unsymmetrische Ammoniumionen wie etwa unsymmetrische Tetraalkylammonium mit bevorzugt C_rC_4-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl. tert-Butyl, wie beispielsweise Methyltributylammonium oder

- Ammoniumionen mit mindestens einem Aryl wie beispielsweise Phenyl oder Naphthyl oder mindestes einem Alkaryl wie beispielsweise Benzyl oder mindestens einem Aralkyl und mindestens einem Alkyl, bevorzugt CrC_4-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, wie etwa Aryltrialkyl wie etwa Benzyltrimethylammonium oder Benzyltriethylammonium.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird mindestens ein Leitsalz eingesetzt, das als mindestens eine kationische Komponente ein Methyltributylammoniumion enthält.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Leitsalz Methyltributylammoniummethylsulfat eingesetzt.

Als Leitsalze sind im erfindungsgemäßen Verfahren auch ionische Flüssigkeiten wie beispielsweise Methyl-ethyl-imidazoliumchlorid oder Methyl-butyl-imidazoliumchlorid.

Gemäß einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform wird als Leitsalz Methansulfonat eingesetzt.

Als Kationenkomponente des mindestens einen Leitsalzes sind erfindungsgemäß auch protonierte oder quaternäre Heterocyclen wie beispielsweise das Imidazoliumion zu nennen.

Im Rahmen einer unter anderem bevorzugten Ausführungsform ist es möglich, über die kationische und/oder anionische Komponente des mindestens einen Leitsalzes Verbindungen in das Reaktionsmedium einzubringen, die für den Aufbau des metallorganischen Gerüstmaterials eingesetzt werden. Diese Verbindungen sind solche, die die Ausbildung der Struktur des metallorganischen Gerüstmaterials beeinflussen, im resultierenden Gerüstmaterial jedoch nicht enthalten sind, und auch solche, die im resultierenden Gerüstmaterial enthalten sind. Insbesondere kann im erfindungsgemäßen Verfahren mindestens eine Verbindung über mindestens ein Leitsalz eingebracht werden, die im resultierenden metallorganischen Gerüstmaterial enthalten ist.

Beispielsweise bevorzugt wird diesbezüglich unter anderem Tetraalkylammoniumcarboxylat wie etwa eine Monotetraalkylammoniumsalz der 1,3,5-Benzoltricarbonsäure. Im Rahmen dieser Ausführungsform ist es unter anderem bevorzugt, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure zusammen mit Tetraalkylammoniumhydroxid in Methanol als Lösungsmittel einzusetzen. Diese Verfahrensführung biete unter anderem den Vorteil, dass Tetraalkylammoniumhydroxid in der Regel als wässrige Lösung eingesetzt wird und somit Wasser automatisch zum essentiellen Bestandteil des Reaktionsmediums wird.

Im Rahmen einer Ausführungsform ist es somit möglich, zusätzlich zu der mindestens einen Anode als Metallionenquelle das Metallion über die kationische Komponente des mindestens einen Leitsalzes in das Reaktionsmedium einzubringen. Ebenso ist es möglich, über die kationische Komponente des mindestens einen Leitsalzes mindestens ein Metallion in das Reaktionsmedium einzubringen, das von dem mindestens einen über anodische Oxidation eingebrachte Metallion verschieden ist, wobei sich diese Verschiedenheit auf die Wertigkeit des Kations und/oder die Art des Metalls beziehen kann.

Ebenso ist es möglich, Salze als Leitsalze einzusetzen, deren Anionenkomponente oder Anionenkomponenten eine Verbindung darstellt, die für den Aufbau des metallorganischen Gerüstmaterials eingesetzt wird. Insbesondere können daher Leitsalze eingesetzt werden, deren Anionenkomponente beispielsweise das Monocarboxylat oder Dicarboxylat oder Tricarboxylat oder Tetracarboxylat oder Monosulfonat oder Disulfonat oder Trisulfonat oder Tetrasulfonat, bevorzugt ein Dicarboxylat oder Tricarboxylat oder Tetracarboxylat und weiter bevorzugt das Dicarboxylat oder Tricarboxylat oder Tetracarboxylat der bevorzugt eingesetzten aromatischen Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure darstellen.

Weiter umfasst die genannte Erfindung auch das wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das mindestens eine Leitsalz als Kationenkomponente ein quaternäres Ammoniumion und als Anionenkomponente ein Carboxylat der mindestens einen mindestens zweizähnigen Verbindung enthält.

Die Konzentration des mindestens einen Leitsalzes liegt im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens im Allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Gewichte sämtlicher im Reaktionssystem vorhandener Leitsalze und weiter bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionssystems ohne Berücksichtigung der Anoden und Kathoden.

Ein wichtiger Vorteil des genannten Verfahrens ist somit darin zu sehen, dass keines der oben genannten kritischen Anionen wie Halogenide oder Nitrat, die im herkömmlichen Verfahren über das mindestens eine Metallsalz in das Reaktionsmedium eingebracht werden, in stöchiometrischen Mengen, sondern, falls überhaupt, über das mindestens eine Leitsalz vielmehr in unterstöchiometrischen Mengen, d.h. im Wesentlichen in katalytischen Mengen eingebracht wird.

Wird das Verfahren in Batch-Fahrweise durchgeführt, so wird im Allgemeinen zuerst das Reaktionsmedium mit den Edukten bereitgestellt, anschließend Strom angelegt und dann umgepumpt.

Wird das Verfahren kontinuierlich durchgeführt, so wird im Allgemeinen aus dem Reaktionsmedium ein Teilstrom ausgeschleust, das darin enthaltene kristalline poröse metallorganische Gerüstmaterial isoliert und die Mutterlauge zurückgefahren.

Ein weiterer Vorteil, den das genannte Verfahren gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, die bei der Herstellung der porösen metallorganischen Gerüstmaterialien von Metallsalzen ausgehen, bietet, ist die Tatsache, dass erfindungsgemäß pro Syntheseansatz ein höherer Feststoffgehalt im Reaktionsmedium erzielt werden kann, da der Feststoffgehalt nicht durch die Menge des eingesetzten Eduktsalzes begrenzt ist. Dies rührt aus daher, dass das Metallkation über die Anode in beliebigen Mengen nachgeführt werden kann.

Der Begriff "Feststoffgehalt", wie im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet die Menge an abgetrenntem Feststoff nach der Reaktion, bezogen auf die Gesamtmenge des Reaktionsansatzes.

Im Gegensatz zum Herstellungsverfahren gemäß Stand der Technik, bei der nicht nur der Ligand, sondern auch das Metallsalz zu lösen ist, steht im Rahmen des genannten Verfahrens das mindestes eine Lösungsmittel vollständig zur Lösung und/oder Suspension, bevorzugt zur Lösung des Liganden bereit.

Dies gilt insbesondere in einer kontinuierlichen Variante des genannten Verfahrens, bei der die Anode in dem Maße, wie sie durch anodische Oxidation abgetragen wird, nachgeführt wird. Dies wird, wie oben beschrieben, beispielsweise im Rahmen einer Pencil-Sharpener-Zelle durchgeführt. Analog zur Nachführung der Anode wird die mindestens eine mindestens zweizähnige Verbindung nachdosiert. Dabei kann dann die entstehende Suspension, enthaltend das metallorganische Gerüstmaterial, kontinuierlich ausgetragen werden.

Durch diese experimentell in einfacher Weise durchzuführende Nachführung des Metallkations über die Nachführung der Anode wird die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Herstellung der porösen metallorganischen Gerüstmaterialien erheblich gesteigert.

Im Allgemeinen liegt der Feststoffgehalt bei mindestens 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 50 Gew.-%.

Gemäß einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform wird das genannte Verfahren so durchgeführt, dass die Wiederabscheidung des durch anodische Oxidation freigesetzten Metallions an der Kathode verhindert wird.

Diese Wiederabscheidung wird beispielsweise bevorzugt dadurch verhindert, dass eine Kathode eingesetzt wird, die in einem gegebenen Reaktionsmedium eine geeignete Wasserstoffüberspannung aufweist. Solche Kathoden sind beispielsweise die bereits oben genannten Graphit-, Kupfer-, Zink-, Zinn-, Mangan-, Silber-, Gold-, Platin-Kathoden oder Kathoden, die Legierungen wie etwa Stähle, Bronzen oder Messing enthalten.

Die Wiederabscheidung wird beispielsweise bevorzugt weiter dadurch verhindert, dass im Reaktionsmedium ein Elektrolyt eingesetzt wird, der die kathodische Bildung von Wasserstoff begünstigt. Diesbezüglich ist unter anderem ein Elektrolyt bevorzugt, der mindestens ein protisches Lösungsmittel enthält. Bevorzugte Beispiele für solche Lösungsmittel sind obenstehend aufgeführt. Besonders bevorzugt sind hierbei Alkohole, insbesondere bevorzugt Methanol und Ethanol.

Die Wiederabscheidung wird beispielsweise bevorzugt weiter dadurch verhindert, dass im Reaktionsmedium mindestens eine Verbindung enthalten ist, die zu einer kathodischen Depolarisation führt. Unter einer Verbindung, die zu einer kathodischen Depolarisation führt, wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung jede Verbindung verstanden, die unter gegebenen Reaktionsbedingungen an der Kathode reduziert wird.

Als kathodische Depolarisatoren sind unter anderem Verbindungen bevorzugt, an der Kathode hydrodimerisiert werden. Beispielsweise besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang Acrylnitril, Acrylsäureester und Maleinsäureester wie beispielsweise weiter bevorzugt Maleinsäuredimethylester.

Als kathodische Depolarisatoren sind weiter unter anderem Verbindungen bevorzugt, die mindestens eine Carbonylgruppe enthalten, die an der Kathode reduziert wird. Beispiele für solche Carbonylgruppen enthaltenden Verbindungen sind etwa Ester wie beispielsweise Phthalsäuredialkylester und Ketone wie beispielsweise Aceton.

Als kathodische Depolarisatoren sind unter anderem Verbindungen bevorzugt, die mindestens eine Stickstoff-Sauerstoff-Bindung, eine Stickstoff-Stickstoff-Bindung und/oder eine Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung aufweisen, die an der Kathode reduziert werden. Beispiele für solche Verbindungen sind etwa Verbindungen mit einer Nitrogruppe, mit einer Azogruppe, mit einer Azoxygruppe, Oxime, Pyridine, Imine, Nitrile und/oder Cyanate.

Im Rahmen des genannten Verfahrens ist es weiter möglich, mindestens zwei der genannten Maßnahmen zur Verhinderung der kathodischen Wiederabscheidung zu kombinieren. Beispielsweise ist es möglich, sowohl einen Elektrolyten einzusetzen, der die kathodische Bildung von Wasserstoff begünstigt als auch eine Elektrode mit einer geeigneten Wasserstoffüberspannung einzusetzen. Ebenso ist es möglich, sowohl einen Elektrolyten einzusetzen, der die kathodische Bildung von Wasserstoff begünstigt als auch mindestens eine Verbindung zuzusetzen, die zu einer kathodischen Depolarisation führt. Ebenso ist es möglich, sowohl mindestens eine Verbindung zuzusetzen, die zu einer kathodischen Depolarisation führt, als auch eine Kathode mit einer geeigneten Wasserstoffüberspannung einzusetzen. Weiter ist es möglich, sowohl einen Elektrolyten einzusetzen, der die kathodische Bildung von Wasserstoff begünstigt, als auch eine Elektrode mit einer geeigneten Wasserstoffüberspannung einzusetzen als auch mindestens eine Verbindung zuzusetzen, die zu einer kathodischen Depolarisation führt.

Demgemäß betrifft die genannte Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die kathodische Wiederabscheidung des mindestens einen Metallions durch mindestens eine der folgenden Maßnahmen zumindest teilweise verhindert wird:

(i) Verwendung eines Elektrolyten, der die kathodische Bildung von Wasserstoff begünstigt;
(ii) Zusatz mindestens einer Verbindung, die zu einer kathodischen Depolarisation führt;
(iii) Einsatz einer Kathode mit einer geeigneten Wasserstoffüberspannung.

Ebenso betrifft die genannte Erfindung daher auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Elektrolyt gemäß (i) mindestens ein protisches Lösungsmittel, insbesondere einen Alkohol, weiter bevorzugt Methanol und/oder Ethanol enthält.

Ebenso betrifft die genannte Erfindung daher auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die kathodische Depolarisation eine Hydrodimerisierung, insbesondere eine Hydrodimerisierung eines Maleinsäurediesters, weiter bevorzugt von Maleinsäuredimethylester ist.

Insbesondere bevorzugt umfasst die genannte Erfindung ein wie oben beschriebenes Verfahrens, das dadurch gekennzeichnet ist, dass zur Verhinderung der Wiederabscheidung sowohl mindestens ein protisches Lösungsmittel, bevorzugt ein Alkohol, weiter bevorzugt Methanol oder Ethanol oder ein Gemisch aus Methanol und Ethanol, als auch mindestens eine, kathodisch zur Hydrodimerisierung befähigte Verbindung, bevorzugt ein Maleinsäurediester und weiter bevorzugt ein Maleinsäuredimethylester, eingesetzt werden.

Gemäß einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Kreisfahrweise betrieben. Unter diesem "Elektrolysekreis[11] wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung jede Verfahrensführung verstanden, bei der zumindest ein Teil des sich in der Elektrolysezelle befindlichen Reaktionssystem aus der Elektrolysezelle ausgeschleust, gegebenenfalls mindestens einem Zwischenbehandlungsschritt wie beispielsweise mindestens einer Temperaturbehandlung oder Zusatz und/oder Abtrennung mindestens einer Komponenten des ausgeschleusten Stroms unterworfen und in die Elektrolysezelle zurückgeführt wird. Besonders bevorzugt wird ein solcher Elektrolysekreis im Rahmen der vorliegenden Erfindung in Kombination mit einer Plattenstapelzelle, einer Rohrzelle oder einer Pencil-Sharpener-Zelle durchgeführt.

Nach erfolgter Herstellung liegt das im Allgemeinen kristalline Gerüstmaterial in Form der Primärkristalle in der Mutterlauge vor.

Nach erfolgter Herstellung des organischen Gerüstmaterials wird der Gerüstmaterial-Feststoff von seiner Mutterlauge abgetrennt. Dieser Abtrennvorgang kann grundsätzlich gemäß sämtlicher geeigneter Verfahren erfolgen. Bevorzugt wird der Gerüstmaterialfeststoff durch Fest-Flüssig-Trennung, Zentrifugation, Extraktion, Filtration, Membranfiltration, Crossflow-Filtration, Diafiltration, Ultrafiltration, Flokkulation unter Verwendung von Flokkulationshilfsmitteln wie beispielsweise nicht-ionische, kationische und/oder anionische Hilfsmittel), pH-Shift durch Zusatz von Additiven wie beispielsweise Salzen, Säuren oder Basen, Flotation, Sprühtrocknung, Sprühgranulation, oder Evaporation der Mutterlauge bei erhöhten Temperaturen oder im Vakuum und Aufkonzentration des Feststoffs abgetrennt.

Nach dem Abtrennen kann sich mindestens ein zusätzlicher Waschschritt, mindestens ein zusätzlicher Trocknungsschritt und/oder mindestens ein zusätzlicher Calcinierungsschritt anschließen.

Schließt sich mindestens ein Waschschritt an, so wird bevorzugt mit mindestens einem bei der Synthese verwendeten Lösungsmittel gewaschen.

Schließt sich, gegebenenfalls nach mindestens einem Waschschritt, mindestens ein Trocknungsschritt an, so wird das Gerüstmaterial-Feststoff bei Temperaturen im Allgemeinen im Bereich von 20 bis 120 °C, bevorzugt im Bereich von 40 bis 100 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 56 bis 60 °C getrocknet.

Ebenfalls bevorzugt ist das Trocknen im Vakuum, wobei die Temperaturen im Allgemeinen so gewählt werden können, dass das mindestens eine Waschmittel zumindest teilweise, bevorzugt im Wesentlichen vollständig aus dem kristallinen porösen metallorganischen Gerüstmaterial entfernt wird und zugleich die Gerüststruktur nicht zerstört wird.

Die Trocknungszeit liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 15 h, bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 5 h und insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 1 h.

An den gegebenenfalls mindestens einen Waschschritt und gegebenenfalls mindestens einen Trocknungsschritt kann sich mindestens ein Calcinierungsschritt anschließen, bei dem die Temperaturen bevorzugt so gewählt werden, dass die Struktur des Gerüstmaterials nicht zerstört wird.

Insbesondere durch Waschen und/oder Trocknen und/oder Calcinieren ist es beispielsweise möglich, mindestens eine Templatverbindung, die gegebenenfalls zur erfindungsgemäßen elektrochemischen Herstellung des Gerüstmaterials eingesetzt wurde, zumindest teilweise, bevorzugt im Wesentlichen quantitativ zu entfernen.

Ebenso wie das elektrochemische Herstellungsverfahren betrifft die genannte Erfindung auch das poröse metallorganische Gerüstmaterial an sich, das durch das wie oben beschrieben Verfahren hergestellt wird.

Das kristalline poröse metallorganische Gerüstmaterial fällt im Allgemeinen als feines Pulver an, wobei die Kristalle eine Größe im Bereich von 0,1 bis 100 \im, bestimmt über SEM (Scanning Electron Microscopy), aufweisen.

Die Porengrößen der elektrochemisch hergestellten porösen metallorganischen Gerüstmaterialien lassen sich durch Art und Anzahl der mindestens zweizähnigen organischen Verbindung und/oder Art und gegebenenfalls Oxidationsstufe des mindestes einen Metallions, in weiten Bereichen einstellen.

Demgemäß ist es möglich, dass das Gerüstmaterial Mikroporen oder Mesoporen oder Makroporen oder Mikro- und Mesoporen oder Mikro- und Makroporen oder Meso- und Makroporen oder Mikro- und Meso- und Makroporen enthält. Insbesondere bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß hergestellten Gerüstmaterialien Mikroporen oder Mesoporen oder Mikro- und Mesoporen. Der Begriff "Mikroporen[11], wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet Poren mit einem Durchmesser von bis zu 2 nm. Der Begriff "Mesoporen", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet Poren mit einem Durchmesser von mehr als 2 nm bis hin zu 50 nm. Diese Definitionen entsprechen den Definitionen, wie sie in Pure Appl. Chem. 45 (1976) S. 71 ff. insbesondere S. 79 zu finden ist. Die Anwesenheit von Mikro- und/oder Mesoporen kann durch Stickstoff-Adsorptionsmessungen bei 77 K gemäß DIN 66131 und DIN 66135 und DIN 66134 bestimmt werden.

Die spezifische Oberfläche der erfindungsgemäß hergestellten kristallinen porösen metallorganischen Gerüstmaterialien, bestimmt über DIN 66135, liegt im Allgemeinen bei mindestens 5 m^2/g, insbesondere bei mehr als 5 m^2/g, weiter bevorzugt bei mindestens 10 m^2/g, insbesondere bei mehr als 10 m^2/g, weiter bevorzugt bei mindestens 50 m^2/g, insbesondere bei mehr als 50 m^2/g, weiter bevorzugt bei mindestens 100 m^2/g, insbesondere bei mehr als 100 m^2/g, weiter bevorzugt bei mindestens 250 m^2/g, insbesondere bei mehr als 250 m^2/g, weiter bevorzugt bei mindestens 500 m^2/g, insbesondere bei mehr als 500 m^2/g, wobei die spezifische Oberfläche bis hin zu mehr als 1000 m^2/g, wie beispielsweise mehr als 2000 m^2/g, weiter beispielsweise mehr als 3000 m^2/g und insbesondere beispielsweise mehr als 4000 m^2/g.

Der Begriff "spezifische Oberfläche" bezeichnet dabei die Oberfläche, wie sie gemäß des Langmuirmodells nach DIN 66135 bei 77 K bestimmt wird.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird das von der Mutterlauge abgetrennte poröse metallorganische Gerüstmaterial zu einem oder mehreren Formkörpern verformt.

Hinsichtlich der möglichen Geometrien dieser Formkörper existieren im Wesentlichen keine Beschränkungen. Beispielsweise sind unter anderem Pellets wie beispielsweise scheibenförmige Pellets, Pillen, Kugeln, Granulat, Extrudate wie beispielsweise Stränge, Waben, Gitter oder Hohlkörper zu nennen.

Zur Herstellung dieser Formkörper sind grundsätzlich sämtliche geeigneten Verfahren möglich. Es sind unter anderem folgende Verfahrensführungen bevorzugt:

- Kneten des Gerüstmaterials allein oder zusammen mit mindestens einem Bindemittel und/oder mindestens einem Anteigungsmittel und/oder mindestens einer Templatverbindung unter Erhalt eines Gemisches; Verformen des erhaltenen Gemisches mittels mindestens einer geeigneten Methode wie beispielsweise Extrudieren; Optional Waschen und/oder Trocknen und/oder Calcinieren des Extrudates; Optional Konfektionieren.

- Aufbringen des Gerüstmaterials auf mindestens ein gegebenenfalls poröses Trägermaterial. Das erhaltene Material kann dann gemäß der vorstehend beschriebenen Methode zu einem Formkörper weiterverarbeitet werden.

- Aufbringen des Gerüstmaterials auf mindestens ein gegebenenfalls poröses Substrat.

Kneten und Verformen kann gemäß jedes geeigneten Verfahrens erfolgen, wie beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 2, S. 313 ff. (1972) beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung vollumfänglich einbezogen wird.
Beispielsweise bevorzugt kann das Kneten und/oder Verformen mittels einer Kolbenpresse, Walzenpresse in Anwesenheit oder Abwesenheit mindestens eines Bindermaterials, Compoundieren, Pelletieren, Tablettieren, Extrudieren, Co-Extrudieren, Verschäumen, Verspinnen, Beschichten, Granulieren, bevorzugt Sprühgranulieren, Versprühen, Sprühtrocknen oder einer Kombination aus zwei oder mehr dieser Methoden erfolgen.

Ganz besonders werden Pellets und/oder Tabletten hergestellt.

Das Kneten und/oder Verformen kann bei erhöhten Temperaturen wie beispielsweise im Bereich von Raumtemperatur bis 300 °C und/oder bei erhöhtem Druck wie

beispielsweise im Bereich von Normaldruck bis hin zu einigen hundert bar und/oder in einer Schutzgasatmosphäre wie beispielsweise in Anwesenheit mindestens eines Edelgases, Stickstoff oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon erfolgen.

Das Kneten und/oder Verformen wird gemäß einer weiteren Ausführungsform unter Zugabe mindestens eines Bindemittels durchgeführt, wobei als Bindemittel grundsätzlich jede chemische Verbindung eingesetzt werden kann, die die zum Kneten und/oder Verformen gewünschte Viskosität der zu verknetenden und/oder verformenden Masse gewährleistet. Demgemäß können Bindemittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl Viskositätserhöhende als auch Viskositätserniedrigende Verbindungen sein.

Als unter anderem bevorzugte Bindemittel sind beispielsweise Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid enthaltende Binder, wie sie beispielsweise in der WO 94/29408 beschrieben sind, Siliciumdioxid, wie es beispielsweise in der EP 0 592 050 A1 beschrieben ist, Mischungen ais Siliciumdioxid und Aluminiumoxid, wie sie beispielsweise in der WO 94/13584 beschrieben sind, Tonminerale, wie sie beispielsweise in der JP 03-037156 A beschrieben sind, beispielsweise Montmorillonit, Kaolin, Bentonit, Hallosit, Dickit, Nacrit und Anauxit, Alkoxysilane, wie sie beispielsweise in der EP 0 102 544 B1 beschrieben sind, beispielsweise Tetraalkoxysilane wie beispielsweise Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan, Tetrabutoxysilan, oder beispielsweise Trialkoxysilane wie beispielsweise Trimethoxysilan, Triethoxysilan, Tripropoxysilan, Tributoxysilan, Alkoxytitanate, beispielsweise Tetraalkoxytitanate wie beispielsweise Tetramethoxytitanat, Tetraethoxytitanat, Tetrapropoxytitanat, Tetrabutoxytitanat, oder beispielsweise Trialkoxytitanate wie beispielsweise Trimethoxytitanat, Triethoxytitanat, Tripropoxytitanat, Tributoxytitanat, Alkoxyzirkonate, beispielsweise Tetraalkoxyzirkonate wie beispielsweise Tetramethoxyzirkonat, Tetraethoxyzirkonat, Tetrapropoxyzirkonat, Tetrabutoxyzirkonat, oder beispielsweise Trialkoxyzirkonate wie beispielsweise Trimethoxyzirkonat, Triethoxyzirkonat, Tripropoxyzirkonat, Tributoxyzirkonat, Silikasole, amphiphile Substanzen und/oder Graphite zu nennen. Insbesondere bevorzugt ist Graphit.

Als viskositätssteigernde Verbindung kann beispielsweise auch, gegebenenfalls zusätzlich zu den oben genannten Verbindungen, eine organische Verbindung und/oder ein hydrophiles Polymer wie beispielsweise Cellulose oder ein Cellulosederivat wie beispielsweise Methylcellulose und/oder ein Polyacrylat und/oder

ein Polymethacrylat und/oder ein Polyvinylalkohol und/oder ein Polyvinylpyrrolidon und/oder ein Polyisobuten und/oder ein Polytetrahydrofuran eingesetzt werden.

Als Anteigungsmittel kann unter anderem bevorzugt Wasser oder mindestens ein Alkohol wie beispielsweise ein Monoalkohol mit 1 bis 4 C-Atomen wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol oder 2-Methyl-2-propanol oder ein Gemisch aus Wasser und mindestens einem der genannten Alkohole oder ein mehrwertiger Alkohol wie beispielsweise ein Glykol, bevorzugt ein wassermischbarer mehrwertiger Alkohol, allein oder als Gemisch mit Wasser und/oder mindestens einem der genannten einwertigen Alkohole eingesetzt werden.

Weitere Additive, die zum Kneten und/oder Verformen eingesetzt werden können, sind unter anderem Amine oder Aminderivate wie beispielsweise Tetraalkylammonium-Verbindungen oder Aminoalkohole und Carbonat enthaltende Verbindungen wie etwa Calciumcarbonat. Solche weiteren Additive sind etwa in der EP 0 389 041 A1, der EP 0 200 260 A1 oder der WO 95/19222 beschrieben.

Die Reihenfolge der Additive wie Templatverbindung, Binder, Anteigungsmittel, viskositätssteigernde Substanz beim Verformen und Kneten ist grundsätzlich nicht kritisch.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der gemäß Kneten und/oder Verformen erhaltene Formkörper mindestens einer Trocknung unterzogen, die im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 300 °C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 300 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 300 °C durchgeführt wird. Ebenso ist es möglich, im Vakuum oder unter Schutzgasatmosphäre oder durch Sprühtrocknung zu trocknen.
Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird im Rahmen dieses Trocknungsvorgangs mindestens eine der als Additive zugesetzten Verbindungen zumindest teilweise aus dem Formkörper entfernt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird das Gerüstmaterial auf mindestens ein gegebenenfalls poröses Material aufgebracht. Bevorzugt wird hierbei ein poröses Substrat eingesetzt.

Insbesondere bevorzugt erfolgt dieses Aufbringen über Imprägnieren mit einer Flüssigkeit, Tränken in einer Flüssigkeit, Aufsprühen, Ablagern aus flüssiger Phase, Ablagern aus der Gasphase (vapor deposition), Ausfällen (Präzipitation), Co-Präzipitation, Beschichten.

Als gegebenenfalls poröses Substrat werden bevorzugt Aluminiumoxid, Silikagel, Silikate, Diatomeenerden, Kaolin, Magnesiumoxid, Aktivkohle, Titandioxid und/oder Zeolithe eingesetzt.

Werden beispielsweise nicht-poröse Substrate verwendet, so können gemäß einer weiteren Ausführungsform durch Aufbringen des porösen metallorganischen Gerüstmaterials auf einen nicht-porösen Formkörper Schalenstrukturen hergestellt werden, wie sie von Schalenkatalysatoren her bekannt sind.

Selbstverständlich ist es auch möglich, bei der Herstellung der Formkörper mindestens einen geeigneten Porenbildner zuzusetzen. Als Porenbildner können im erfindungsgemäßen Verfahren sämtliche Verbindungen eingesetzt werden, die bezüglich des fertigen Formkörpers eine bestimmte Porengröße, eine bestimmte Porengrößenverteilung und/oder bestimmte Porenvolumina bereitstellen. Bevorzugt werden als Porenbildner im erfindungsgemäßen Verfahren unter anderem polymere Vinylverbindungen wie beispielsweise Polystyrol, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyolefine, Polyamide und Polyester. Ganz besonders bevorzugt sind etwa Verbindungen als Porenbildner, die sich bei den Calcinierungstemperaturen des erfindungsgemäßen Verfahrens zumindest teilweise, bevorzugt im Wesentlichen vollständig entfernen lassen. Diesbezüglich sei etwa Malonsäure genannt.

Die elektrochemisch hergestellten porösen metallorganischen Gerüstmaterialien werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Aufnahme und/oder Speicherung und/oder Abgabe von Flüssigkeiten und/oder Gasen eingesetzt. Die metallorganischen Gerüstmaterialien können dabei in einem Formkörper enthalten sein.
Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines elektrochemisch herstellbaren porösen metallorganischen Gerüstmaterials zur Reinigung mindestens einer Flüssigkeit und/oder mindestens eines Gas oder als Speichermedium für mindestens eine Flüssigkeit und/oder mindestens ein Gas.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung illustrieren.

Beispiele

Bei allen Beispielen wurde elektrochemisch gemäß den Beispielen der DE 103 55 087 hergestellter Cu-MOF eingesetzt.

Beispiel 1: Adsorption von Methan

Methan wurde bei 25 °C adsorbiert, an 3 mm-Strängen des EMOF. Die Messung geschah in einer üblichen Waage. Die Probe wurde ca. 20 h bei 120 °C und einem Druck < 1 mbar getrocknet. Das EMOF-Material wies eine Oberfläche von 616 m^2/g auf.

Es wurden folgende Werte bestimmt:

Xgl /%	Druck/bar
0	**0,00**
0,161	0,29
0,448	1,04
1,352	3,47
2,195	7,70
2,904	11,28
3,335	15,51
3,721	19,73
-554,217	0,00

Xgl = Gleichgewichtsverteilung

Die Ergebnisse sind in Figur 1 graphisch dargestellt.

Beispiel 2: Adsorption von CO_2

CO_2 wurde bei 25 °C adsorbiert, an 3 mm-Strängen des EMOF. Die Messung geschah in einer üblichen Waage. Die Probe wurde ca. 20 h bei 120 °C und einem Druck < 1 mbar getrocknet. Das EMOF-Material wies eine Oberfläche von 616 m^2/g auf.

Es wurden folgende Werte bestimmt:

Xgl /%	Druck/bar
0	**0,00**
3,625	0,43
19,805	10,84
21,617	13,87
24,006	18,83
20,798	12,23
18,136	7,75
14,505	3,85
11,130	2,16

Die Ergebnisse sind in Figur 2 graphisch dargestellt.

Beispiel 3: Sorption von Propen

Propen wurde bei 70 °C sorbiert. Die Probe wurde bei 70 °C ca. 2,5 h in der Waage getrocknet. Das EMOF-Material lag als Pulver vor und wies eine Oberfläche von 1649 m^2/g auf.

Die Ergebnisse finden sich in Figur 3

Beispiel 4 (Vergleich): Sorption von CO_2 an Molekularsieb 13X

CO_2 wurde bei 25 °C sorbiert. Das Molsieb 13X wurde ca. 5 h bei 25 °C und < 0,1 mbar getrocknet. Das Molsieb wies eine Oberfläche von 730 m^2/g auf.

Es wurden folgende Werte bestimmt:

Xgl %	Druck/bar
0	0
9,01	0,10
14,18	0,29
20,60	7,50
19,52	6,61
20,75	14,58
21,51	21,39
21,79	31,21
21,81	38,69

Die Ergebnisse sind in Figur 4 graphisch dargestellt.

Beispiel 5: Sorption von Methan an herkömmlich (nicht elektrochemisch hergestellten MOF-5

Methan wurde bei 25 °C adsorbiert, an 3 mm-Strängen des EMOF. Die Messung geschah in einer üblichen Waage. Die Probe wurde ca. 40 h bei 120 °C und einem Druck < 1 mbar getrocknet. Das EMOF-Material wies eine Oberfläche von 2380 m^2/g auf.

Es wurden folgende Werte ermittelt:

Xgl /%	Druck/bar
0	**0,00**
0,703	1,49
1,201	3,27
1,256	3,61
1,745	5,68
3,938	16,86
4,525	20,47

Die Ergebnisse sind in Figur 5 wiedergegeben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufnahme und/oder Speicherung von Gasen, bei dem das zu speichernde Gas mit einem elektrochemisch hergestellten metallorganischen Gerüstmaterial unter zur Gasaufnahme geeigneten Bedingungen in Kontakt gebracht wird, wobei eine Aufnahme des Gases in das metallorganische Gerüstmaterial erfolgt, und anschließend gegebenenfalls die Bedingungen so geändert werden, dass eine Abgabe des gespeicherten Gases erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gespeicherten oder abgegebenen Gase sind: gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, gesättigte und ungesättigte Alkohole, Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, CO, CO_2, Synthesegas, natürliche Gase aller möglichen Zusammensetzungen oder Verbindungen, die diejenigen Gase erzeugen, die nachfolgend durch das MOF-Material abgegeben werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das gespeicherte oder abgegebene Gas ausgewählt ist aus H_2; H_2-haltigen Gasmischungen; H_2-erzeugenden oder abgebenden Verbindungen; Methan, Ethan, Propan, Butanen, Ethylen, Propylen, Acetylen, Ne, Ar, Kr, Xe, CO_2 und CO_2.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Speicherung bei einer Temperatur von 0 bis 100 °C durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Speicherung bei einem Druck von 1 bis 300 bar (abs) durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das gespeicherte Gas durch Druckverminderung oder Temperaturerhöhung wieder abgegeben wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sich das MOF-Material in einem gasdichten Behälter befindet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Behälter mit einer Brennstoffzelle verbunden oder Teil von dieser ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Brennstoffzelle in einem Kraftwerk, Kraftfahrzeug oder kabellosen Anwendung in der Elektronik eingesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das elektrochemisch hergestellte metallorganische Gerüstmaterial ein Metall aus den Gruppen Ia, IIa, IIIa, IVa bis VIIIa sowie Ib und VIb des Periodensystems der Elemente enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe Zn, Co, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh, Fe, Mn, Ag und Co.

12. MOF-Material enthaltend ein Gas, erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Behälter enthaltend ein MOF-Material nach Anspruch 12.

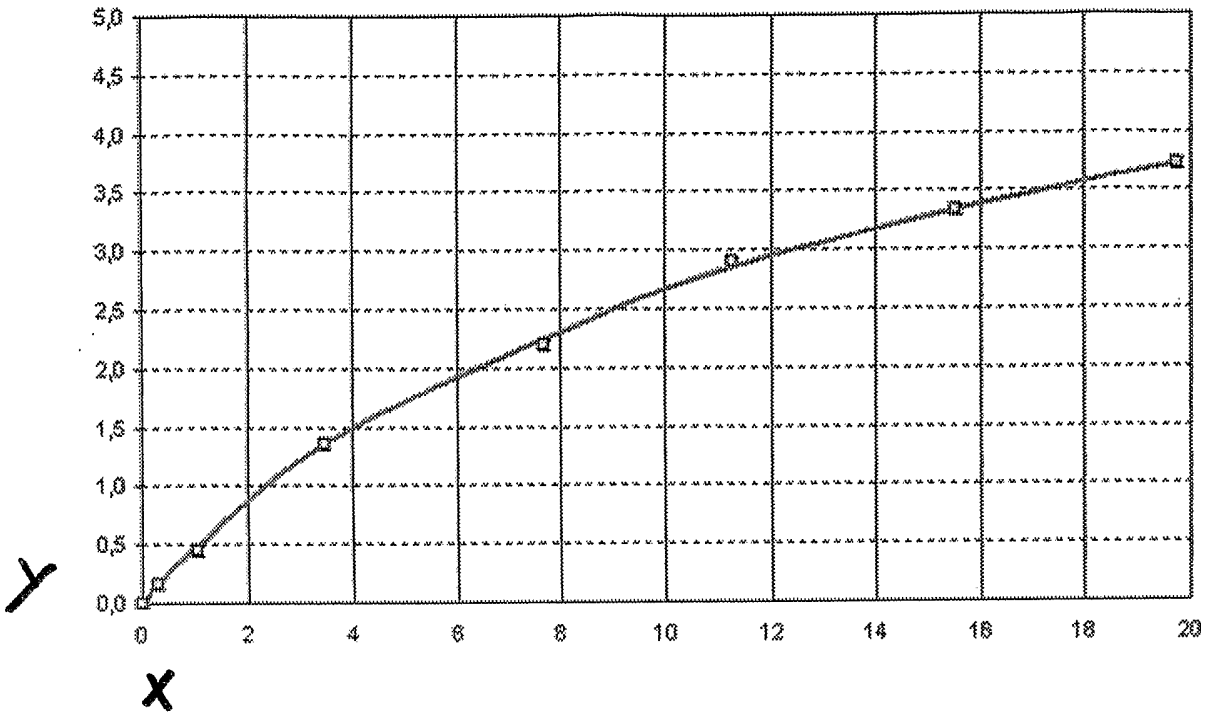
14. Brennstoffzelle enthaltend ein MOF-Material nach Anspruch 12 oder einen Behälter nach Anspruch 13.

15. System oder Anwendung enthaltend ein Material nach Anspruch 12 oder eine Brennstoffzelle nach Anspruch 14.

16. System oder Anwendung nach Anspruch 15, ausgewählt aus Kraftwerken, Kraftfahrzeugen, vorzugsweise Personenkraftwagen, Lastkraftwagen und Bussen, kabellosen Anwendungen in der Elektronik, vorzugsweise Mobiltelefone und Laptops.

17. Verwendung von einem elektrochemisch hergestellten metallorganischen Gerüstmaterial zur Speicherung oder Abgabe von Gasen.

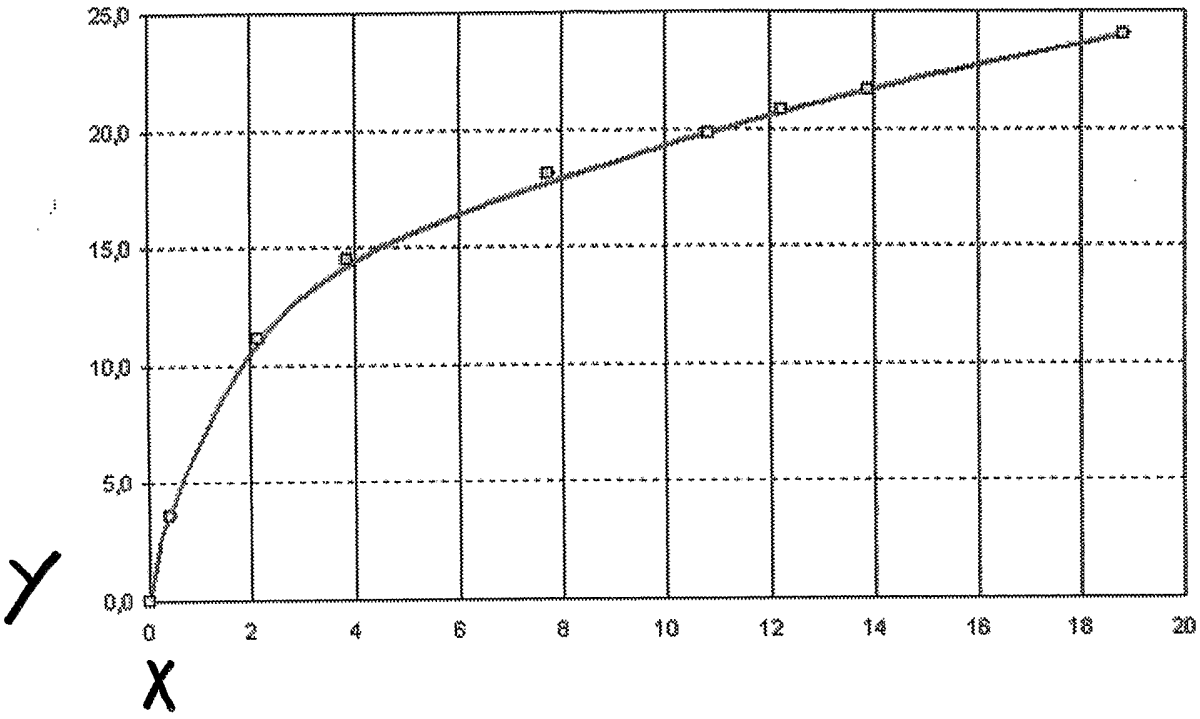
Figur 1



X: Druck/bar

Y: Gleichgewichtsbeladung/X%

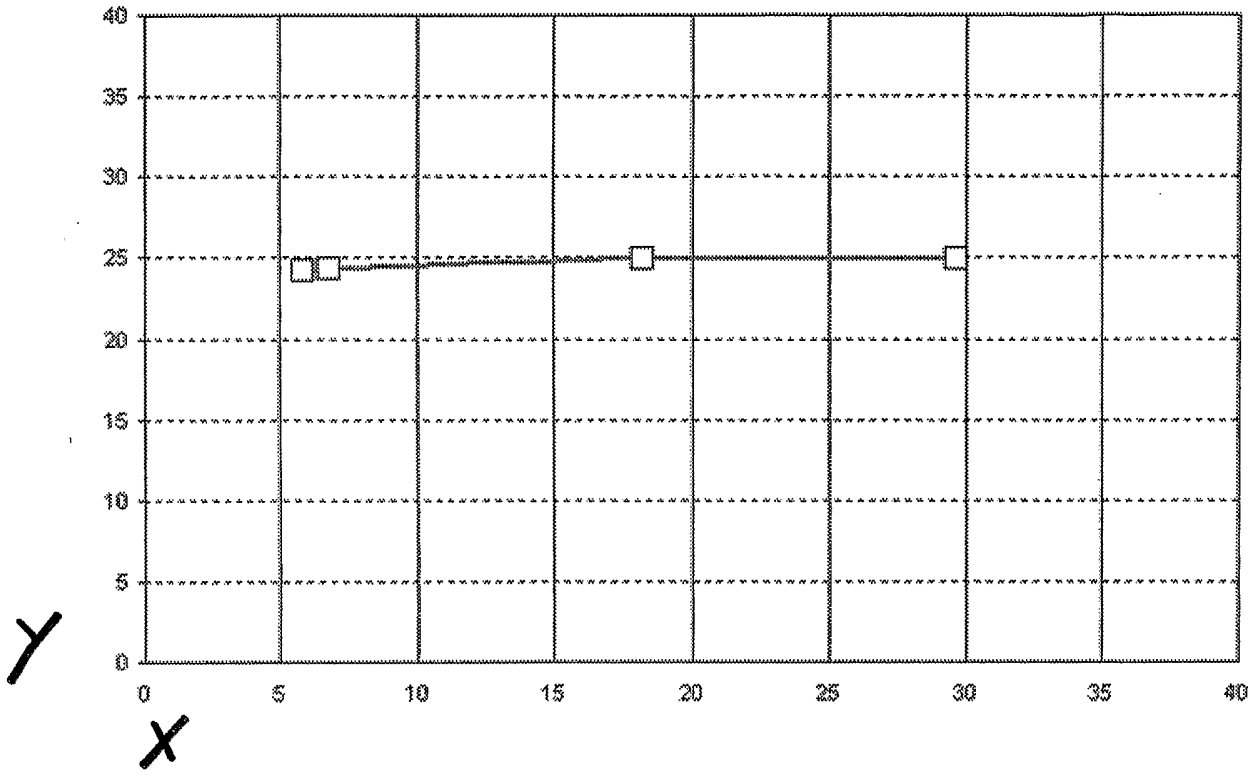
Figur 2



X: Druck/bar

Y: Gleichgewichtsbeladung/X%

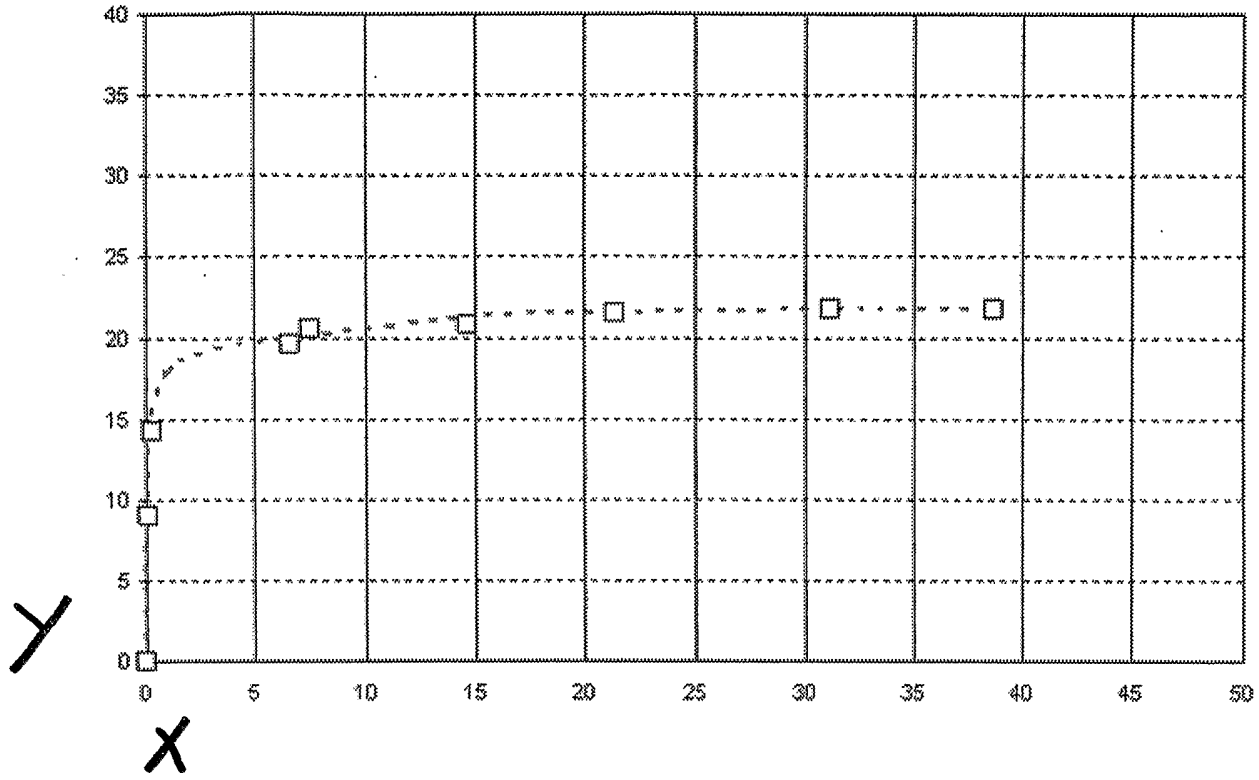
Figur 3



X: Druck/bar

Y: Gleichgewichtsbeladung/X%

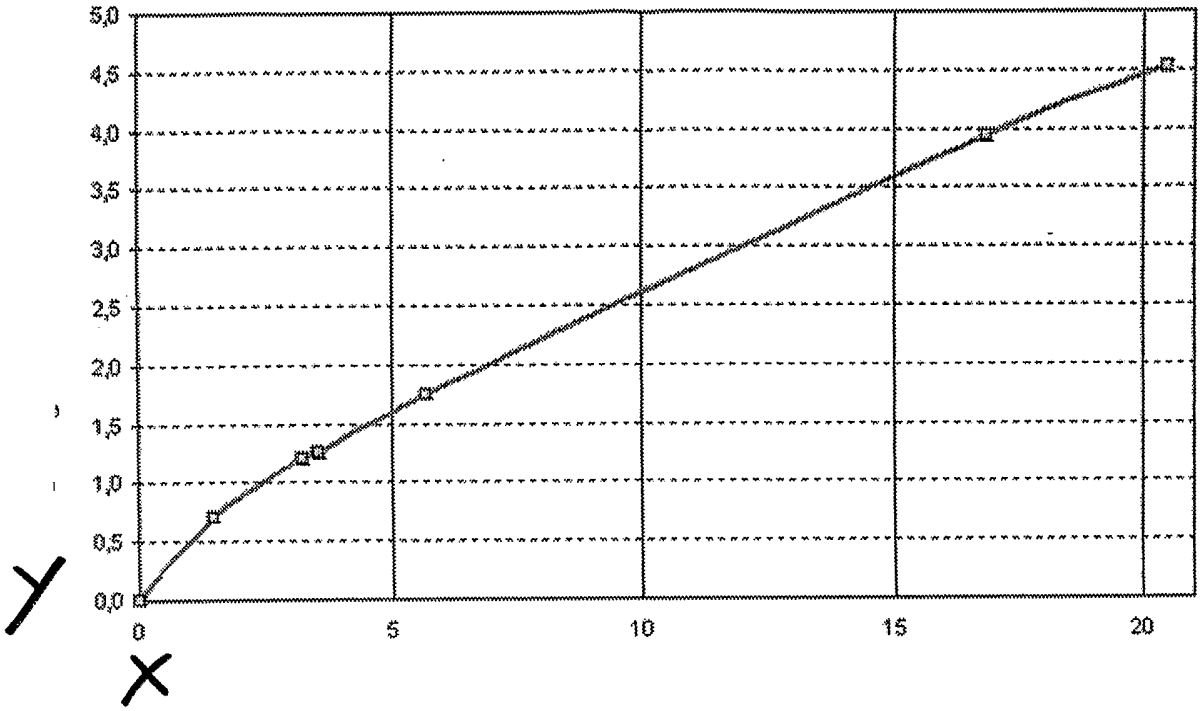
Figur 4



X: Druck/bar

Y: Gleichgewichtsbeladung/X%

Figur 5



X: Druck/bar

Y: Gleichgewichtsbeladung/X%

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01B C25B F17C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 202 10 139 U1 (BASF AG) 12 June 2003 (2003-06-12) the whole document	1-17
X	FR 2 708 002 A (ASSOUN CHRISTIAN DANIEL; JOLINON MONIQUE; JOLINON DAVID EMMANUEL) 27 January 1995 (1995-01-27) abstract; figure 1 page 1, line 10 - line 15 page 1, line 33 - page 2, line 16	1-17
X	WO 02/070526 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; MUELLER, ULRICH; HESSE, MICHAEL; LOBREE, LISA) 12 September 2002 (2002-09-12) the whole document	1-17

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 April 2005	22/04/2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Lapeyrere, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 January 1998 (1998-01-30) & JP 09 227571 A (OSAKA GAS CO LTD), 2 September 1997 (1997-09-02) abstract -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/013331

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 20210139 U1	12-06-2003	US 2003148165 A1	07-08-2003
		CA 2391755 A1	01-08-2003
		WO 03064030 A1	07-08-2003
		EP 1471997 A1	03-11-2004
FR 2708002 A	27-01-1995	WO 9623089 A1	01-08-1996
		FR 2708002 A1	27-01-1995
WO 02070526 A	12-09-2002	DE 10111230 A1	19-09-2002
		CA 2440114 A1	12-09-2002
		CN 1494546 A	05-05-2004
		WO 02070526 A1	12-09-2002
		EP 1373277 A1	02-01-2004
		JP 2004534737 T	18-11-2004
		MX PA03007873 A	02-04-2004
		US 2004097724 A1	20-05-2004
		ZA 200306959 A	06-09-2004
JP 09227571 A	02-09-1997	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013331

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C01B C25B F17C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 202 10 139 U1 (BASF AG) 12. Juni 2003 (2003-06-12) das ganze Dokument	1-17
X	FR 2 708 002 A (ASSOUN CHRISTIAN DANIEL; JOLINON MONIQUE; JOLINON DAVID EMMANUEL) 27. Januar 1995 (1995-01-27) Zusammenfassung; Abbildung 1 Seite 1, Zeile 10 - Zeile 15 Seite 1, Zeile 33 - Seite 2, Zeile 16	1-17
X	WO 02/070526 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; MUELLER, ULRICH; HESSE, MICHAEL; LOBREE, LISA) 12. September 2002 (2002-09-12) das ganze Dokument	1-17

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. April 2005	22/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Lapeyrere, J

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 2004)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 01, 30. Januar 1998 (1998-01-30) & JP 09 227571 A (OSAKA GAS CO LTD), 2. September 1997 (1997-09-02) Zusammenfassung -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat[redacted]es Aktenzeichen
PCT/EP2004/013331

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 20210139	U1	12-06-2003	US	2003148165 A1	07-08-2003
			CA	2391755 A1	01-08-2003
			WO	03064030 A1	07-08-2003
			EP	1471997 A1	03-11-2004
FR 2708002	A	27-01-1995	WO	9623089 A1	01-08-1996
			FR	2708002 A1	27-01-1995
WO 02070526	A	12-09-2002	DE	10111230 A1	19-09-2002
			CA	2440114 A1	12-09-2002
			CN	1494546 A	05-05-2004
			WO	02070526 A1	12-09-2002
			EP	1373277 A1	02-01-2004
			JP	2004534737 T	18-11-2004
			MX	PA03007873 A	02-04-2004
			US	2004097724 A1	20-05-2004
			ZA	200306959 A	06-09-2004
JP 09227571	A	02-09-1997	KEINE		