

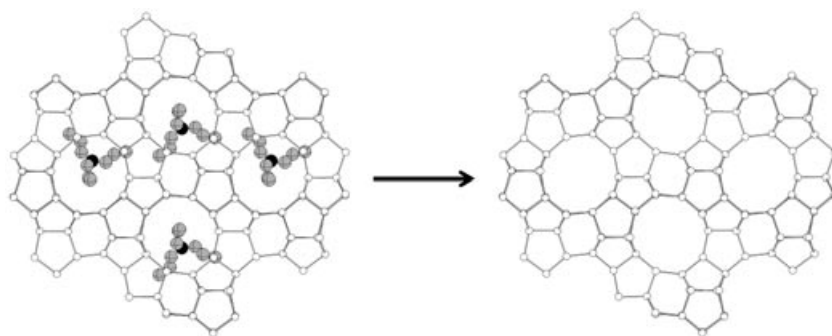
# Milde Methoden zur Entfernung organischer Template aus anorganischen Wirtmaterialien

Joël Patarin\*

## Stichwörter:

Festkörperstrukturen · Templatentfernung ·  
Wirt-Gast-Systeme · Zeolithe

**P**oröse anorganische Materialien mit kontrollierter Porengrößenverteilung sind für vielfältige Anwendungen in der Katalyse, Adsorption und Trennung von größtem Interesse.<sup>[1–3]</sup> Zwei Hauptfamilien werden unterschieden: kristalline mikroporöse Festkörper und geordnete mesoporöse Materialien.<sup>[4]</sup> Die erste Familie wird durch Zeolithe und verwandte Materialien (z.B. Alumphosphate und Gallophosphate) repräsentiert. Die zweite Familie umfasst M41S<sup>[5]</sup> und verwandte Materialien (z.B. vom SBA-<sup>[6,7]</sup> und MSU-Typ<sup>[8]</sup>). Diese Festkörper erhält man meist durch Hydrothermal- oder Solvothermalsynthese aus anorganischen Reaktanten in Gegenwart eines organischen Templats; dabei baut sich das anorganische Gerüst um das organische Templat herum auf. Die Hohlräume des Feststoffs enthalten in der Regel das organische Templat, sodass als Produkt ein nichtporöses organisch-anorganisches Hybrid erhalten wird. Die Eigenschaften des porösen Feststoffs können durch die Verwendung von unterschiedlichen Templaten gezielt beeinflusst werden: Amine, Ammoniumionen oder Kronenether führen zu kristallinen mikroporösen Festkörpern, und amphiphile Moleküle wie Tenside werden verwendet, wenn ein geordneter mesoporöser Feststoff entstehen soll. Um den porösen Festkörper zu erhalten, müssen die



**Abbildung 1.** Erst das Entfernen des organischen Templats aus dem hergestellten Material lässt einen porösen Feststoff entstehen.

organischen Spezies aus dem templat-haltigen Material entfernt werden (Abbildung 1). In den meisten Fällen wird das Material zu diesem Zweck in einem Sauerstoff- oder Luftstrom calciniert. Unter diesen Bedingungen wird das Templat, das recht teuer sein kann, zerstört, und auch das poröse Material selbst wird gelegentlich angegriffen. Die Calciniierung kann hohe Lokalttemperaturen sowie Wasserbildung verursachen und so die Entstehung von nicht am Gerüst beteiligten Spezies fördern. Beispielsweise wurden nach der Calciniierung in einigen Alumosilicaten nicht zum Gerüst gehörende Aluminiumspezies nachgewiesen. Eine Möglichkeit, das Verfahren zu optimieren, besteht im langsamen Aufheizen der Probe in einer Inertatmosphäre, bevor Luft oder Sauerstoff eingebracht wird, um den verbliebenen Kohlenstoff zu entfernen. Allerdings kommt es dabei meistens zu einer Verkleinerung der Poren.

Die Synthesekosten für poröse anorganische Materialien könnten durch Verfahren gesenkt werden, bei denen die teuren organischen Template unbeschädigt aus dem Feststoff entfernt und

wiederverwendet werden. Solche alternativen Methoden sind besonders für mesoporöse Materialien bereits etabliert. Diese Feststoffe enthalten größere Poren als mikroporöse Festkörper, und zwischen Gerüst und Tensid bestehen nur schwache Wechselwirkungen (elektrostatische Wechselwirkungen, Van-der-Waals-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken). Daher kann das Templat durch milde Verfahren wie die Extraktion mit sauren Lösungen, neutralen Salzlösungen, Alkoholen oder Mischungen dieser Lösungen entfernt werden.<sup>[9,10]</sup> Beispielsweise wurden bei der Synthese von Al-MCM-41 mit EtOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 h, 78 °C, zwei Wiederholungen) ungefähr 70 % des Hexadecyltrimethylammonium-Templats extrahiert.<sup>[9]</sup> Unter diesen sauren Bedingungen werden außerdem die Natriumionen gegen Protonen ausgetauscht. Die Lösungsmittelextraktion ist bei den HMS-Festkörpern, die mit nichtionischen Tensiden als Templaten hergestellt werden, noch effektiver, da die Gerüst-Tensid-Wechselwirkungen hier schwächer sind.<sup>[10]</sup> Ähnliches wurde auch bei den in Gegenwart eines nicht-

[\*] Dr. J. Patarin  
Laboratoire de Matériaux Minéraux,  
ENSCMu  
Université de Haute-Alsace,  
UMR CNRS 7016  
3 rue Alfred Werner  
68093 Mulhouse Cedex (Frankreich)  
Fax: (+33) 3-8933-6885  
E-mail: j.patarin@uha.fr

ionischen Triblock-Copolymers hergestellten SBA-15-Silicaten beobachtet.

Bei Zeolithen ist das Entfernen der Template, die wegen ihrer Funktion auch als „strukturgebende Reagentien“ (SDAs, structure-directing agents) bezeichnet werden, durch Lösungsmittel-extraktion schwieriger. Jones et al. führten entsprechende Versuche für die MFI- und BEA-Strukturen durch.<sup>[11]</sup> Bei beiden Molekularsieb-Topologien war die durch Extraktion entfernbare Menge an SDA von der Größe des SDA und der Stärke der Wechselwirkung mit dem Gerüst abhängig. Die Autoren wiesen für verschiedene BEA-Materialien (Zinksilicat, Alumosilicat und Borsilicat) nach, dass die Leichtigkeit, mit der Tetraethylammonium(TEA)-Ionen freigesetzt werden, in der Reihe  $\text{Zn} > \text{B} > \text{Al}$  abnimmt und somit gegenläufig zur Brønsted-Acidität dieser Materialien ist. Die Extraktion von SDA aus diesen Materialien gelingt allerdings immer nur teilweise; darüber hinaus führt die Lösungsmittel-extraktion (wässrige Essigsäure, 80°C) bei Borgehaltenen Proben dazu, dass 60% des Borgehalts aus dem Gerüst herausgespült wird.<sup>[11]</sup> Aus einem reinen Silicat- $\beta$ -Zeolith können TEA-Ionen unter den gleichen Bedingungen dagegen problemlos und vollständig entfernt werden.

Auch andere milde Verfahren wurden erprobt, um organische Spezies aus mesoporösen anorganischen Gerüsten zu extrahieren. Bei der Behandlung von geordneten SBA-15-Silicaten mit Salpetersäure und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.1–0.2 g SBA-15, 1.5 mL 15 M  $\text{HNO}_3$ , 1 mL 9.3 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) unter Mikrowellenbestrahlung<sup>[12]</sup> reichte eine Temperatur von 200°C aus, um das Template (ein Triblock-Copolymer, Pluronic P123,  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ) innerhalb von Minuten vollständig zu entfernen. Die so erhaltenen Proben haben ein höher geordnetes Gerüst als gewöhnliche calcinierte Festkörper sowie eine größere Oberfläche, ein größeres Porenvolumen, eine geringere Strukturschrumpfung und eine höhere Dichte an Silanolgruppen. Ein ähnliches Verfahren wurde auf mesoporöse Filme und makromesoporöse Membranen angewandt.

Kawi et al.<sup>[13]</sup> und später van Grieken et al.<sup>[14]</sup> nutzten überkritisches  $\text{CO}_2$ , um ein organisches Template aus MCM-

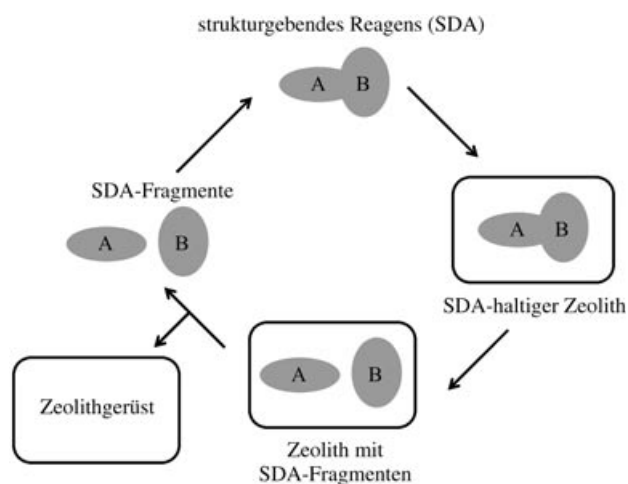
41- bzw. SBA-15-Silicat zu extrahieren. Während im Fall der MCM-41-Silicate unter ähnlichen Bedingungen ein Alkohol als Cosolvens zugegeben werden musste, reichte die Solvationskraft von reinem  $\text{CO}_2$  aus, um ein nichtionisches Tensid aus den SBA-15-Proben zu extrahieren; aber auch hier war die Extraktion mit Ethanol als Cosolvens am effizientesten. Kawi et al.<sup>[13]</sup> berichteten, dass aus einem MCM-41-Silicat innerhalb von 3 h 93.2% des Hexadecyltrimethylammonium-Templats entfernt werden konnten (bei 85°C, 350 bar,  $1 \text{ mL min}^{-1}$   $\text{CO}_2$ -Fluss,  $0.2 \text{ mL min}^{-1}$  Methanolfluss). Mit dieser Methode gelang die Wiederverwendung der organischen Template.

Auch mit Ozon können organische Template aus MCM-41-Silicaten entfernt werden.<sup>[15,16]</sup> In einer Studie dazu wurde das Ozon aus atmosphärischem Sauerstoff durch UV-Bestrahlung bei ca. 250°C generiert, in einer weiteren Untersuchung wurde es direkt mit einem Ozongenerator hergestellt. Bei der ersten Studie wurde das vollständige Verschwinden von organischen Spezies nach 24-stündiger Behandlung mit Ozon beobachtet (die Probe zeigte in einer thermogravimetrischen Analyse bei 1000°C 1% Gewichtsverlust). In der zweiten Studie wurden getrocknetes MCM-41 sowie frisch synthetisiertes MCM-41, das in Wasser oder in seiner Mutterlauge suspendiert wurde, mit Ozon behandelt. Dabei ergaben die Suspensionen die besten Ergebnisse: Nach 14 h Ozonbehandlung waren 82% der organischen Spezies aus der

wässrigen Suspension entfernt, eine längere Reaktionsdauer (über 26 h) führte allerdings zum Zusammenbruch der Porenstruktur. Die ozonbehandelten Proben haben eine größere Oberfläche, einen größeren Porendurchmesser, eine engere Porengrößenverteilung und eine höhere Silanolgruppendichte als calcinierte Materialien.

Jüngst führten Schüth und Mitarbeiter<sup>[17]</sup> eine Etherspaltung mit Säure durch, um ein Triblock-Copolymer-Template (Pluronic P123) aus SBA-15-Silicat zu entfernen. Das bei niedriger Temperatur synthetisierte SBA-15-Silicat enthält Mikro- und Mesoporen. Vermutlich werden die Silicatwände durch die Poly(ethylenoxid)-Ketten (EO) des Tensids belegt, während die hydrophoberen Poly(propylenoxid)-Ketten (PO) die Mesoporen des Materials ausfüllen.<sup>[18–20]</sup> Die Autoren wiesen nach, dass die Etherspaltung mit Schwefelsäure bei vergleichsweise niedriger Temperatur (95°C unter Rückfluss) die PO-Gruppen entfernt und somit die Mesoporen freimacht. Die schlechter für die Säure zugänglichen EO-Ketten konnten anschließend durch Luft bei 200°C zersetzt werden, was die Mikroporen öffnete. Diese Behandlung mit Säure und Luft bei niedriger Temperatur lieferte einen Festkörper mit besseren Charakteristika als klassisch calciniertes SBA-15-Material (größerer Mesoporendurchmesser, größeres Mikroporenvolumen).

Lee et al. wählten einen ähnlichen Ansatz, um die SDAs aus Zeolithen zu entfernen (Abbildung 2).<sup>[21]</sup> Ihre Strategie



**Abbildung 2.** Die von Lee et al. vorgestellte Strategie zur Synthese von Zeolithen (Abbildung übernommen aus Lit. [21]).

gie beruht auf einem SDA, das einfach und ohne Beeinträchtigung der Zeolithstruktur in die Fragmente A und B gespalten werden kann. Die Fragmente werden aus der Zeolithstruktur entfernt und wieder zum SDA verknüpft.

Diese Strategie war bei der Synthese des Zeoliths ZSM-5 erfolgreich. Als SDA wurde ein Derivat von 1,4-Dioxa-8-azaspiro[4,5]decan mit einem cyclischen Ketal verwendet. Im frisch synthetisierten Zeolith war das SDA noch intakt, durch Säurebehandlung des Zeoliths (1M HCl, 80°C, 20 h) wurde es in Ethylenglycol und ein Keton gespalten. Das Keton war nach der Säurebehandlung noch im Festkörper enthalten, es konnte aber mit einer NaOH/NaCl-Lösung extrahiert werden (100°C, 72 h), ohne dass die Struktur des Zeolithgerüsts angegriffen wurde. Die beiden Komponenten lassen sich nach der Rückgewinnung erneut zum SDA zusammensetzen. Diese Strategie erwies sich bei der Synthese von ZSM-11- und ZSM-12-Zeolithen ebenfalls als erfolgreich; sie kann auch auf Acetal- und Orthoester-SDAs ausgeweitet werden.

Inzwischen wurden zahlreiche Methoden erprobt, wie organische Spezies aus anorganischen Gerüsten entfernt werden können. Im Fall von mesoporösen geordneten Materialien ermöglichen die meisten milden Verfahren eine Wiederverwendung des organischen

Templats. Mithilfe dieser Verfahren konnten die Eigenschaften von anorganischen Feststoffen verbessert werden (größere Oberfläche, größeres Porenvolumen, geringere strukturelle Schrumpfung und höhere Silanolgruppendichte). Für Zeolithe und verwandte Materialien eröffnet die von Lee et al.<sup>[21]</sup> vorgeschlagene Strategie völlig neue Perspektiven.

Online veröffentlicht am 7. Juli 2004

- [1] M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813–821.
- [2] Y. Wang, Y. Tang, A. Dong, X. Wang, N. Ren, W. Shan, Z. Gao, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 994–997.
- [3] C. Maricly in *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*, Vol. 135 (Hrsg.: A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Védreine), Elsevier, Amsterdam, **2001**, S. 37–60.
- [4] Zum aktuellen Wissensstand bei diesen Festkörpern siehe: *Handbook of Porous Solids*, Vol. 1–5 (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [5] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [6] Q. Huo, D. I. Margolèse, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176–1191.
- [7] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [8] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *269*, 1242–1244.
- [9] S. Hitz, R. Prins, *J. Catal.* **1997**, *168*, 194–206.
- [10] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2068–2079.
- [11] C. W. Jones, K. Tsuji, T. Takewaki, L. W. Beck, M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *48*, 57–64.
- [12] B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2002**, 1186–1187.
- [13] S. Kawi, M. W. Lai, *Chem. Commun.* **1998**, 1407–1408.
- [14] R. van Grieken, G. Calleja, G. D. Stucky, J. A. Melero, R. A. Garcia, J. Iglesias, *Langmuir* **2003**, *19*, 3966–3973.
- [15] M. T. J. Keene, R. Denoyel, P. L. Llewellyn, *Chem. Commun.* **1998**, 2203–2204.
- [16] G. Büchel, R. Denoyel, P. L. Llewellyn, J. Rouquerol, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 589–593.
- [17] C. M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3739–3741.
- [18] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1961–1968.
- [19] M. Impéror-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11925–11933.
- [20] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir* **2001**, *17*, 8328–8335.
- [21] H. Lee, S. I. Zones, M. E. Davis, *Nature* **2003**, *425*, 385–388.