

# Elektronenmikroskopische Untersuchung der Keimbildung von Zeolith Y in kolloidalen Lösungen\*\*

Svetlana Mintova, Norman H. Olson und Thomas Bein\*

Zeolithe sind kristalline, poröse Festkörper, deren komplexe Porensysteme mit Dimensionen im Bereich molekularer Abmessungen (0.3 bis etwa 1.5 nm) die Grundlage für ihre immense Bedeutung in der Katalyse, bei Stofftrennungen und für den Ionenaustausch sind.<sup>[1–4]</sup> Trotz der großen Zahl von Arbeiten zur Zeolithsynthese ist es nach wie vor sehr schwierig, Modelle für den komplexen Mechanismus des Aufbaus der Zeolithgerüste aus Vorläuferspezies unter Hydrothermalbedingungen zu entwickeln.

Ein verbessertes Verständnis des Synthesemechanismus ist wichtig für das Design neuer Zeolithe (bisher sind nur etwa 100 Strukturen bekannt) und für die Erzeugung neuer Zeolithformen, z.B. dünne Filme für Membranreaktoren, Monolithe oder funktionelle Nanostrukturen.<sup>[5]</sup> Wir berichten hier über direkte elektronenmikroskopische Beobachtungen, die Hinweise zum Keimbildungsmechanismus von Zeolith Y (Faujasit-Struktur; FAU) in nanometergroßen amorphen Alumosilicat-Gelteilchen geben. Anschließend beobachten wir vollständige Umwandlung der amorphen Teilchen zu 25–35 nm großen Einkristallen von Zeolith Y. Weitere Kristallisation der kolloidalen Suspension von Zeolith Y wird über lösliche Alumosilicat-Spezies ermöglicht.

Mehrere Mechanismen sind für die Keimbildung und Kristallisation von Zeolithen entwickelt worden. Diese beruhen auf vielfältigen experimentellen Ergebnissen wie Röntgenbeugung und -streuung, Festkörper-NMR-Spektroskopie, Kraftmikroskopie und Elektronenmikroskopie.<sup>[6–22]</sup> Die Mechanismen beruhen z.B. auf Umwandlungen der Vorläufer-Gelphase, der Aggregation und Reorientierung von vorgeformten Bausteinen, die Templatmolekül-Alumosilicat-Cluster enthalten, und dem Aufbau mit kleinen löslichen Spezies aus der Lösung. Viele der erwähnten Techniken geben Informationen über das endgültige kristalline Produkt, die Beobachtung der Anfangsphasen der Zeolithkristallisation war bisher jedoch sehr schwierig.

Mehrere Molekularsiebe wie Zeolith A, Y, L, ZSM-5, Silicalit-1, TS-1 und  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  können in kolloidaler Form mit Teilchengrößen im Nanometerbereich synthetisiert werden.<sup>[23–28]</sup> Wir haben kürzlich über die frühen Stadien der Kristallisation von Zeolith A bei Raumtemperatur berichtet; hier werden amorphe Gelteilchen in nanometergroße Einkristalle umgewandelt.<sup>[28]</sup>

Wegen seiner Bedeutung in der Katalyse (z.B. Hydrocracken von Petroleum) und der stabilen großporigen Struktur kann Zeolith Y als der Archetyp eines Zeolithen angesehen werden.<sup>[1]</sup> Hier untersuchen wir den Prozeß der Keimbildung und des Kristallwachstums dieses wichtigen Zeolithen bei 100 °C in einem kolloidalen Modellsystem. Die strukturelle Entwicklung der verschiedenen Spezies wurde in gewissen Zeitintervallen mit der Hochauflösungs-Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM mit Feldemission) unter reduzierter Strahlendosis verfolgt. Ergänzend wurden auch Röntgenbeugung, dynamische Lichtstreuung (DLS), Thermogravimetrie (TGA) und IR-Spektroskopie eingesetzt, um den Verlauf der Kristallisation zu verfolgen.

Die Gelteilchen, die sich in der frisch zubereiteten kolloidalen Lösung bei Raumtemperatur finden, sind Röntgenamorph (Abbildung 1a). Die TEM-Aufnahme zeigt, daß

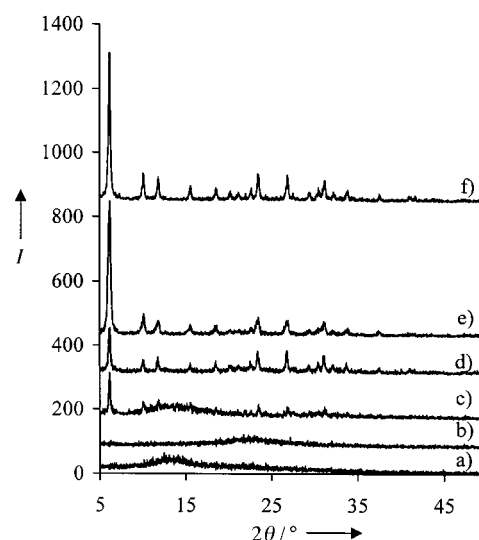


Abbildung 1. Röntgenpulveraufnahmen der frisch angesetzten Lösung für die Synthese von Zeolith Y (a; mit allen Reagentien) und nach Hydrothermalbehandlung: b) 24, c) 28, d) 38, e) 55, f) 75 h.

diese Aggregate 25–35 nm große Teilchen mit recht scharfen Kanten sind (Abbildung 2a). Diese Teilchen sind die Vorläufer für die Keimbildungsphase der FAU-Kristalle. Die Kristallisation von Zeolith Y in dieser kolloidalen Lösung erfordert Erwärmen auf 100 °C für über 24 h – dies entspricht der wohl bekannten „Induktionsperiode“ in der Zeolithsynthese. Nach 24 h bei 100 °C zeigt das Röntgenbeugungsmuster, daß die Gelteilchen noch immer amorph sind (Abbildung 1b). Die TEM-Aufnahme dieser Probe ähnelt der des frisch zubereiteten Syntheseansatzes. Ergänzende IR-Spektren dieser Proben (Abbildung 3a, b) enthalten in beiden Fällen eine Bande bei 470  $\text{cm}^{-1}$ , die nicht-strukturempfindlichen T-O-Biegeschwingungen der tetraedrischen  $\text{TO}_4$ -Ein-

[\*] Prof. T. Bein, Prof. S. Mintova<sup>[+]</sup>  
Department of Chemistry, Purdue University  
West Lafayette, IN 47907 (USA)

Neue Anschrift:  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
D-81377 München  
Fax: (+49) 89-2180-7624  
E-mail: tbein@cup.uni-muenchen.de

Dr. N. H. Olson  
Department of Biology, Purdue University  
West Lafayette, IN 47907 (USA)

[+] Ebenfalls tätig am:  
Central Laboratory of Mineralogy and Crystallography  
Bulgarian Academy of Science  
92 Rakovski Street  
1000 Sofia (Bulgarien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (T.B. und S.M.) und durch ein NIH Biology Grant (N.H.O.) gefördert.

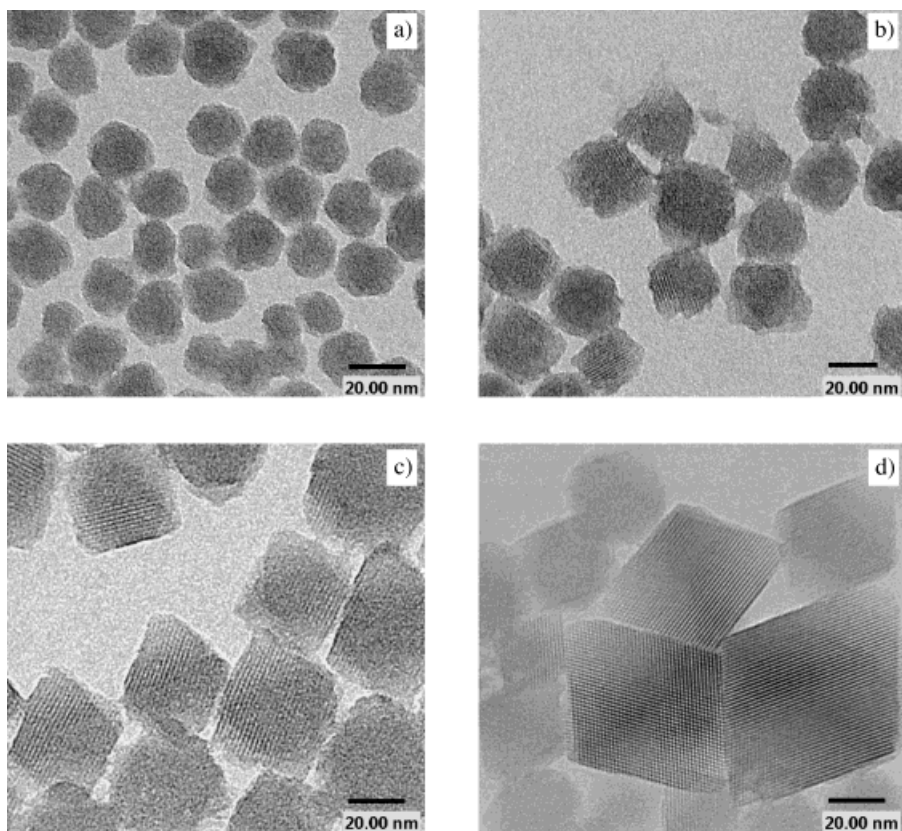


Abbildung 2. Teilchen in frisch bereiteter Alumosilicat-Lösung für die Synthese von Zeolith Y (a) und nach Hydrothermalbehandlung bei 100 °C: b) 28, c) 48, d) 75 h.

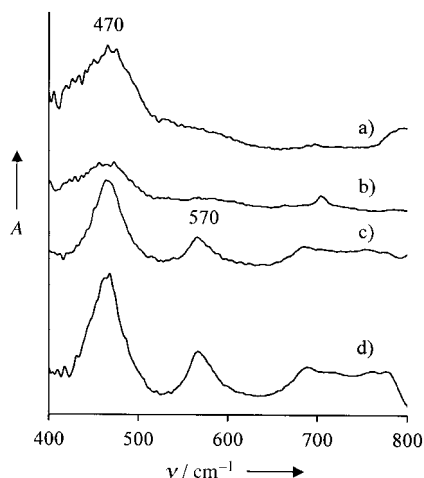


Abbildung 3. IR-Spektren von a) frisch angesetzter Lösung für die Synthese von Zeolith Y sowie b) nach 24, c) 28 und d) 55 h Hydrothermalbehandlung. Die Proben wurden durch Zentrifugieren isoliert und als KBr-Preßlinge gemessen.

heiten ( $T = \text{Si}$  oder  $\text{Al}$ ) zugeschrieben wird und die amorphe Natur der obigen Proben bestätigt.

Nach 28 h unter Hydrothermalbedingungen erscheint kristalliner Zeolith Y, und Röntgenbeugungslinien können nun beobachtet werden (Abbildung 1c). HR-TEM-Bilder dieser Probe lassen kristalline Nanoteilchen erkennen, die etwa 10–20 nm groß sind (Abbildung 2b). Die lineare Größe dieser Kristalle entspricht nur 7, 9 und 15 Elementarzellen (Abbildung 4). Die Kristalle weisen Gitterebenenabstände von

1.4 nm auf, die den (111)-Ebenen der FAU-Struktur zugeordnet werden.<sup>[29]</sup> Es ist bemerkenswert, daß die Keimbildung der Kristalle immer nur an der Peripherie der amorphen Gelteilchen stattfindet (Abbildung 4). Unsere Beobachtungen stehen im Einklang mit einem der Keimbildungsmechanismen für Zeolith X (FAU-Struktur mit einem niedrigeren Si/Al-Verhältnis als Y), die Lechert et al. diskutieren.<sup>[21]</sup> In diesem Modell wurde angenommen, daß die amorphe Alumosilicat-Phase strukturelle Elemente wie Sechsringe bildet, die dann als Vorläufer für die Keimbildung dienen können. Dies wird vorzugsweise an der Grenzfläche zwischen amorpher Phase und Flüssigkeit erwartet, wo Vorläuferstrukturen durch Transport kleiner Spezies aus der Lösung entstehen können, oder durch strukturelle Transformationen in der Oberflächenregion (z. B. durch partielle Hydrolyse und Umlagerung oberflächengebundener Ringe).<sup>[21]</sup>

Der weitere Verlauf der Kristallisation wurde nach 38, 48, 55 und 75 h unter Hydrothermalsynthesebedin-

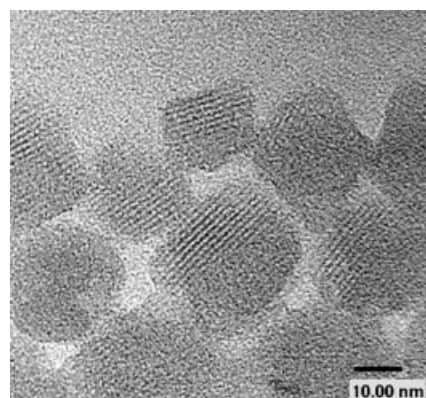


Abbildung 4. HR-TEM-Aufnahmen von Faujasit-Kristallen, die in den amorphen Alumosilicat-Gelteilchen nach Hydrothermalbehandlung für 28 h bei 100 °C entstehen.

gungen untersucht. TEM-Bilder zeigen, daß die amorphen Aggregate aufgelöst werden und daß nach 48 h kristalline Teilchen von Zeolith Y entstehen (Abbildung 2c). Alle Kristalle zeigen die typisch oktaedrische Morphologie des Faujasits. Nähere Betrachtung der TEM-Aufnahmen ergibt, daß alle diese Kristalle als Einkristalle vorliegen und daß die Teilchengröße recht einheitlich ist. Dies legt nahe, daß nur ein Keim in jedem amorphen Gelteilchen gebildet wurde. Um sicherzustellen, daß die HR-TEM-Bilder repräsentativ für die gesamten Teilchenverteilungen sind, wurden die verschiedenen Stufen der Kristallisation auch mit dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht. Mit dieser Methode finden wir

Teilchengrößen im Bereich 25–35 nm in der frisch zubereiteten Synthesemischung und in den Proben, die während der Hydrothermalsynthese nach 28, 38, 48 und 55 h entstanden. Somit sind die HR-TEM- und die DLS-Messungen in guter Übereinstimmung. Da die Gesamtgröße der Zeolith-Gelteilchen während der Synthese recht konstant bleibt, liegt es nahe, daß die Nährstoffe für das Kristallwachstum vornehmlich von den Alumosilicat-Gelteilchen selbst geliefert werden. Dies wird bestätigt durch den konstanten Festkörpergehalt der Lösungen 1) mit amorphen Gelteilchen zwei Stunden nach Ansatz, 2) nach zwei Tagen Alterung bei Raumtemperatur und 3) nach Hydrothermalbehandlung bei 100 °C für 48 h (konstant  $1.7 \pm 0.1$  Gew.-% Feststoffgehalt).

Die Röntgenbeugungsdiagramme lassen erkennen, daß es sich bei allen Produkten, die nach 38 h erhalten wurden, um kristallinen Zeolith Y handelt. (Abbildung 1d–f). Weitere Hinweise auf die entstehende FAU-Struktur während der frühen Stadien des Teilchenwachstums liefert die IR-Spektroskopie. Die IR-Spektren von FAU-Proben nach 28 und 55 h Hydrothermalbehandlung enthalten eine Bande bei etwa  $570\text{ cm}^{-1}$ , zusätzlich zur Bande bei  $470\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 3c, d). Die Bande bei  $570\text{ cm}^{-1}$ , die zuerst nach 28 h Syntheszeit beobachtet wird, ist der FAU-Struktur zuzuordnen (diese Bande tritt bei amorphem  $\text{SiO}_2$  nicht auf; siehe Abbildung 3b).

Die Wechselwirkung des organischen Templats mit den Gelteilchen in den anfänglichen Lösungen und mit den Zeolithkristallen (nach 48 h Hydrothermalbehandlung) wurde thermogravimetrisch untersucht (Abbildung 5). Die TGA-Daten für die Gelteilchen zeigen hohe Anteile des organischen Templats, die bei etwa 236 °C in Luft zersetzt werden (ca. 36 Gew.-% bezogen auf calciniertes Alumosilicat, ohne

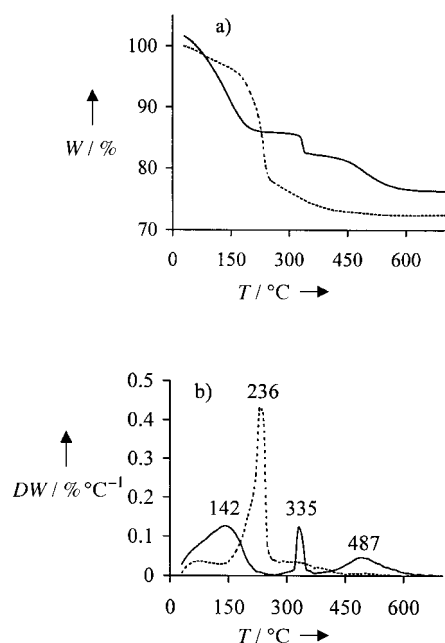


Abbildung 5. a) TG-Daten und b) Ableitung der TG-Daten der TMA-haltigen primären Gelteilchen, die in der frisch angesetzten Lösung vor der Hydrothermalbehandlung vorhanden sind (gestrichelte Linie), sowie der FAU-Nanokristalle, die nach 48 h Hydrothermalbehandlung bei 100 °C entstehen (durchgezogene Linie, Aufheizgeschwindigkeit  $10\text{ K min}^{-1}$  in Luft).

Wassergehalt). Die FAU-Probe enthält ebenfalls das organische Templat, dies zersetzt sich jedoch in zwei Stufen bei höherer Temperatur (335 und 487 °C, Gesamtgehalt ca. 10 Gew.-%). Aufgrund dieser Beobachtungen ist anzunehmen, daß verschiedene lokale Umgebungen des Templates im Zeolith existieren.

Wenn die anfängliche Syntheselösung bei 100 °C für längere Zeit (75 h) behandelt wird, wachsen wohldefinierte, oktaedrische Kristalle in der Größenordnung um 50 nm (Abbildung 2d). Da nach 48 h keine amorphen Teilchen in der Lösung verbleiben, müssen die Nährstoffe für dieses weitere Wachstum von den FAU-Kristallen selbst herrühren. Der wichtige Punkt ist hier, daß die Zeolithkristalle durch Lösungstransport der Bausteine über makroskopische Abstände hinweg wachsen können.

Die hier beschriebenen direkten elektronenmikroskopischen Beobachtungen tragen zum Verständnis der Keimbildung und des Kristallwachstums des Faujasits bei (Abbildung 6). In kolloidaler Lösung entstehen die FAU-Kristalle in amorphen Alumosilicat-Gelteilchen nach etwa 28 h bei 100 °C. Jedes Gelteilchen dient zur Keimbildung nur eines Zeolithkristalls, wobei die Keimbildung an der Grenzfläche Gel/Lösung beginnt. Unsere Ergebnisse bestätigen einen

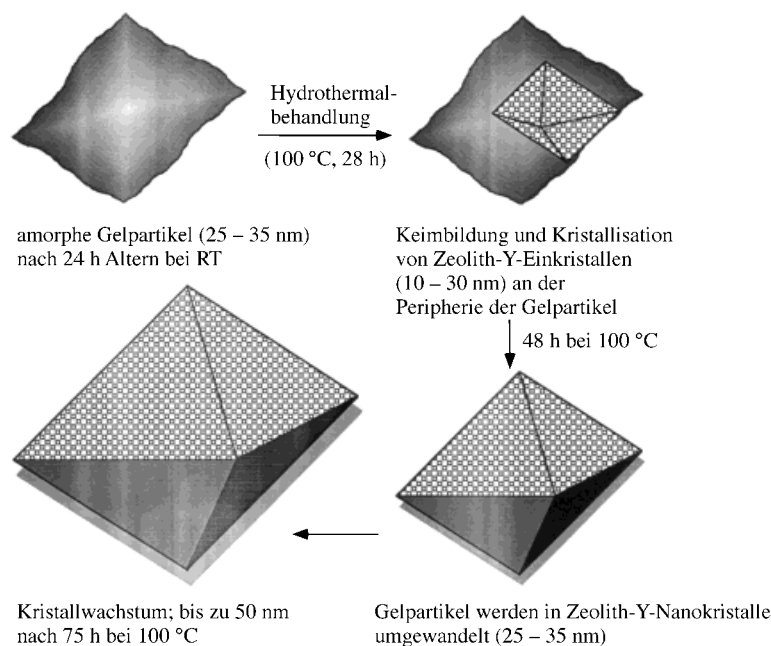


Abbildung 6. Vorgeschlagenes Reaktionsschema für den Wachstumsmechanismus von Zeolith Y in kolloidaler Lösung.

früher vorgeschlagenen Mechanismus für diesen Zeolithtyp, bei dem strukturelle Elemente an der Peripherie der Alumosilicat-Phase als Vorläufer für die Keimbildung dienen. Die Gelteilchen wandeln sich innerhalb von 48 h bei 100 °C vollständig in kristallinen Zeolith Y um. Weiteres Kristallwachstum erfolgt durch Lösungstransport der Gitterbausteine.

### Experimentelles

Die Synthese von Zeolith Y wurde bei 100 °C in einer klaren wäßrigen Lösung folgender molarer Zusammensetzung durchgeführt:  $0.15\text{ Na}_2\text{O} : 5.5$

(TMA)<sub>2</sub>O:2.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:10 SiO<sub>2</sub>:570 H<sub>2</sub>O. Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat (TMAOH · 5 H<sub>2</sub>O; Aldrich) wurde zu einer wäßrigen Lösung von Aluminiumisopropoxid gegeben; zu der klaren Lösung wurde Silicasol (30proz., 5 nm, pH 10, Aldrich) unter Rühren hinzugefügt, und die Mischung wurde weitere 30 min gerührt. Die Kristallisationen wurden in Teflon-verkleideten Edelstahlautoklaven durchgeführt. Vor der Charakterisierung wurden alle Proben jeweils dreimal zentrifugiert, abgetrennt und mit Wasser aufgenommen.

Röntgenbeugungsdaten wurden mit Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung an einem Scintag-XDS-2000-Diffraktometer aufgenommen. Die mikroskopischen Untersuchungen erfolgten mit einem Philips-200-FEG-Transmissionselektronenmikroskop bei 200 kV. Die kolloidale Lösung wurde auf den Probenträger aufgetragen, getrocknet und bei niedriger Vergrößerung nach Kristallen abgesucht. Fokussierung und Astigmatismuskorrektur erfolgten bei der Arbeitsvergrößerung in einem Gebiet, das ca. 2.5 µm von der interessierenden Region entfernt lag, um Beschädigung der Proben zu verringern. Der Strahl wurde dann automatisch zur Probe zurückbewegt, bevor das Bild mit einer Gatan-794-CCD-Kamera aufgenommen wurde.

Eingegangen am 30. April 1999 [Z13351]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3201–3204

**Stichwörter:** Kolloide • Kristallwachstum • Zeolithe

- [1] R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, **1982**.
- [2] S. L. Burkett, M. E. Davis in *Solid-State Supramolecular Chemistry: Two- and Three-Dimensional Inorganic Networks*, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: G. Alberti, T. Bein), Elsevier, Tarrytown, NY, USA, **1996**, S. 465–483.
- [3] H. Kessler in *Solid-State Supramolecular Chemistry: Two- and Three-Dimensional Inorganic Networks*, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: G. Alberti, T. Bein), Elsevier, Tarrytown, NY, USA, **1996**, S. 425–464.
- [4] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 756–768.
- [5] a) S. Feng, T. Bein, *Nature* **1994**, 368, 834–836; b) S. Feng, T. Bein, *Science* **1994**, 265, 1839–1841; c) S. Mintova, B. J. Schoeman, V. Valtchev, J. Sterte, S. Mo, T. Bein, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 585–589; d) T. Bein, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1636–1653; e) J. Jansen, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, 21, 213–226.
- [6] S. L. Burkett, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 920–928.
- [7] J. N. Watson, L. E. Iton, R. I. Keir, J. C. Thomas, T. L. Dowling, J. W. White, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 10094–10104.
- [8] W. Bo, M. Hongzhu, *Microp. Mesopor. Mater.* **1998**, 25, 131–136.
- [9] O. Terasaki, T. Ohsuna, V. Alfreddsson, J.-O. Bovin, D. Watanabe, S. W. Carr, M. W. Anderson, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 452–458.
- [10] W. H. Dokter, H. F. Garderen, T. P. M. Beelen, R. A. Santen, W. Bras, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 122–125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 73–75.
- [11] M. Tsapatsis, M. Lovallo, M. E. Davis, *Micropor. Mater.* **1996**, 5, 381–388.
- [12] B. Subotic, *Micropor. Mater.* **1995**, 4, 239–242.
- [13] C. S. Cundy, M. S. Henty, R. J. Plaised, *Zeolites* **1995**, 15, 342–352.
- [14] S. Ritsch, N. Ohnishi, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, Y. Kubota, Y. Sugi, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3958–3965.
- [15] P. E. A. Moor, T. P. M. Beelen, R. A. Santen, K. Tsuji, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 36–43.
- [16] R. Gougeon, L. Delmotte, D. L. Nouen, Z. Gabelica, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, 26, 143–151.
- [17] J. Shi, M. W. Anderson, S. W. Carr, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 369–375.
- [18] H. Kacirek, H. Lechert, *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 1291–1296.
- [19] D. M. Ginter, A. T. Bell, C. J. Radke, *Zeolites* **1992**, 12, 742–749.
- [20] H. Lechert, *Zeolites* **1996**, 17, 473–482.
- [21] H. Lechert, H. Kacirek, *Zeolites* **1993**, 13, 192–199.
- [22] M. W. Anderson, J. R. Agger, J. T. Thornton, N. Forsyth, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1301–1304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1210–1213.
- [23] A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, *Zeolites* **1994**, 14, 557–567.
- [24] S. Mintova, S. Mo, T. Bein, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 4030–4036.

- [25] J. Dougherty, L. E. Iton, J. W. White, *Zeolites* **1995**, 15, 640–649.
- [26] L. Gora, K. Streletzki, R. W. Thompson, G. D. J. Phillies, *Zeolites* **1997**, 18, 119–131.
- [27] O. Regev, Y. Cohen, E. Kehat, Y. Talmon, *Zeolites* **1994**, 14, 314–319.
- [28] S. Mintova, N. Olson, V. Valtchev, T. Bein, *Science* **1999**, 283, 958–960.
- [29] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, R. Ballmoos, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, New York, **1996**.

## Neuartige U-förmige Verbindungen mit Imid-funktionalisiertem Hohlraum zur Untersuchung Solvens-vermittelter Elektronen- und Energietransferprozesse: Synthese und Bindungsstudien\*\*

Nicholas J. Head, Anna M. Oliver, Kai Look, Nigel R. Lokan, Garth A. Jones und Michael N. Paddon-Row\*

Einer der am intensivsten untersuchten Aspekte von weitreichendem Elektronentransfer (ET) und Energietransfer (EnT) ist die Abhängigkeit der elektronischen Kopplung dieser Prozesse von dem Medium, das zwischen zwei Chromophoren vermittelt.<sup>[1]</sup> Durch die Verwendung strukturell wohldefinierter Systeme wurden deutliche Fortschritte bei der Untersuchung der elektronischen Kopplung in gesättigten Kohlenwasserstoffbrücken,<sup>[1a-c]</sup> proteinartigen Strukturen<sup>[1d]</sup> und den  $\pi$ -Stapeln von Basenpaaren in DNA erzielt.<sup>[1e]</sup>

Hingegen bleibt die Solvens-vermittelte elektronische Kopplung wegen des dynamischen Verhaltens der Lösungsmittelmoleküle ein schwieriges Thema, da die Wege der elektronischen Kopplung nicht genau definiert sind. Fortschritte wurden vor kurzem durch die Verwendung U-förmiger multichromophorer Systeme erzielt, die als Typ I in Abbildung 1 gezeigt sind.<sup>[2]</sup> Hier stehen sich an einem „starrten“ Hohlraum, in dem eine bestimmte Zahl von Lösungsmittelmolekülen vorhanden ist (im dynamischen Sinne), endständige Chromophore gegenüber. Da diese Ver-

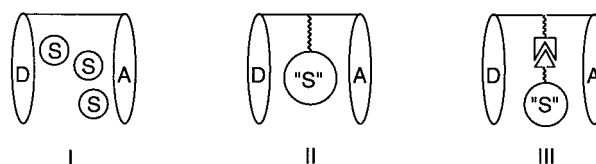


Abbildung 1. Arten des Lösungsmiteleinschlusses in einem U-förmigen Hohlraum. Typ I: freies Lösungsmittel, Typ II: kovalent gebunden, Typ III: nichtkovalent gebunden. D: Donor, A: Acceptor, S: Solvens.

[\*] Prof. M. N. Paddon-Row, Dr. N. J. Head, Dr. A. M. Oliver, Dr. K. Look, N. R. Lokan, G. A. Jones  
School of Chemistry  
University of New South Wales  
Sydney, N.S.W., 2052 (Australien)  
Fax: (+61)2-9385-6141  
E-mail: m.paddonrow@unsw.edu.au

[\*\*] Wir danken dem Australian Research Council für finanzielle Unterstützung sowie für die Gewährung eines Senior Research Fellowship an M.N.P.-R.