

Hierarchische Nanofertigung: von geformten Zeolith-nanopartikeln zu hochleistungsfähigen Trenn-membranen

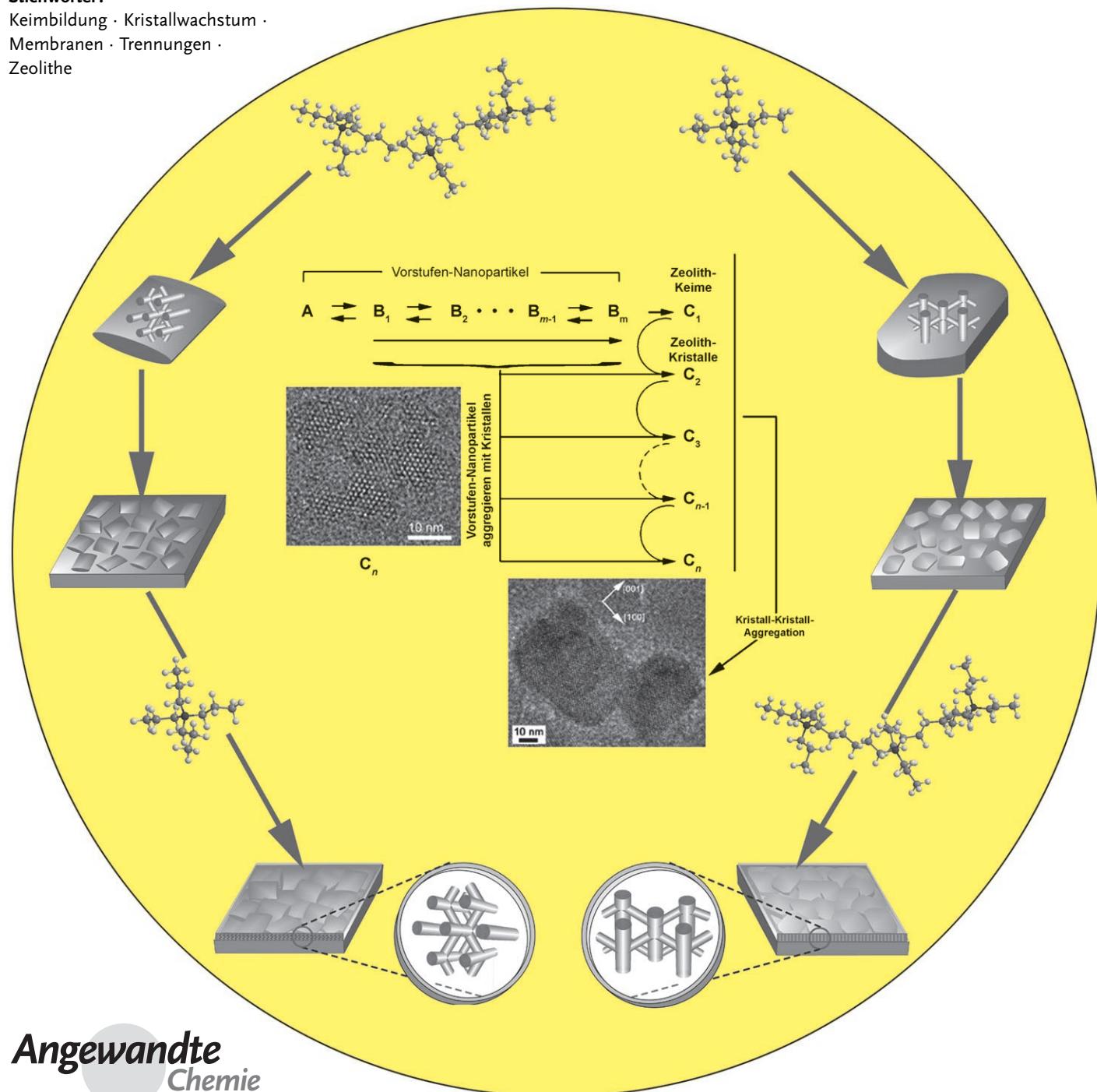
Mark A. Snyder und Michael Tsapatsis*

Stichwörter:

Keimbildung · Kristallwachstum ·

Membranen · Trennungen ·

Zeolithe



Seit über einem Jahrzehnt wird verstärkt an Alternativen zu energieintensiven industriellen Trennungen geforscht, die auf der hochauflösenden Selektivität dünner Zeolithfilme beruhen. Allerdings haben Membranen aus verwachsenen, orientierten Zeolithkristallen weder eine breite kommerzielle Anwendung gefunden, noch sind sie in Nischenmärkten verbreitet. Ursache dafür sind unbefriedigende Trennleistungen, hohe Kosten und Probleme bei der Maßstabsvergrößerung. Ein rationales Materialdesign war bis vor kurzem wegen des schwer aufzuklärenden Zeolithwachstumsmechanismus kaum möglich, sodass weitgehend empirisch vorgegangen wurde. Neue Einblicke in das Zeolithwachstum und jüngste Fortschritte beim Aufbau von Kristallmikrostrukturen und -morphologien, bei der Konstruktion kristalliner Monoschichten und der Synthese geordneter Filme bieten jedoch gute Ansätze, um auch die strikten Anforderungen industrieller Anwendungen zu erfüllen. Im Zusammenspiel mit neuartigen Verarbeitungsmöglichkeiten sollte somit die Herstellung industriell nutzbarer Zeolithmembranen in hierarchischen Verfahren möglich werden. Diese Entwicklungen eröffnen vielversprechende Perspektiven nicht nur für Trennungen, sondern auch für den Aufbau neuartiger und komplexer Funktionsmaterialien wie molekularer Sensoren, mechanisch stabiler Dielektrika und neuartiger Reaktionsdiffusionssysteme.

1. Einleitung

Zeolithe sind kristalline Materialien, deren Zusammensetzung und nanoporöse Struktur so verändert werden kann, dass sie für Katalyse, Adsorption und Ionenaustausch einsetzbar sind.^[1] Trennungen mithilfe von Zeolithmembranen können Prozesse wie Destillation, Kristallisation usw. ersetzen und zeichnen sich gegenüber diesen Verfahren durch einen geringen Energieverbrauch aus.^[2–12] Außerdem besteht die Möglichkeit, die bekannten und oft genutzten formselektiven katalytischen Eigenschaften der Zeolithmaterialien mit selektiven Trennungen in katalytischen Membranreaktoren zu kombinieren.^[6,13–20] Zeolithfilme kommen auch für Anwendungen wie chemische Sensoren,^[2,12,21] Ionenaustauschelektroden,^[22] isolierende Schichten in Mikroprozessoren^[23–25] und Lichtsammelsysteme^[26] in Frage.

Die frühesten Berichte über Zeolithmembranen als Baueinheiten für ionenselektive Sensoranwendungen stammen aus den frühen 1940er Jahren.^[27–29] Die Herstellung der Zeolithmembranen erfolgte hier – wie auch bei anderen frühen Studien – durch sehr kräftiges Pressen von Zeolithpulvern zu kompakten Scheiben oder aus Einkristallen natürlicher Zeolithe. Mit der besseren Verfügbarkeit synthetischer Zeolithkristalle setzte in den 50er Jahren die Herstellung von Kompositmembranen durch den Einbau der Kristalle in eine Polymermembranmatrix ein.^[22,30–43] Diese Vorgehensweise hat viele Vorteile und wird auch noch heute intensiv praktiziert,^[43–49] wobei ähnliche Leistungsmerkmale wie mit polymeren oder Sol-Gel-Materialien^[50] angestrebt werden.

Die Herausforderungen in Bezug auf die Leistung und Verarbeitung reiner Molekularsieb- und Kompositmembran-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	7705
2. Silicatisches ZSM-5	7707
3. MFI-Synthese aus homogenen Solen	7707
4. Orientierte MFI-Membranen: Stand der Technik	7711
5. Zusammenfassung und Ausblick	7714

nen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Zeolithkomposit- oder Gemischtmatrix-Verfahren beruhen darauf, dass die Eigenschaften der polymeren oder anorganischen amorphen Matrix an die Eigenschaften des Zeoliths angepasst werden.^[51] Diese Technologie (im speziellen Fall MFI-Partikel in einer polymeren Matrix) ist Gegenstand einer jüngsten Patentschrift von Chevron.^[52] Allerdings wird die erreichbare Leistung, teilweise wenigstens, durch den Einbau großer Partikel ohne Vorzugsorientierung

begrenzt. Die weiter unten diskutierten Möglichkeiten der Steuerung von Morphologie und Mikrostruktur (plättchenförmiger) Partikel eröffnet jedoch vielversprechende Möglichkeiten für künftige Funktionsnanokomposite.

Eine ausschließlich auf Molekularsiebmembranen beruhende Technik hätte den Vorteil, dass die Eigenschaften des Molekularsiebs nicht durch die Gegenwart der Matrix beeinträchtigt würden. Damit stünde ein großer Bereich von Betriebsbedingungen, der hohe Temperaturen und Drücke sowie reaktive Umgebungen einschließt, zur Verfügung, und aggressive Behandlungen zur Regenerierung der Membran wären möglich. Polykristalline Zeolithmembranen mit einem anorganischen porösen Substrat als Trägermaterial wurden 1987 in einem Patent beschrieben.^[3] Die daraufhin einsetzende intensive Forschung führte für den Labormaßstab zu verlässlichen Herstellungsmethoden. Dabei zeigte sich, dass diese Membranen eine gute Trennleistung erreichen. So wurden Zeolithmembranen mit dem Zeolith A,^[53–63] Faujasit (X- und Y-Formen),^[64–71] Mordenit,^[69,72–74] Ferrierit,^[75,76] MEL,^[77] Zeolith P,^[78] Chabazit,^[79] SAPO-34,^[80–84] DDR^[85] und einigen anderen Zeolithen hergestellt.^[86] Ferner wurden Aluminophosphat-Membranen^[79,84,87,88] und Membranen aus tetraedrisch-oktaedrischen Mischoxiden (ETS-4 und ETS-10) synthetisiert.^[63,89–92]

[*] Dr. M. A. Snyder, Prof. M. Tsapatsis

Department of Chemical Engineering and Materials Science
University of Minnesota, Minneapolis, MN 55455 (USA)
Fax: (+1) 612-626-7246
E-Mail: tsapatsi@cems.umn.edu

Tabelle 1: Überblick über die zurzeit eingesetzten Membrantechnologien und damit verbundene Herausforderungen.

	Filmtyp	Aufbau	Beeinträchtigung	Herstellung
Molekularsiebfilme		Verwachsung von Molekularsiebpartikeln	Defekte	schwierig
Nanokompositfilme		niedrige und hohe Beladungen von Molekularsiebpartikeln in einer Matrix	Matrix; Fehlanpassung von Materialien	leichter

Eine Alternative zu Zeolithmembranen sind Sol-Gel-Filme mit TPA-Templat (TPA = Tetrapropylammonium). Diese lassen sich zwar in einer einfachen Einstufensynthese herstellen und zeigen eine gute Selektivität für die Trennung von *o*- und *p*-Xylo,[93] aber der relativ geringe Fluss durch die Filme, der den ungleichförmigen Poren der amorphen Materialien zugeschrieben wird, ist ein wesentlicher Nachteil. Außerdem bietet das, zugegebenermaßen kompliziertere, hierarchische (mehrstufige) Verfahren der Zeolithfilmsynthese bessere Möglichkeiten, Eigenschaften mit dem Ziel einer Leistungsverbesserung maßzuschneidern.

Die ersten kommerziellen Zeolithmembranen erschienen vor mehr als einem Jahrzehnt für kleinere dezentrale Applikationen mit einem Membranbedarf von etwa 10 m².[54] Trotz eines beträchtlichen Forschungsaufwands stagniert die Vermarktung, vor allem wegen der unbefriedigenden Leistungsdaten, der hohen Kosten und einer problematischen Maßstabsvergrößerung. Es wird deutlich, dass die Anwendung der Zeolithmembranentechnologie in großtechnischen Prozessen eine zuverlässige Herstellungsmethode voraussetzt, mit der Tausende von Quadratmetern an Membranfläche mit den notwendigen Filmmergenheiten produziert werden können. Dazu zählen Filmstetigkeit bei geringer Defektdichte, eine geeignete Orientierung der Poren und eine geringe Membrandicke unterhalb des Mikrometerbereichs.

Ungeachtet der geringen Fortschritte im industriellen Bereich wurden in neueren Untersuchungen wichtige Durchbrüche erzielt, die tiefere Einblicke in die scheinbar

komplizierten Mechanismen des Zeolithwachstums ermöglichen und Wege zum rationalen Aufbau der Partikelmorphologie und zum direkten Aufbau kontinuierlicher Filme aufzeigen. Es herrscht daher ein begründeter Optimismus, an organische Filme einmal gezielt entwerfen und maßschneidern zu können, um so Molekularsiebfilme für technische Anwendungen nutzbar zu machen. Das nun vorhandene grundlegende Verständnis des Zeolithwachstums sollte eine gute Ausgangsbasis für eine hierarchische, auf der molekularen Ebene einsetzende Steuerung der Filmmorphologie sein. Die Entwicklung zuverlässiger Techniken der Partikelabscheidung und die Entdeckung organischer Kationen, die als dirigierende Agentien sowohl für die Kristallstruktur als auch für die Kristallform fungieren, versprechen eine bisher unerreichte Steuerung der Mikrostruktur durch Kristall-Engineering. Da die fehlende Mikrostrukturkontrolle ein wesentlicher Nachteil der anderen Methoden ist,[94,95] sollten sich nunmehr also Membranen mit einer überlegenen Leistung erzeugen lassen. In diesem Aufsatz zeigen wir die neuen Entwicklungen in der Zeolithfilm-Technologie auf. Unsere Analyse und kritische Diskussion des gegenwärtigen Entwicklungsstandes soll ein Ansporn für konzertierte Anstrengungen mit dem Ziel des industriellen Einsatzes von Molekularsiebmembranen sein.

Der gegenwärtige Stand der Technik bei der Herstellung von Zeolithfilmen im Labormaßstab basiert auf der Technik von Impfung und Sekundärwachstum. Damit kann die Keimbildung vom Filmwachstum hierarchisch abgekoppelt



Michael Tsapatsis ist Professor am Department of Chemical Engineering and Materials Science der Universität von Minnesota. Nach einem Ingenieurstudium an der Universität Patras, Griechenland (Diplom 1988), wechselte er an das California Institute of Technology, wo er 1991 seinen MS-Abschluss erwarb und 1994 promovierte. Vor seinem Wechsel nach Minnesota war er neun Jahre lang als Forscher an der Universität von Massachusetts in Amherst. Zu den wichtigsten Ergebnissen seiner Forschungsgruppe zählen die Entwicklung von orientierten Molekularsiebfilmen und Molekularsieb-Polymer-Nanokompositen für Membrananwendungen sowie die Kristallstrukturbestimmung von Adsorbentien.



Mark A. Snyder erwarb 2000 seinen Abschluss als B.S. in Chemieingenieurwesen an der Lehigh-Universität und promovierte 2006 am Department of Chemical Engineering der Universität von Delaware. Thema seiner Dissertation bei Prof. D. G. Vlachos war die mehrskalige Modellierung und konfokale Charakterisierung von Zeolithmembranen. 2005 erhielt er einen AIChE Separations Division Graduate Student Award für Membranenforschung. Seit 2006 ist er Postdoc in der Gruppe von Michael Tsapatsis, wo er seine Forschungen an neuen anorganischen Materialien fortführt.

werden, sodass viele der oben aufgeführten strengen Auflagen erfüllt werden können. Diese Herstellungsmethode besteht in ihrer idealisierten Form (Abbildung 1) aus der Anordnung vorgeformter Mikro- oder Nanopartikel mit präzise definierter Form in dicht gepackten Monoschichten. Daran schließt sich das epitaktische Wachstum zu kontinuierlichen Filmen an. Es gibt drei Teilprozesse: 1) die Synthese einer Kolloidsuspension mit Zeolithpartikeln einer gewünschten Form, 2) die Abscheidung dieser Partikel auf einem porösen Träger unter Bildung einer orientierten Monoschicht und 3) eine Sekundär- und, falls nötig, Tertiärbehandlung der Partikel dieser aufgeimpften Monoschicht zur Bildung eines kontinuierlichen Films mit gerichteten Nanoporen. Dieser Prozess erfordert Zeolith-Nanopartikel exakt definierter Größe und Form, die als Baueinheiten in reaktiven oder physikalischen Abscheidungsprozessen eingesetzt werden. Diese neuartigen und schwierigen Herausforderungen sind Gegenstand der aktuellen Forschung.

2. Silicatisches ZSM-5

Eine Vielzahl von Zeolithen wurde für Membrantechnologie-Anwendungen in Betracht gezogen. Ein besonders interessantes Zeolith-Modellsystem für die Entwicklung eines allgemeinen Herstellungsverfahrens für Membranen ist der Strukturtyp MFI (auch bekannt als ZSM-5), der darüber hinaus selbst für viele Anwendungen in Frage kommt. Deshalb konzentrieren wir uns hier auf diesen Zeolith-Strukturtyp, genauer auf seine reine Siliciumform, die auch als Silicalit-1 oder silicatisches ZSM-5 bezeichnet wird.

Wegen seines Systems von Kanälen, deren Porenöffnungen in etwa die Größe vieler industriell wichtiger organischer Moleküle aufweisen (Abbildung 1), ist MFI einer der am intensivsten erforschten Zeolith-Strukturtypen. Viele Untersuchungen an Zeolithmembranen beziehen sich auf diesen Typ, und in dem Zusammenhang wurde über selektive Trennungen von Kohlenwasserstoffisomeren,^[8,96–120] organisch/Wasser-^[121–124] und anderen Permeatgas-Gemischen berichtet.

Zum Beispiel eignen sich MFI-Zeolith-Membranen ideal für Trennungen von Xylol-Isomeren, da die Porengröße des MFI-Gerüsts (ca. 6 Å) eine Permeation von *p*-Xylol ermöglicht (kinetischer Durchmesser ca. 5.8 Å) und die sperrigeren *o*- und *m*-Xylole (kinetischer Durchmesser ca. 6.8 Å) ausschließt. Die Trennung von Xylol-Isomeren, die verbreitet als industrielle Lösungsmittel und Vorstufen eingesetzt werden, ist in der Petrochemie von großer Bedeutung^[12,125] mit einer

Jahresproduktion von 22 Tonnen.^[126] Xylol-Quellen sind die katalytische Reformierung von Naphtha, die Disproportionierung von Toluol, die Transalkylierung von Toluol mit C₉-Aromaten sowie als Nebenprodukt beim Steamcracken von Kohlenwasserstoff-Feeds (Pyrolysebenzin).^[127,128] Da zurzeit alle Trennprozesse auf energieintensiven Verfahren wie fraktionierender Kristallisation, Adsorption im simulierten Bewegtbett und Destillation beruhen, erscheinen Trennungen mithilfe von Zeolithmembranen wirtschaftlich attraktiv.

Aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts (24.8% *p*-, 53.4% *m*- und 21.8% *o*-Xylol bei 377°C)^[129] umfasst das industrielle Standardverfahren zur Herstellung von hochreinem *p*-Xylol außerdem die katalytische Isomerisierung mit Produktzyklisierung. Hier bietet sich die besondere Möglichkeit, durch Verwendung eines MFI-Membranreaktors das *p*-Xylol während der Reaktion selektiv zu entfernen, sodass das Gleichgewicht verschoben wird und die thermodynamischen Randbedingungen der Isomerisierung aufgehoben werden. Damit lässt sich im Rahmen eines kompakten Gerätedesigns die Ausbeute an *p*-Xylol erhöhen.

Es gibt noch weitere potenzielle Anwendungen für MFI-Filme, von denen einige zurzeit für kommerzielle Entwürfe untersucht werden.^[130–132] Beispiele umfassen die Trennung linearer von verzweigten Kohlenwasserstoffen bezüglich der Verbesserung von Ausbeute und Selektivität der Hydroisomerisierung^[133] und Oligomerisierung.^[134] Nachfolgend beurteilen wir die Qualität und die Trennungseigenschaften moderner MFI-Membranen anhand der Trennung von Xylol-Isomeren und der Trennung linearer von verzweigten Kohlenwasserstoffen, und wir nehmen eine kritische Abschätzung ihres Potenzials für den Einsatz in Membranreaktoren vor.

MFI enthält ein mehrdimensionales Netzwerk von Kanälen, was grundsätzlich eine Steuerung der Trennungsleistung über die gezielte Einstellung der Mikrostruktureigenschaften der Membran (Dicke, Korngrenzenstruktur, Orientierung usw.) ermöglicht. Zu weiteren potenziellen Anwendungen von MFI-Membranen außer den bereits erwähnten Trennungen zählen dielektrische Low-k-Filme in neuen mikroelektronischen Bauelementen^[25] und chemische Sensoren.^[135,136]

3. MFI-Synthese aus homogenen Solen

Ein rationales und hierarchisches Design von Zeolithen für spezifische Anwendungen, einschließlich ihrer industriellen Nutzung, ist nur möglich mit einem grundlegenden

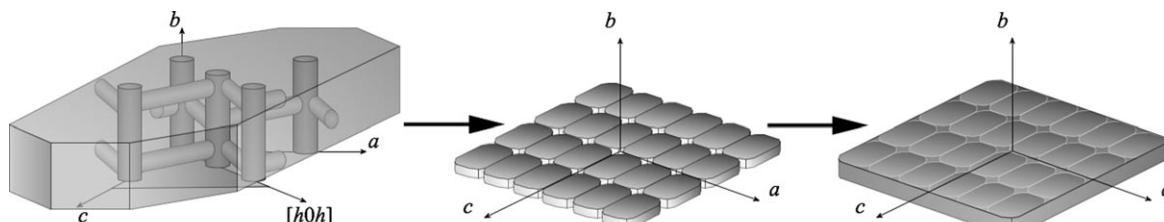


Abbildung 1. Herstellung eines dünnen Films ausgehend von Molekularsieb-Partikeln (links) als Baueinheiten für kristalline Monoschichten (Mitte), aus denen orientierte, verwachsene Filme (rechts) entstehen. Gezeigt ist eine idealisierte Ansicht ohne die aus der Ebene heraus orientierten Partikel. Im linken Kristall ist die MFI-Struktur mit den sich kreuzenden geraden (entlang der *b*-Achse) und sinusförmigen bzw. Zickzack-Kanälen (entlang der *a*-Achse) dargestellt.

Verständnis der Keimbildungs- und Wachstumsmechanismen. Die Aufklärung dieser Mechanismen erwies sich aber alles andere als einfach und war Gegenstand Jahrzehntelanger intensiver Forschungstätigkeit. Bereits früher hat es zahlreiche Untersuchungen zu den Grundlagen der Keimbildung, der Kristallisation und des Wachstums von Zeolithen gegeben. Wir fassen diese Studien im Folgenden zusammen und heben insbesondere Analogien zum Silicalitsystem hervor.

3.1. Keimbildung und Wachstum: historische und moderne Betrachtungen

Klassische Theorien drehen sich um die Kornvergrößerung von Kolloidkristallen, deren Keimbildung aus übersättigten Lösungen durch molekulare Abscheidung monomerer und oligomerer Spezies erfolgt. Treibende Kraft dieses als Ostwald-Reifung bezeichneten Wachstumprozesses ist eine mit zunehmender Partikelgröße anwachsende Partikelstabilität. Es folgt, dass große, stabile Partikel auf Kosten der sich auflösenden kleineren und weniger stabilen Partikel wachsen.

Ein anderer Wachstumsmechanismus, der in der Vergangenheit eingehend untersucht wurde, ist die Aggregation, mit besonderem Augenmerk auf der Unterscheidung von Ordnungs- und Fehlordnungsgraden in partikulären Systemen. Das Ergebnis war eine Reihe von Begrifflichkeiten zur Beschreibung der Strukturabfolge, beginnend bei polykristallinen Mosaikkristallen bis hin zu geordneten Taktoiden^[137–140] (z.B. Ton, Perlmutt),^[141,142] Kolloidkristallen und Mesokristallen.^[143,144] Kohlschutter erkannte die mögliche Konfusion bei der Unterscheidung verschiedener Grade der Ordnung und Fehlordnung in partikulären Systemen und prägte den Begriff „Somatoide“,^[145] der allgemein ein von molekularen Vorstufen bis zu kristallinen Endprodukten reichendes Kontinuum von Strukturen beschreibt.

Aus der oftmals verwirrenden Terminologie gingen die eng miteinander verwandten Theorien von Kolthoff und Iler hervor, aus denen sich wichtige Anhaltspunkte für das Verständnis und die Interpretation der Keimbildung und des Wachstums von Silicalit-1 ergeben. Kolthoff^[146–153] schlug einem der Ostwald-Reifung komplementären Mechanismus vor, bei dem eine „Perfektionierung“ des Kristalls durch einen Massentransport zwischen benachbarten Kristallflächen unterschiedlicher Stabilität stattfindet und nicht zwischen verschiedenen großen Partikeln. Der „Selbstverbrauch“ des Partikels vermindert die Zahl der Kristalldefekte und somit die Gesamtoberfläche bei gleichzeitiger Erhaltung der Partikelgröße. Mit der Kolthoff-Reifung lässt sich die Perfektionierung der Partikelform bei der Partikelbildung durch Aggregation erklären.

Iler^[154] verband die Idee der Kolthoff-Reifung mit dem klassischen Konzept der krümmungsabhängigen Löslichkeit, um die Stabilität und Vereinigung aggregierter Partikel, in diesem Fall Silica, in Lösung zu erklären. Iler argumentiert in Lit. [154] (S. 50), dass die Löslichkeit an einem Spalt, der sich dort bildet, wo zwei in Lösung aggregierte Kolloidpartikel aneinander stoßen, wegen des extrem kleinen negativen Krümmungsradius sehr gering ist. Deshalb lagern sich Spe-

zies, die sich von leichter löslichen (d.h. konkaven) Partikeloberflächen abgelöst haben, an solch einem Spalt bevorzugt an. Auf diese Weise entsteht ein „Hals“, der die beiden aneinander angrenzenden Partikel miteinander verbindet. Iler^[154] erklärte, dass die Stabilität der Aggregate infolge der geringeren Löslichkeit des Halses und der allgemeinen Größenzunahme gegenüber den ursprünglichen Einzelpartikeln erhöht ist.

Eine weitere Art von Alterungsprozess umfasst Strukturveränderungen metastabiler Partikel in Phasenumwandlungen zwischen amorphen und kristallinen Phasen oder zwischen kristallinen Polymorphen. Eine Keimbildung in amorphen Gelphasen und Kristallwachstum durch Umwandlung dieser Phasen wurde an anorganischen (z.B. Goethit in Eisenoxid-Gelen)^[155] und natürlichen Systemen beobachtet.^[156–162] Es existieren auch Beispiele amorph-kristalliner^[163,164] und polymorpher Umwandlungen.^[165] In diesen sowie in weiteren Fällen entstehen während der Umwandlung häufig Kristallisationszentren und Keime, die eine orientierte Aggregation auslösen können. Deshalb wird der Beginn von Aggregation und Wachstum von der Geschwindigkeit derartiger Transformationen bestimmt.

3.2. Keimbildung und Wachstum von MFI: die Debatte

Keimbildung und Wachstum von Silicalit-1 treten in klaren TPA-Silica-Lösungen in Gegenwart von Vorstufen-Nanopartikeln ein, die in solchen Lösungen spontan entstehen^[166–170] und die, wenn sie durch Hydrolyse von TEOS (Tetraethoxysilan) bei Raumtemperatur hergestellt werden, eine Kern-Schale-Struktur mit einem von einer TPA-reichen Schicht umschlossenen silicareichen Kern aufweisen.^[171] In der Lösung entstehen letztlich vollständig kondensierte Silicalit-1-Kristalle, mit den TPA-Molekülen im Zentrum von Schnittstellen der Kanäle. Der Kondensationsgrad des Silica-Kerns der Vorstufen-Nanopartikel ist unbekannt.

Seit über einem Jahrzehnt gibt es eine Debatte darüber, ob die Nanopartikel eine Rolle beim Wachstum von Zeolith-MFI-Kristallen spielen und worin diese bestehen könnte. Die Überlegungen reichen von einer Rolle der Nanopartikel als „unbeteiligte Beobachter“ bis hin zur Funktion als aktive Vorstufen und kristalline Baueinheiten für das Zeolithwachstum. Allgemein lassen sich die Theorien nach dem Mechanismus einteilen, aus dem Keimbildung und Wachstum resultieren: 1) Bereitstellung oligomerer „Nährstoffe“ durch Auflösung kolloidal stabiler Vorstufen-Nanopartikel;^[166,167] 2) direkte Anlagerung subkolloider Partikel an wachsende Zeolith-Kristalle;^[172] 3) Gelierung der Nanopartikel und nachfolgende kristalline Umwandlung;^[173,174] 4) Alterung und orientierte Aggregation teilumgewandelter Vorstufen-Nanopartikel;^[175] 5) Selbstorganisation kristalliner Vorstufen-Nanopartikel.^[176]

Für den letztgenannten Mechanismus gibt es keine eindeutigen und schlüssigen Beweise.^[168,177–180] Dagegen sind die ersten vier Mechanismen mit dem Befund vereinbar, dass Vorstufen-Nanopartikel (mit einer Größe von 3–5 nm) ohne Merkmale der Silicalit-1-Struktur sowohl in frischen wie auch gealterten TPA-Silica-Lösungen anzutreffen sind.^[169–172,181]

Wir beschränken unsere Diskussion auf Silicalit-1 aus klaren Solen, weisen aber darauf hin, dass Silicalit-1^[182] und andere Zeolithe^[173, 174, 183] durch Keimbildung in amorphen Gelen und deren anschließende Umwandlung entstehen können, ähnlich wie dies für nichtzeolithische Systeme diskutiert wurde.^[163–165]

Eine weitere Gemeinsamkeit der vier erstgenannten Mechanismen ist das letztendliche Auftreten einer Population von Partikeln, die nach hydrothermaler oder Raumtemperatur-Alterung von TPA-Silicasolen die kristalline TPA-MFI-Struktur aufweisen. In zahlreichen Studien wurde versucht, die Mechanismen der verzögerten Umwandlung der Vorstufenlösungen in ein kristallines Endprodukt in klaren TPA-Silica-Solen zu ergründen.

Das verzögerte Auftreten des kristallinen Endprodukts ist ein starker Anhaltspunkt dafür, dass das Zeolithwachstum durch die Keimbildung gesteuert wird und nicht durch ein Aggregieren bereits existierender Partikel zustande kommt. Insbesondere kann man eine Selbstorganisation kristalliner Vorstufen-Nanopartikel^[176] oder sogar amorpher Partikel ausschließen, da ein solcher Prozess bezüglich der Konzentration der Nanopartikel einer Kinetik zweiter Ordnung folgen sollte und die beim Wachstum von Zeolith-Kristallen beobachtete Induktionsdauer *nicht* mit einer solchen Kinetik in Einklang ist.

Ältere Untersuchungen legen zwei mögliche Erklärungen für die Beteiligung der Vorstufenpartikel nahe. Demnach sind sie entweder 1) als „Nährstoffquelle“ für die Ostwald-Reifung beteiligt,^[166, 167] oder 2) sie nehmen aktiv am Wachstumsmechanismus von Aggregation und Verdichtung teil.^[166, 172, 184] Trotz der Hinweise auf ein aggregatives Wachstum von Silicalit-1^[172, 184] wurde die auch als „Induktionsdauer“^[185] bezeichnete verzögerte Entwicklung zu einem kristallinen Endprodukt bis vor kurzem nicht endgültig verstanden. Bei vielen Untersuchungen zum Zeolith-Wachstum besteht das allgemeine Problem, dass die Auswirkungen einer Ex-situ-Charakterisierung (d.h. des Abschreckens von Hochtemperaturexperimenten oder der Isolierung von Partikeln) angesichts der temperaturabhängigen Löslichkeit von Silica und der Dynamik der Vorstufenpartikel unklar sind.

Aufgrund von Hinweisen auf eine Alterung von TPA-Silica-Lösungen bei Raumtemperatur^[169, 185, 186] untersuchten Davis und Mitarbeiter^[175] die Alterung solcher Lösungen bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von mehr als einem Jahr. Zu diesem Zweck wurde die Entwicklung von TPA-Silica-Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzungen ($x\text{SiO}_2 \cdot 9\text{TPAOH} \cdot 8100\text{H}_2\text{O} \cdot 4x\text{EtOH}$, $x = 5, 20, 120$) mit SAXS (Kleinwinkelröntgenstreuung), TEM (Transmissionselektronenmikroskopie), Cryo-TEM, HRTEM (Hochauflösungs-TEM) und AFM (Rasterkraftmikroskopie) verfolgt, und es wurde ein mechanistisches Modell des

Wachstums durch Aggregation vorgeschlagen. In den beiden silicareicheren Lösungen bildeten sich Vorstufen-Nanopartikel. Deren Abwesenheit in der Lösung mit dem geringsten Silicagehalt ist ein Hinweis darauf, dass der Hauptteil des zugegebenen Silicas hier als monomere Spezies vorliegt. Weiterhin entstand bei den beiden Grenzzusammensetzungen ($x = 5, 120$) innerhalb eines Jahres lediglich dichtes Silica, aber kein Silicalit-1.

Es wurde beobachtet, dass sich bei mittlerer Silica-Konzentration ($x = 20$) die Anzahl und Größe (3.8–4.8 nm Durchmesser) der Vorstufen-Nanopartikel über einen Zeitraum von etwa 100 Tagen (anfangs sehr rasch) änderten. Nach längerer Alterung (245 Tage) bei gleich bleibender Partikelgröße und Population erschien eine zweite Partikelpopulation bedeutend größerer Kristalle mit der Struktur von Silicalit-1. Das Wachstum dieser zweiten Population aus größeren Partikeln hatte eine aktivierte Geschwindigkeit, in Einklang mit vorangegangenen Untersuchungen zum Wachstum nach Impfung.^[172] Dies deutet darauf hin, dass die geschwindigkeitsbestimmenden Wachstumsschritte bei erhöhter und bei Raumtemperatur ähnlich sind.

TEM-Untersuchungen belegten, dass die Partikel in der Frühphase ihres Wachstums eine sehr unvollkommene Kristallmorphologie mit Hohlräumen aufweisen und die Größe der kristallinen Domänen mit jener der Vorstufen-Nanopartikel vergleichbar ist (Abbildung 2, links). Auch wurde eine leichte Fehlorientierung der kristallinen Domänen beobachtet, was häufig als Merkmal einer gerichteten Aggregation beschrieben wurde.^[188–190] Im Anschluss an diese Anfangsstadien des Kristallwachstums erschienen kompaktere Kristalle, und die typischen (tablettenförmigen) Morphologien entwickelten sich nach etwa 500 Tagen.

Die Raumtemperaturstudien von Davis und Mitarbeitern^[175] halfen, mögliche Mechanismen des Zeolithwachstums abzuklären und in einigen Fällen schlüssig zu widerlegen. In einer Studie, bei der eine Lösung mit geringem Silica-Anteil angeimpft wurde, kam es weder zum Wachstum noch zu

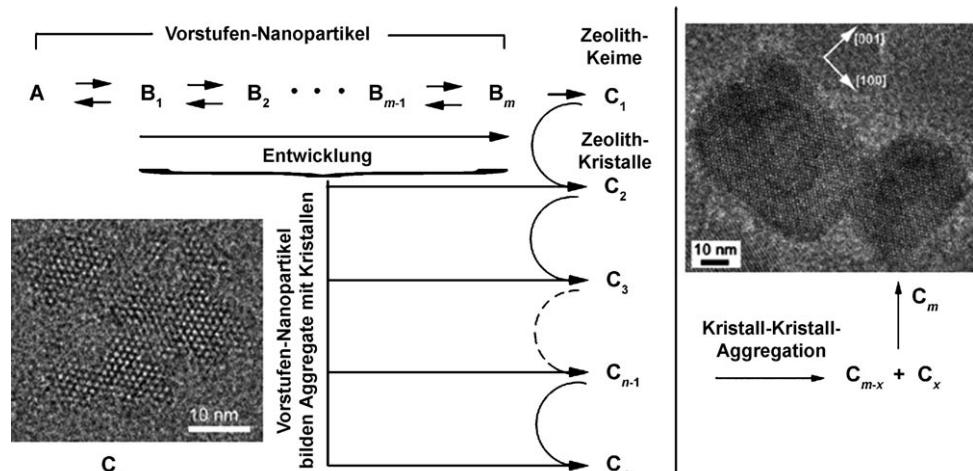


Abbildung 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von Zeolith-Kristallen: Spontan gebildete Vorstufen-Nanopartikel eignen sich die Fähigkeit an, durch gerichtete Aggregation zu wachsen. HRTEM-Aufnahmen der Aggregate von Vorstufen-Nanopartikeln (links) und Kristallen (rechts); die linke Aufnahme ist aus Lit. [187] wiedergegeben.

einem Auflösen der Impfpartikel. Analoge Untersuchungen ohne Animpfen ergaben nur dichtes Silica anstatt von Silicalit-1. Daraus ist zu schließen, dass den Vorstufen-Nanopartikeln eine entscheidende Rolle zukommt. Damit lassen sich 1) homogene Keimbildung und Wachstum sowie 2) die Aggregation von Nanopartikeln als mögliche Bildungsmechanismen von Silicalit-1 ausschließen. Weiterhin lässt das Nichtentstehen von Silicalit-1 in den Lösungen mit hohem Silica-Anteil den Schluss zu, dass die bloße Anwesenheit von Vorstufen-Nanopartikeln für das Wachstum von Silicalit-1 nicht ausreicht.

Aufschluss über die komplexen Vorgänge von Keimbildung und Wachstum bei Silicalit-1 gibt die lange Induktionsdauer zwischen der anfangs sehr raschen (bezogen auf Größe und Anzahl) Entwicklung von Nanopartikeln und dem Auftreten der sekundären Kristalle. Diese verzögerte Kristallisation deutet darauf hin, dass die Struktur der Nanopartikel allmählich geordneter wird, verbunden mit einer Zunahme der kolloidalen Stabilität. Dabei wird die Auflösungskinetik und damit die Neigung zur Aggregation herabgesetzt. Bestätigt wurden solche Unterschiede zwischen frischen und gealterten Vorstufen-Nanopartikeln durch AFM-Untersuchungen *in situ*,^[175] die ergaben, dass der qualitative Unterschied in ihrer Affinität für Glimmeroberflächen eine Funktion der Partikelalterung ist. Diese Resultate und die verzögerte Kristallisation bestärken die Annahme, dass die Vorstufen-Nanopartikel wahrscheinlich metastabil sind^[191] und die Transformationen denjenigen der von Buyanov und Mitarbeitern untersuchten Metallhydroxidsysteme entsprechen.^[163, 164]

Vor dem Hintergrund des beschriebenen Entwicklungsprozesses der Partikel muss über die Stabilität der Nanopartikel nachgedacht werden. Es wurde vorgeschlagen, dass die Stabilität der frischen Vorstufen-Nanopartikel aus der Oberflächenadsorption von TPA-Molekülen^[167] und dem im Vergleich zu TPA-Silicalit-1 höheren effektiven Oberflächenpotential der Nanopartikel folgt.^[192] Man kann sich aber vorstellen,^[193] dass sich mit der Entwicklung der Nanopartikel bis zur Kristallisation diese Stabilität im Allgemeinen vermindert, und zwar 1) durch die Verminderung der Ladung und Oberflächenstabilisierung infolge des Einbaus externer TPA-Moleküle ins Innere der Nanopartikel und/oder 2) durch die teilweise Kondensation der inneren Struktur zu einer Zeolithartigen Struktur. Derartige Veränderungen würden eine Aggregation ohne Zweifel wahrscheinlicher machen und letztendlich die Kristallkeimbildung unterstützen.

Aus diesen experimentellen Befunden und einem mathematischen Modell zur quantitativen Beschreibung der Beobachtungen wurde ein Mechanismusvorschlag abgeleitet.^[175, 194] Demnach werden die Keimbildung und das frühe Wachstum von MFI dadurch gesteuert, dass sich die Verteilung der Vorstufen-Partikel allmählich hin zu kristallinen Strukturen und Keimen entwickelt, wobei das Wachstum im Frühstadium über die orientierte Aggregation teilumgewandelter Vorstufen-Partikel abläuft. Abbildung 2 (links) fasst den in Lit. [175] für das Frühstadium des Wachstums vorgeschlagenen Mechanismus zusammen. Die Struktur der nicht direkt am aggregativen Wachstum beteiligten Vorstufen-Nanopartikel (Spezies A) entwickelt sich fort (von Spezies B₁ bis

B_m), bis sich ein kleiner Anteil schließlich in einen Zeolith-Nanokristall von 5–10 nm Größe (Spezies C₁) umwandelt. Trotz ihrer kolloidalen Stabilität und Wachstumsneigung^[172] bleibt die Konzentration dieser Zeolith-Nanokristalle gering. Unmittelbar nach ihrer Bildung, und noch bevor sie sich in gut ausgebildete Nanokristalle entwickeln können, unterliegen sie einem relativ schnellen aggregativen Wachstum durch rasche Addition teilumgewandelter (und daher hinsichtlich ihrer kolloidalen Stabilität destabilisierter) Vorstufen-Nanopartikel (Spezies B₁ bis B_m). Hierbei entsteht die Partikelpopulation C_n.

Während dieses Prozesses steigt die Wahrscheinlichkeit, dass ältere B-Partikel der Population (höhere Indizes m) zum Wachstum durch Aggregation beitragen. Ein Beitrag der nichtkristallinen B-Partikel zum aggregativen Wachstum ist entscheidend^[195] für die Erklärung der beobachteten breiten Partikelverteilung. Es scheint sogar so zu sein, dass die Anwesenheit relativ großer Kristalle bei sehr geringen Ausbeuten (Partikel von etwa 50 nm bei einer Ausbeute unter 5%) mit einem vereinfachten, lediglich auf der Aggregation von C₁-Partikeln beruhenden Mechanismus des Zeolithwachstums nicht zu erklären ist.^[175] Hinsichtlich der vorhergesagten und gemessenen Aktivierungsenergien ist der in Lit. [175] vorgeschlagene Mechanismus mit den in Lit. [172] für das Wachstum angegebenen Resultaten konsistent. Er geht aber noch weiter, indem er eine Erklärung für ein Problem bietet, das in letzterer Arbeit ungelöst blieb, nämlich dass scheinbar nur ein Teil der Partikelpopulation (10^{12} cm^{-3} statt 10^{17} cm^{-3}) zum Wachstum beiträgt. Die Befunde in Lit. [175] erklären das als eine Folge der Verteilung der Partikelstabilität und nicht, wie in der zweiten Arbeit vermutet wurde, der Partikelgröße.

TEM-Aufnahmen^[175, 187] vom Frühstadium des Kristallwachstums (siehe linkes Bild in Abbildung 2) zeigen Anzeichen einer orientierten Aggregation von Nanopartikeln zu inhomogenen Strukturen mit einer leicht fehlorientierten Silicalit-1-Kristallinität. Es ist möglich, dass amorphe Regionen dieser Kristalle in den TEM-Aufnahmen entweder nicht wahrnehmbar sind oder aber dass sie sich bei der Probenpräparation durch Dialyse auflösen.^[175] Die Beständigkeit dieser Kristallaggregate in Lösung lässt sich mithilfe von Ilers Theorie der Aggregatstabilität erklären.^[154] Außerdem erinnern das letztendliche Ausfüllen von Zwischenräumen zwischen kristallinen Domänen während der Wachstumsfrühstadien und die spätere Veränderung der Partikelmorphologie in gewöhnliche Tablettenformen an die Perfektionierung durch Kolthoff-Reifung.^[148] Ostwald-Reifung und Wachstum durch Addition von Monomeren werden vermutlich ebenfalls wichtig,^[167] vor allem angesichts der vergrößerten Kristalloberfläche, der aus der Bildung von Silicalit-1 resultierenden Abnahme des pH-Werts sowie der abnehmenden Nanopartikel-Konzentration. In Abbildung 2 (rechts) ist die Möglichkeit eines Zeolithwachstums durch orientierte Kristall-Kristall-Aggregation dargestellt.

Der oben diskutierte und in Abbildung 2 dargestellte Mechanismus des aggregativen Wachstums liefert eine Erklärung dafür, weshalb es normalerweise nicht gelingt, die gut ausgebildeten 5–10 nm großen Zeolith-MFI-Kristalle, die für eine großtechnische Herstellung von Membranen begehrt

sind, in brauchbarer Ausbeute zu erhalten. Statt dessen erhält man – sogar bei Gesamtkristallausbeuten von Prozentbruchteilen – schwach ausgebildete, 50 nm große Kristalle. Dementsprechend untersucht man zurzeit Methoden für die Massenproduktion kleiner Zeolith-Nanopartikel mit einheitlicher Größe und Form für die großtechnische Membranherstellung. Wir werden darauf bei der Diskussion der Perspektiven im Schlussabschnitt dieses Aufsatzes noch eingehen.

4. Orientierte MFI-Membranen: Stand der Technik

Bei der Herstellung von MFI-Membranen verfolgt man einen hierarchischen Ansatz (Abbildung 1 in Abschnitt 2), der aus dem Design kleiner Zeolith-Partikel und dem Animpfen eines porösen Trägers mit diesen Partikeln besteht. Durch Sekundär- und/oder Tertiärwachstum werden diese Kristall-Monoschichten in einen durchgängigen Film umgewandelt. Diese Technik ist dem Vorgang der Kachelung analog. Man scheidet Zeolith-Impfkristalle in einer Monoschicht auf dem Träger ab, als wären es einzelne Kacheln auf einer Oberfläche. Der Sinn des Sekundär- und/oder Tertiärwachstums besteht dann darin, die zwischen den einzelnen Kacheln vorhandenen Lücken zu schließen. Auf diese Weise gefertigte Membranen sind der modernste Stand der Technik im Labormaßstab, sowohl was die Kontrolle der Mikrostruktur als auch die Trennleistung betrifft.

4.1. Hierarchische Steuerung der Film-Mikrostruktur

Für den Entwurf orientierter Zeolithfilme hat man eine Kombination aus Mikrostrukturdesign, Techniken des Oberflächenimpfens und des Kristallwachstums in Gegenwart maßgeschneiderter Kristallformmodifikatoren entwickelt.

4.1.1. Vorbereitung der Kacheln

Die mehrdimensionale Poren topologie von MFI (Abbildung 1 in Abschnitt 2) bietet vielfältige Möglichkeiten für die Herstellung von Filmen mit unterschiedlichen Porenorientierungen durch Kristall-Design. Das Schema in Abbildung 3 illustriert die für die Manipulation und Kontrolle der Mikrostruktur erforderlichen Prozessschritte. Eine Steuerung der Größe, Form, Morphologie und Mikrostruktur der Zeolithkristalle erreicht man durch Variieren der Synthesebedingungen (d.h. Zusammensetzung, Temperatur, Zeit) sowie die geeignete Wahl organischer Kationen, die allgemein als strukturdirezierende Agentien (SDAs) bezeichnet werden. Für die MFI-Synthese verwendet man gewöhnlich das SDA Tetrapropylammonium (TPA). Das Hydrothermalwachstum in Gegenwart von TPA (Abbildung 3, erster Pfeil) führt zu einer schrittweisen Morphologieänderung der MFI-Kristalle von einer Kugelform (Abbildung 3, links) zur typischen Sargform (Abbildung 3, Mitte).

In Abbildung 3 ist angedeutet, wie sich Methoden des Kristall-Engineerings zur wirkungsvollen Manipulation der Porenorientierung nutzen lassen. Hierzu verwendet man SDAs, die einerseits als Template für den gleichen Strukturtyp (MFI) fungieren, andererseits aber als Modifikatoren zur Bildung unterschiedlicher Kristallformen führen. So weist der

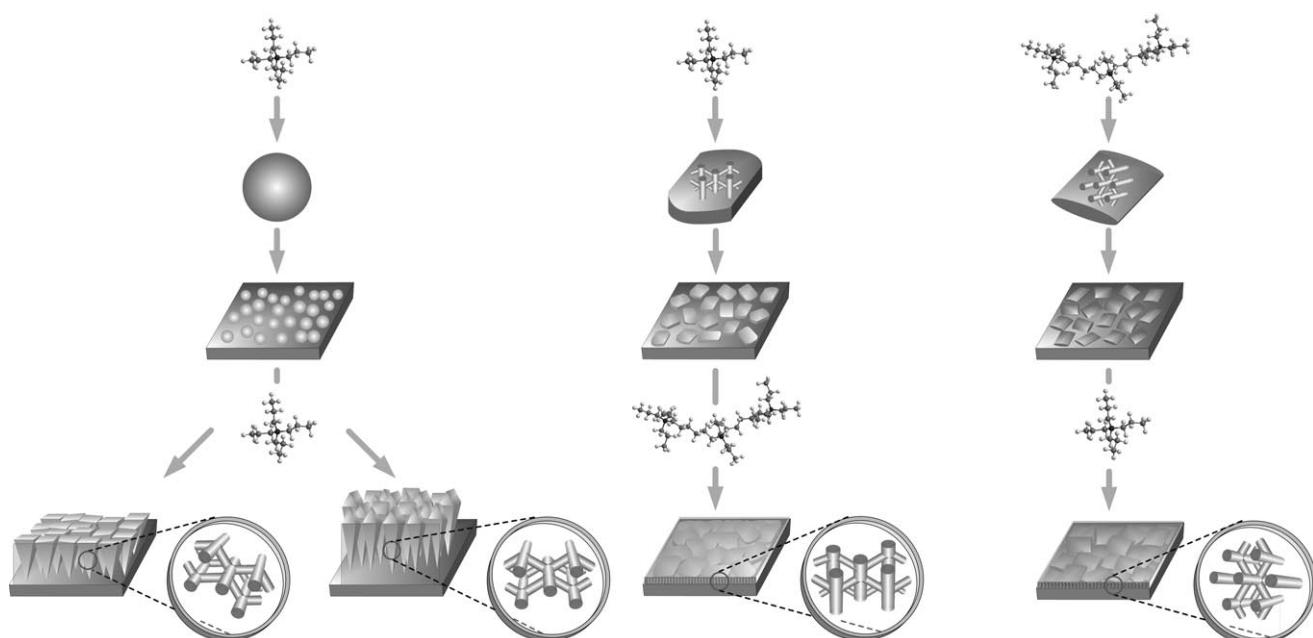


Abbildung 3. Szenarien der Mikrostrukturkontrolle durch Kristallform-Design, Abscheidung und Wachstum mit Kristallformmodifikatoren wie Tetrapropylammoniumhydroxid (Monomer-TPA: TPA) (z. B. oben links) und Bis-1,6-(tripropylammonium)hexamethylendihydroxid (Dimer-TPA: dC6) oder Bis-*N,N*-(tripropylammoniumhexamethylen)di-*N,N*-propylammoniumtrihydroxid (Trimer-TPA: tC6) (z. B. oben rechts). In Gegenwart des strukturdirezierenden Agens dC5 ($(C_3H_7)_3N^+(CH_2)_5N^+(C_3H_7)_3$) werden plättchenförmige Partikel (nicht gezeigt) erhalten.

in Abbildung 3 rechts abgebildete Kristall in Richtung seiner kurzen Seite Zickzack-Kanäle auf, der mittlere Kristall hat entlang seiner kurzen Seite gerade Kanäle mit (um Angström-Bruchteile) unterschiedlicher Größe, während schließlich der linke Kristall gleichachsig ist.

In einer früheren Studie^[196] wurde die Morphologieänderung von MFI-Kristallen bei der Verwendung von $(C_3H_7)_3N^+(CH_2)_6N^+(C_3H_7)_3$ -Ionen (der Einfachheit halber im Folgenden DimerC6-TPA bzw. dC6) als SDAs damit erklärt, dass die Passform dieses SDA in den geraden Kanälen von MFI (entlang der *b*-Achse) besser ist als in den sinusförmigen Kanälen (entlang der *a*-Achse). Basierend auf diesem Befund haben wir den Einfluss diquartärer und triquartärer Kationen auf die Kristallmorphologie systematisch untersucht. Als SDAs für die Synthese von Silicalit-1 wurden dabei die diquartären Ammoniumkationen $(C_3H_7)_3N^+(CH_2)_nN^+(C_3H_7)_3$ mit $n = 5, 6, 7$ (abgekürzt dC5, dC6, dC7) sowie TrimerC6-TPA-Kationen^[197] (als tC6 bezeichnet) eingesetzt.

Die mit HRTEM beobachteten vorherrschenden Kristallabschlüsse (vollständige Pentasilketten und unvollständige 6MRs) und Stufenhöhen waren zumindest bei den in Gegenwart von TPA und tC6 erhaltenen Kristalle ähnlich.^[198] Der einzige wesentliche Unterschied war, dass die erste Art (001)-Flächen aufwies, die zweite nicht. Das wirklich Be merkenswerte aber war, insbesondere im Hinblick auf das Design orientierter MFI-Filme, dass die MFI-Morphologie durch Einsatz der unterschiedlichen SDAs auf molekularer Ebene manipuliert und gesteuert werden konnte. Die Morphologie reicht von sehr dünnen Plättchen, die entlang der *b*-Achse sehr dünn sind (dC5) bis zu solchen, die entlang der *a*-Achse sehr dünn sind (tC6).^[198, 199] Kristalle mit einer geringen Ausdehnung in Richtung der *c*-Achse konnten noch nicht erzeugt werden und stellen für das Kristall-Engineering von MFI auch weiterhin eine Herausforderung dar.

4.1.2. Kachelung einer Oberfläche

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Kristalle können auf einem porösen Träger abgeschieden werden, so wie es in Abbildung 3 durch die zweiten Pfeile von oben dargestellt wird. Dieser Prozess ist der Kachelung einer Oberfläche analog, insbesondere wenn die Partikel plättchenförmig und ihre flachen Seiten parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind (statt der Stirnseiten). Daraus folgt, dass die beiden im mittleren und rechten Teil von Abbildung 3 gezeigten Kristallmorphologien zur Ausbildung von Kanälen mit Zickzackform bzw. gerader Form führen, die im rechten Winkel zum Träger orientiert sind. Die links gezeigten, gleichachsigen Kristalle werden bei der Abscheidung statistisch orientiert.

Bei modernen Silicalit-1-Membranen verwendet man zuerst die von Brinker und Mitarbeitern entwickelte Sol-Gel-Technik, um eine Schicht aus mesoporösem Silica (Porengröße 2 nm)^[200] auf einem porösen Träger (Aluminiumoxid, Edelstahl usw.)^[114] aufzubringen. Diese mesoporöse Silica-Schicht bietet eine ebenmäßige, für die Ablagerung der Kacheln funktionalisierbare Oberfläche. Einzelheiten des Abscheidungsprozesses wurden in Lit. [95, 201, 202] beschrieben. Wir erwähnen hier nur das mögliche Abscheiden eines Impfkristalls durch kovalente Befestigung am Trägermaterial

mithilfe der von Yoon und Mitarbeitern entwickelten Kupp lungsreaktionen.^[203] Neueste Entwicklungen ermöglichen eine solche Abscheidung innerhalb von Minuten bei Um gebungsbedingungen sowohl aus Lösungen als auch aus trockenen Pulvern (eine Übersicht dazu enthält Lit. [204, 205]). Weitere Abscheidungstechniken wie die Langmuir-Blodgett-Abscheidung^[206, 207] und der von Konvektion und Verdampfung angetriebene Aufbau an der Kontaktlinie werden ebenfalls erforscht.^[208] Allerdings lässt sich die erste dieser beiden Techniken nicht leicht aufskalieren, und beide haben den Nachteil, dass die kontinuierliche Abscheidung von Monoschichten nicht steuerbar ist.

4.1.3. Erhaltung der Mikrostrukturorientierung beim Verwachsen kontinuierlicher Filme

Das Wachstum kontinuierlicher Filme (jeweils dritter Pfeil in Abbildung 3) umfasst das Verwachsen von Kristallen oder das Auffüllen von Zwischenräumen zwischen abgeschiedenen Partikeln. Der Schlüssel zu einem erfolgreichen Sekundärwachstum ist die Anregung eines Wachstums der Zeolith-Kacheln in der Ebene (parallel zum Träger), das die Lücken schließt und einen durchgängigen Film entstehen lässt. Dagegen sollen das Wachstum aus der Ebene heraus sowie die Keimbildung fehlorientierter Körner unterdrückt werden. Allerdings erweist sich dies als schwierig; so kommt es bei der hydrothermalen Behandlung von *b*-orientierten Impfschichten in Gegenwart von TPA^[95] zu einer Selektion gemäß dem Wachstumsmodell von van der Drift (d.h. zur Dominanz der mit dem schnellsten Wachstum assoziierten Richtung). Damit entstehen *a*-orientierte Zwillinge und schließlich *c*-orientierte Filme.^[11, 209, 210] In diesem Fall wurde der Verlust der ursprünglichen Impfkristallorientierung dem langsamen Verbrauch an „Nährstoff“ bei gleichzeitigem trügem Wachstum entlang der *b*-Achse zugeschrieben.

Wir haben festgestellt, dass die oben definierten, unver einbar scheinenden Voraussetzungen für die Beibehaltung der Impfkristallorientierung solche Bedingungen des Sekun därwachstums erfordern, bei denen die Wachstums geschwindigkeiten innerhalb der Ebene und aus der Ebene heraus etwa gleich groß sind.^[95] Man kann das durch einen geeigneten SDA/Formmodifikator erreichen, der durchaus ein anderer sein kann als für das ursprüngliche Kristall wachstum. Auf diese Weise wird ein durchgängiger und ori entierter Film gewonnen. Der im Mittelteil von Abbildung 3 gezeigte Film weist gerade, senkrecht zum Substrat ausgerichtete Poren auf. Dagegen liegen im rechten Schema Zickzack-Poren senkrecht zum Substrat vor. Man kann aus Impfkristallen mit einer zufälligen Ausrichtung auch Filme mit *c*- und *h0h*-Orientierung (Abbildung 3, links) herstellen, indem man das schnellere Wachstum entlang dieser Richtung nutzt.^[11]

4.2. Trennleistung dünner ZSM-5-Filme

Vergleicht man die Trenneigenschaften silicatischer MFI Membranen unterschiedlicher Mikrostruktur, so wird deut lich, dass die Trennleistung stark von der Vorzugsorientierung

abhängt^[95,114,211] und nicht, wie für Polymerfilme typisch, einfach dem Kompromiss zwischen Fluss und Trennung entspricht.^[212] Diese für Zeolithfilme charakteristische Abhängigkeit lässt sich sowohl auf Unterschiede in der Orientierung der intrakristallinen Poren als auch, wie Studien mit konfokaler Laserrastermikroskopie (LSCM) belegen,^[213,214] auf Unterschiede der interkristallinen Pfade (Korngrenzenstruktur) zurückführen.

Abbildung 4 zeigt repräsentative LSCM-Bilder von *c*-orientierten^[214] und *b*-orientierten Silicalit-1-Membranen^[215] sowie die entsprechenden SEM-Bilder der

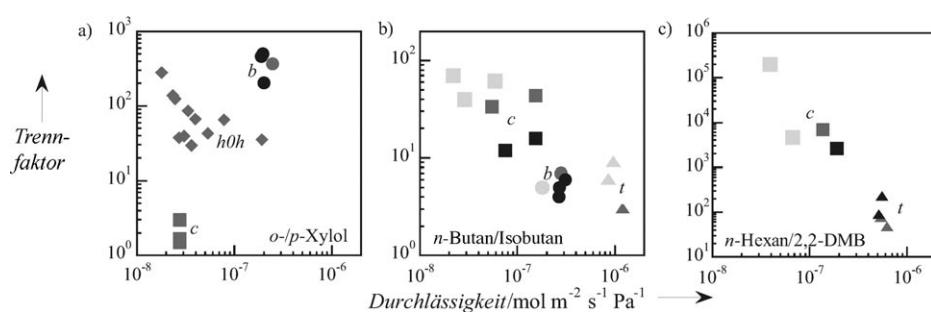


Abbildung 5. Trennleistung von *c*- (■)^[114,211,222,223] *b*- (●)^[95,201] und *h0h*-orientierten (◆)^[114] sowie dünnen (500 nm) zufällig orientierten Silicalit-1-Membranen (▲, t)^[125,224] für die Trennung der angegebenen Komponenten bei Raumtemperatur bis 400°C (hellgrau: RT–100°C, grau: 100–200°C, schwarz: 200–400°C). 2,2-DMB: 2,2-Dimethylbutan.

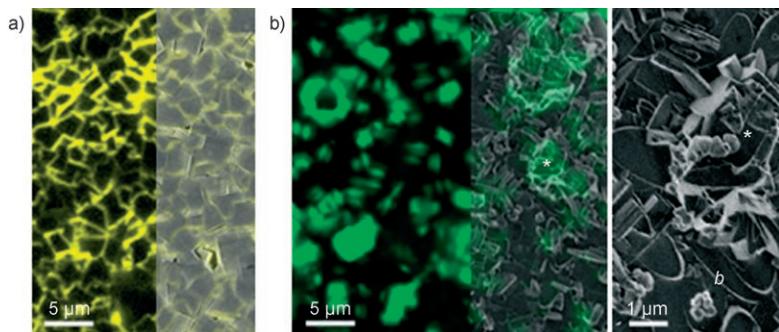


Abbildung 4. LSCM-Aufnahmen von a) *c*-orientierten^[214] und b) *b*-orientierten MFI-Filmen. Die jeweils rechten Teile von (a) und (b) zeigen Überlagerungen eines halb-transparenten SEM-Bildes der Membranoberfläche mit den fluoreszierenden polykristallinen Merkmalen. Der ganz rechte gezeigte Ausschnitt von (b) ist ein SEM-Bild bei stärkerer Vergrößerung, das die mit den fluoreszierenden Merkmalen assoziierten Kristalldefekte (*) sowie die gut verwachsenen *b*-orientierten Kristalle (mit „*b*“ gekennzeichnet) erkennen lässt.

Membranoberfläche. Für Silicalit-1^[214] und andere Filme^[216] haben LSCM-Studien eine quantitative Analyse der Polykristallinität ermöglicht. Die Korngrenzen in *c*-orientierten Filmen waren für solche Farbstoffe zugänglich, die größer als die Zeolithporen sind. Dies deutet darauf hin, dass letztere möglicherweise nicht selektiv sind. Es fällt auf, dass polykristalline Charakteristika bei *b*-orientierten Filmen weniger ausgeprägt sind. Kombinierte SEM-LSCM-Untersuchungen zeigen, dass diese Merkmale mit Korngrenzen zwischen scheinbar *h0h*- oder *c*-orientierten Kristalldefekten zusammenhängen. Das Fehlen einer Fluoreszenz von der Peripherie *b*-orientierter Kristalle (wie bei *c*-orientierten Membranen)^[213,214] deutet auf eine ausgeprägte Verwachsung dieser Kristalle hin.

Diese Resultate unterstreichen, wie schwierig es ist, die Trennleistung polykristalliner Filme vorherzusagen und zu steuern. Aus den in Abbildung 5 gezeigten Daten folgt, dass es keine Mikrostruktur gibt, die für alle Trennaufgaben generell überlegen wäre. Stattdessen findet man, dass stets eine bestimmte Mikrostruktur für eine bestimmte Trennanwendung besser geeignet ist als die anderen. So wird aus den Daten von Abbildung 5 ersichtlich, dass *b*-orientierte Filme die beste Trennleistung für Xylole Isomere haben, während *c*-orientierte Filme kaum eine Selektivität für Xybole aufweisen.

Den großen Leistungsunterschied in dieser schwierigen (d.h. eine Auflösung im Angström-Bereich erfordern) Trennung erklärte man mit der stark unterschiedlichen Polykristallinität der beiden Filme sowie mit der Annahme, dass die nicht-zeolithischen Kanäle nicht selektiv sind.

Anders ist die Situation bei der Trennung linearer von verzweigten Kohlenwasserstoffen (Abbildung 5b und c). Hier sind *c*-orientierte Filme solchen mit *b*-Orientierung überlegen. Diese Trendumkehr war angesichts der oben beschriebenen LSCM-Untersuchungen nicht zu erwarten und lässt darauf schließen, dass bei diesen Systemen ein komplexerer Trennmechanismus beteiligt sein muss (z.B. selektive Korngrenzen). Man versucht, die Wirkung des nicht-zeolithischen Transports anhand von Simulationen zu verstehen,^[217,218] und die neuesten Ergebnisse^[219] weisen auf wichtige Effekte durch stark adsorbierende Komponenten hin.

Die Selektivität der Silicalit-1-Membranen (Abbildung 5) ist in allen Fällen ermutigend. Eine Verbesserung und Nutzung dieser sowie anderer Zeolithfilme in Membranreaktoren erscheint möglich. Ziele sind verbesserte Selektivitäten und Ausbeuten (insbesondere angesichts von Gleichgewichtslimitierungen) sowie die Vereinfachung des apparativen Aufwands und die Verringerung des mit herkömmlichen Prozessen verbundenen Energieaufwands. Außerdem bieten Zeolithfilme als selektiv wirkende Ummantelung von Katalysatorpellets eine interessante Möglichkeiten, die Selektivität von Reaktionen zu erhöhen (siehe Lit. [221] für eine kurze Übersicht zu dieser Technologie).^[220]

4.3. Sonstige Anwendungen dünner ZSM-5-Filme

Neben Trennungen von Molekülgemischen sind die fein abgestimmten und orientierten Poren der MFI-Filme noch für weitere Anwendungen auf den Gebieten der Dielektrika und Sensorik von Interesse. Durch ihre geordnete und offene Porenstruktur sind sie ein interessanter Ersatz für die gegenwärtig in der Halbleiterindustrie verwendeten Silica-Iso-

latoren mit ultraniedrigem k -Wert.^[25] Aus der geringen mechanischen Stabilität von MFI-Filmen resultieren allerdings auch einige Nachteile,^[25] die einer schnellen industriellen Nutzung bisher im Wege standen. Künftige Fortschritte in der Dünnfilmtechnologie könnten einer industriellen Nutzung jedoch zum Durchbruch verhelfen.

Molekulare Sensoren sind seit einigen Jahren ein Schwerpunkt der Materialforschung. Die selektiven Poren sowie die mögliche Umwandlung aus der rein silicatischen in kationische Formen machen MFI zu einem attraktiven Kandidaten für die hochauflösende molekulare Sensorik. In verschiedenen Funktionseinheiten der Sensortechnologie verwendet man neben der MFI-Struktur^[225] auch LTA^[225–227] und Faujasit,^[21] um Moleküle von Alkanen bis zu Alkoholen und Wasser zu detektieren.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Das verbesserte Verständnis des MFI-Wachstums,^[175] die Fähigkeit zur gezielten Beeinflussung von Morphologie und Mikrostruktur der MFI-Partikel^[221] sowie die etablierten hierarchischen Techniken für das Design und die Synthese dünner Filme ermöglichen neue Entwicklungen in der Membran-, Zeolith- und Materialforschung. Insbesondere steht zu erwarten, dass die Entwicklung von zuverlässigen Herstellungsverfahren zur Produktion von Membranen mit tausenden Quadratmetern Oberfläche eine industrielle Nutzung von Zeolithfilmen näherbringt.

Laborversuche an Zeolithmembranen haben die guten Selektivitäts- und Trenneigenschaften bestätigt. Um ihr Potenzial jedoch für großtechnische Anwendungen nutzbar zu machen, muss eine hohe Selektivität mit einem hohen Fluss kombiniert werden, weil für einen gegebenen Trennfaktor die erforderliche Membranfläche umgekehrt proportional zum Fluss ist. Allerdings werden Versuche zur Verkleinerung der Filmdicke durch vorhandene Defekte erschwert (siehe die mit t (thin) gekennzeichneten Punkte in Abbildung 5). Letztere sind eine Folge der großen verfügbaren Impfkristalle und der benötigten Filmdicke, die etwa der zehnfachen Größe eines Impfkristalles entsprechen muss, um die typischen Lücken innerhalb der Impfschichten füllen können.

Membranherstellungsverfahren, mit denen eine Verminderung der Filmdicke bei gleichzeitiger Unterdrückung parasitärer Defekte erreicht wird, sind deshalb eine wichtige Aufgabe für die zukünftige Forschung. Dies wäre gleichbedeutend mit der möglichen Herstellung einheitlicher, facettierter Partikel mit kontrollierter Mikrostruktur – ein Ziel, das mit den neuen Erkenntnissen zu den Mechanismen der Keimbildung, des Wachstums und der Alterung von MFI näher rückt. Eine Technik wie die Synthese in mesoporöser Matrix (confined space synthesis)^[228–230] könnte eine Methode für die Massenproduktion facettierter MFI-Nanopartikel sein.

Gezielt herstellbare Kristalle bieten großartige Möglichkeiten nicht nur für die Entwicklung dünnster kontinuierlicher anorganischer Filme mit neuartigen molekularen Verknüpfungen für den Aufbau von Monoschichten, sondern auch für den Einbau in skalierbare Nanokomposite (d.h.

dC5-dirigierte plättchenförmige MFI-Partikel statt großer nichtorientierter Partikel). Weiterhin gibt es neue Möglichkeiten für die gesteuerte Anordnung und das Wachstum von komplexen Materialien und Funktionsmaterialien für molekulare Sensoren, mechanisch stabile Dielektrika und neuartige Reaktionsdiffusionssysteme.^[231–234]

Unsere Forschungen zu Zeolithmembranen werden durch die National Science Foundation (CTS-0522518) und das Department of Energy unterstützt. Teile der vorliegenden Arbeit wurden außerdem durch das MRSEC-Programm der NSF unter der Nummer DMR-0212302 gefördert. M.A.S. dankt für ein Stipendium des University of Minnesota Supercomputing Institute for Digital Simulation and Advanced Computation Research. Wir danken außerdem Professor D. G. Vlachos für den Zugang zu noch unveröffentlichten Daten sowie J. Choi und J. A. Lee für den Entwurf der hier verwendeten Graphiken.

Eingegangen am 5. Dezember 2006

Online veröffentlicht am 13. August 2007

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Southampton

- [1] M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813.
- [2] T. Bein, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1636.
- [3] H. Suzuki, US Patent 4699892, **1987**.
- [4] T. Sano, Y. Kiyozumi, M. Kawamura, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, W. Inaoka, Y. Toida, M. Watanabe, K. Toyoda, *Zeolites* **1991**, *11*, 842.
- [5] E. R. Geus, H. V. Bekkum, W. J. W. Bakker, J. A. Moulijn, *Microporous Mater.* **1993**, *1*, 131.
- [6] J. C. Jansen, D. Kashchiev, A. Erdem-Senatalar in *Advanced Zeolite Science and Applications* (Hrsg.: J. C. Jansen), Elsevier, Amsterdam, **1994**, S. 215.
- [7] C. S. Bai, M. D. Jia, J. L. Falconer, R. D. Noble, *J. Membr. Sci.* **1995**, *105*, 79.
- [8] Y. S. Yan, M. E. Davis, G. R. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1652.
- [9] Z. Vroon, K. Keizer, A. J. Burggraaf, H. Verweij, *J. Membr. Sci.* **1998**, *144*, 65.
- [10] L. C. Boudreau, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1705.
- [11] A. Gouzinis, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2497.
- [12] M. Tsapatsis, G. Xomeritakis, H. W. Hillhouse, S. Nair, V. Nikolakis, G. Bonilla, Z. P. Lai, *CATTECH* **2000**, *3*, 148.
- [13] X. H. Gu, J. H. Dong, T. M. Nenoff, D. E. Ozokwu, *J. Membr. Sci.* **2006**, *280*, 624.
- [14] S. Aguado, J. Coronas, J. Santamaría, *Chem. Eng. Res. Des.* **2005**, *83*, 295.
- [15] M. P. Bernal, J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaría, *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 1557.
- [16] J. Coronas, J. Santamaría, *Catal. Today* **1999**, *51*, 377.
- [17] J. Coronas, J. Santamaría, *Top. Catal.* **2004**, *29*, 29.
- [18] M. A. Salomon, J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaría, *Appl. Catal. A* **2000**, *200*, 201.
- [19] L. Gora, J. C. Jansen, *J. Catal.* **2005**, *230*, 269.
- [20] E. E. McLeary, J. C. Jansen, F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 198.
- [21] I. G. Giannakopoulos, D. Kouzoudis, C. A. Grimes, V. Nikolakis, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1165.
- [22] M. Demertzis, N. P. Evmiridis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1986**, *82*, 3647.
- [23] Z. B. Wang, A. P. Mitra, H. T. Wang, L. M. Huang, Y. H. Yan, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1463.

- [24] Z. B. Wang, H. T. Wang, A. Mitra, L. M. Huang, Y. S. Yan, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 746.
- [25] Z. J. Li, M. C. Johnson, M. W. Sun, E. T. Ryan, D. J. Earl, W. Maichen, J. I. Martin, S. Li, C. M. Lew, J. Wang, M. W. Deem, M. E. Davis, Y. S. Yan, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6329.
- [26] G. Calzaferri, M. Pauchard, H. Maas, S. Huber, A. Khatyr, T. Schaafsma, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1.
- [27] C. E. Marshall, W. E. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1911.
- [28] C. E. Marshall, *J. Phys. Chem.* **1939**, *43*, 1155.
- [29] C. E. Marshall, L. O. Eime, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1302.
- [30] M. R. J. Wyllie, H. W. Patnode, *J. Phys. Chem.* **1950**, *54*, 204.
- [31] R. M. Barrer, S. D. James, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 417.
- [32] W. L. Robb, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1968**, *146*, 119.
- [33] H. J. C. Te Hennepe, D. Bargeman, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.* **1987**, *35*, 39.
- [34] H. J. C. Te Hennepe, W. B. F. Boswerger, D. Bargeman, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.* **1994**, *89*, 185.
- [35] M. D. Jia, K. V. Peinemann, R. D. Behling, *J. Membr. Sci.* **1991**, *57*, 289.
- [36] S. A. Netke, S. B. Sawant, J. B. Joshi, V. G. Pangarkar, *J. Membr. Sci.* **1995**, *107*, 23.
- [37] I. F. J. Vankelecom, E. Merckx, M. Luts, J. B. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13187.
- [38] C. Dotremont, B. Brabants, K. Geeroms, J. Mewis, C. Vandecasteele, *J. Membr. Sci.* **1995**, *104*, 109.
- [39] Z. Gao, Y. Yue, W. Li, *Zeolites* **1996**, *16*, 70.
- [40] G. Langhendries, G. V. Baron, *J. Membr. Sci.* **1998**, *141*, 265.
- [41] A. Ito, H. Sasaki, M. Yonekura, *Sekiyu Gakkaishi* **1998**, *41*, 216.
- [42] S. B. Tantekin-Ersolmaz, C. Atalay-Oral, M. Tatler, A. Erdem-Enatalar, B. Schoeman, J. Sterte, *J. Membr. Sci.* **2000**, *175*, 285.
- [43] W. J. Koros, R. Mahajan, *J. Membr. Sci.* **2001**, *181*, 141.
- [44] W. J. Koros, G. K. Fleming, *J. Membr. Sci.* **1993**, *83*, 1.
- [45] C. M. Zimmerman, A. Singh, W. J. Koros, *J. Membr. Sci.* **1997**, *137*, 145.
- [46] R. Mahajan, W. J. Koros, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 2692.
- [47] R. Mahajan, D. Q. Vu, W. J. Koros, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **2002**, *33*, 77.
- [48] T. T. Moore, T. Vo, R. Mahajan, S. Kulkarni, D. Hasse, W. J. Koros, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 1574.
- [49] T. T. Moore, R. Mahajan, D. Q. Vu, W. J. Koros, *AIChE J.* **2004**, *50*, 311.
- [50] T. Bein, K. Brown, G. C. Frye, C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7640.
- [51] E. L. Cussler, *J. Membr. Sci.* **1990**, *52*, 275.
- [52] S. J. Miller, K. Alexander, D. Q. Vu, US Patent 7,138,006, **2006**.
- [53] H. Kita, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka, K. I. Okamoto, *J. Mater. Sci. Lett.* **1995**, *14*, 206.
- [54] M. Kondo, M. Komori, H. Kita, K. Okamoto, *J. Membr. Sci.* **1997**, *133*, 133.
- [55] K. Okamoto, H. Kita, K. Horii, K. Tanaka, M. Kondo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 163.
- [56] D. Shah, K. Kissick, A. Ghorpade, R. Hannah, D. Bhattacharyya, *J. Membr. Sci.* **2000**, *179*, 185.
- [57] K. Aoki, K. Kusakabe, S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 2245.
- [58] X. C. Xu, W. S. Wang, J. Liu, X. B. Chen, L. W. Lin, N. Stroh, H. Brunner, *Chem. Commun.* **2000**, 603.
- [59] I. Kumakiri, T. Yamaguchi, S. Nakao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 4682.
- [60] T. Çetin, M. Tather, A. Erdem-Senatalar, U. Demirler, M. Urgen, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *47*, 1.
- [61] S. Yamazaki, K. Tsutsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *37*, 67.
- [62] L. C. Boudreau, J. A. Kuck, M. Tsapatsis, *J. Membr. Sci.* **1999**, *152*, 41.
- [63] C. M. Braunbarth, L. C. Boudreau, M. Tsapatsis, *J. Membr. Sci.* **2000**, *174*, 31.
- [64] K. Kusakabe, T. Kuroda, A. Murata, S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 649.
- [65] K. Kusakabe, T. Kuroda, K. Uchino, Y. Hasegawa, S. Morooka, *AIChE J.* **1999**, *45*, 1220.
- [66] H. Kita, T. Inoue, H. Asamura, K. Tanaka, K. Okamoto, *Chem. Commun.* **1997**, *45*.
- [67] M. Lassinantti, J. Hedlund, J. Sterte, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *38*, 25.
- [68] V. Nikolakis, G. Xomeritakis, A. Abibi, M. Dickson, M. Tsapatsis, D. G. Vlachos, *J. Membr. Sci.* **2001**, *184*, 209.
- [69] M. A. Salomón, J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaría, *Chem. Commun.* **1998**, *125*.
- [70] Y. Kim, P. K. Dutta, *Res. Chem. Intermed.* **2004**, *30*, 147.
- [71] Y. Lee, P. K. Dutta, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11898.
- [72] E. Piera, M. A. Salomon, J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaría, *J. Membr. Sci.* **1998**, *149*, 99.
- [73] X. Lin, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Chem. Commun.* **2000**, 957.
- [74] A. Tavolaro, A. Julbe, C. Guizard, A. Basile, L. Cot, E. Drioli, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1131.
- [75] N. Nishiyama, T. Matsufuji, K. Ueyama, M. Matsukata, *Microporous Mater.* **1997**, *12*, 293.
- [76] T. Matsufuji, S. Nakagawa, N. Nishiyama, M. Matsukata, K. Ueyama, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *38*, 43.
- [77] V. A. Tuan, S. G. Li, R. D. Noble, J. L. Falconer, *Chem. Commun.* **2001**, 583.
- [78] J. H. Dong, Y. S. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2404.
- [79] H. Lee, P. K. Dutta, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *38*, 151.
- [80] S. G. Li, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2601.
- [81] S. G. Li, J. G. Martinek, J. L. Falconer, R. D. Noble, T. Q. Gardner, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 3220.
- [82] S. G. Li, J. L. Falconer, R. D. Noble, *J. Membr. Sci.* **2004**, *241*, 121.
- [83] J. C. Poschusta, V. A. Tuan, E. A. Pape, R. D. Noble, J. L. Falconer, *AIChE J.* **2000**, *46*, 779.
- [84] J. C. Poschusta, V. A. Tuan, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 3924.
- [85] T. Tomita, K. Nakayama, H. Sakai, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *68*, 71.
- [86] Z. Y. Tang, N. A. Kotov, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 951.
- [87] L. X. Zhang, M. D. Jia, E. Z. Min, *Prog. Zeolite Microporous Mater. Proc. Int. Zeolite Conf. 11th 1996 Part A-C* **1997**, *105*, 2211.
- [88] J. C. Lin, M. Z. Yates, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4137.
- [89] B. Yilmaz, K. G. Shattuck, J. Warzywoda, A. Sacco, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 3135.
- [90] B. Yilmaz, K. G. Shattuck, J. Warzywoda, A. Sacco, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1107.
- [91] K. G. Shattuck, B. Yilmaz, J. Warzywoda, A. Sacco, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *88*, 56.
- [92] Z. Lin, J. Rocha, A. Navajas, C. Tellez, J. Q. Coronas, J. Santamaría, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *67*, 79.
- [93] G. Xomeritakis, S. Naik, C. M. Braunbarth, C. J. Cornelius, R. Pardey, C. J. Brinker, *J. Membr. Sci.* **2003**, *215*, 225.
- [94] J. Choi, S. Ghosh, F. Lai, M. Tsapatsis, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1154.
- [95] Z. P. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. G. Nery, K. Sujaoti, M. A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R. W. Thompson, M. Tsapatsis, D. G. Vlachos, *Science* **2003**, *300*, 456.
- [96] J. G. Tsikoyannis, W. O. Haag, *Zeolites* **1992**, *12*, 126.
- [97] M. D. Jia, K. V. Peinemann, R. D. Behling, *J. Membr. Sci.* **1993**, *82*, 15.
- [98] J. Petersen, K. V. Peinemann, *J. Mater. Sci. Lett.* **1996**, *15*, 1777.
- [99] K. Kusakabe, A. Murata, T. Kuroda, S. Morooka, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1997**, *30*, 72.

- [100] W. J. W. Bakker, F. Kapteijn, J. Poppe, J. A. Moulijn, *J. Membr. Sci.* **1996**, *117*, 57.
- [101] C. J. Gump, X. Lin, J. L. Falconer, R. D. Noble, *J. Membr. Sci.* **2000**, *173*, 35.
- [102] J. Coronas, R. D. Noble, J. L. Falconer, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 166.
- [103] J. Coronas, J. L. Falconer, R. D. Noble, *AICHE J.* **1997**, *43*, 1797.
- [104] L. T. Y. Au, W. Y. Mui, P. S. Lau, C. T. Ariso, K. L. Yeung, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *47*, 203.
- [105] Z. Vroon, K. Keizer, M. J. Gilde, H. Verweij, A. J. Burggraaf, *J. Membr. Sci.* **1996**, *113*, 293.
- [106] C. L. Flanders, V. A. Tuan, R. D. Noble, J. L. Falconer, *J. Membr. Sci.* **2000**, *176*, 43.
- [107] T. Matsufuji, N. Nishiyama, M. Matsukata, K. Uyama, *J. Membr. Sci.* **2000**, *178*, 25.
- [108] T. Matsufuji, K. Watanabe, N. Nishiyama, Y. Egashira, M. Matsukata, K. Ueyama, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 2434.
- [109] H. H. Funke, M. G. Kovalchick, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 1575.
- [110] W. Y. Dong, Y. C. Long, *Chem. Commun.* **2000**, 1067.
- [111] C. S. Tsay, A. S. T. Chiang, *AICHE J.* **2000**, *46*, 616.
- [112] M. C. Lovallo, A. Gouzinis, M. Tsapatsis, *AICHE J.* **1998**, *44*, 1903.
- [113] G. Xomeritakis, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 875.
- [114] G. Xomeritakis, Z. P. Lai, M. Tsapatsis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 544.
- [115] S. Nair, Z. P. Lai, V. Nikolakis, G. Xomeritakis, G. Bonilla, M. Tsapatsis, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *48*, 219.
- [116] C. J. Gump, V. A. Tuan, R. D. Noble, J. L. Falconer, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 565.
- [117] H. Sakai, T. Tomita, T. Takahashi, *Sep. Purif. Technol.* **2001**, *25*, 297.
- [118] J. Hedlund, M. Noack, P. Kolsch, D. Creaser, J. Caro, J. Sterte, *J. Membr. Sci.* **1999**, *159*, 263.
- [119] R. Lai, G. R. Gavalas, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *38*, 239.
- [120] M. Pan, Y. S. Lin, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *43*, 319.
- [121] T. Sano, Y. Hasegawa, Y. Kawakami, H. Yanagishita, *J. Membr. Sci.* **1995**, *107*, 193.
- [122] Q. Liu, R. D. Noble, J. L. Falconer, H. H. Funke, *J. Membr. Sci.* **1996**, *117*, 163.
- [123] J. F. Smetana, J. L. Falconer, R. D. Noble, *J. Membr. Sci.* **1996**, *114*, 127.
- [124] X. Lin, H. Kita, K. Okamoto, *Chem. Commun.* **2000**, 1889.
- [125] J. Hedlund, J. Sterte, M. Anthonis, A. J. Bons, B. Carstensen, N. Corcoran, D. Cox, H. Deckman, W. De Gijnst, P. P. de Moor, F. Lai, J. McHenry, W. Mortier, J. Reinoso, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *52*, 179.
- [126] G. Graph, *Purchasing Magazine* **2003** (19. Juni).
- [127] J. I. Kroschwitz in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, **1998**, S. 831.
- [128] A. H. Tullo, *Chem. Eng. News* **2001**, *79*(35), 28.
- [129] R. D. Chirico, W. V. Steele, *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*, 784.
- [130] T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, K. Haraya, *J. Membr. Sci.* **1994**, *95*, 221.
- [131] J. Motuzas, A. Julbe, R. D. Noble, A. van der Lee, Z. J. Beresnevicius, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *92*, 259.
- [132] J. Motuzas, A. Julbe, R. D. Noble, C. Guizard, Z. J. Beresnevicius, D. Cot, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *80*, 73.
- [133] E. E. McLeary, E. J. W. Buijsse, L. Gora, J. C. Jansen, T. Maschmeyer, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2005**, *363*, 989.
- [134] E. Piera, C. Tellez, J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaria, *Catal. Today* **2001**, *67*, 127.
- [135] S. Mintova, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *50*, 159.
- [136] S. Mintova, B. Schoeman, V. Valtchev, J. Sterte, S. Y. Mo, T. Bein, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 585.
- [137] J. H. L. Watson, R. R. Cardell, W. Heller, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 1757.
- [138] J. H. L. Watson, W. Heller, W. Wojtowicz, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 997.
- [139] W. Heller, W. Wojtowicz, J. H. L. Watson, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 998.
- [140] P. S. Santos, A. Vallejo-Freire, H. L. S. Santos, *Kolloid-Z.* **1953**, *133*, 101.
- [141] K. Takahashi, H. Yamamoto, A. Onoda, M. Doi, T. Inaba, M. Chiba, A. Kobayashi, T. Taguchi, T. Okamura, N. Ueyama, *Chem. Commun.* **2004**, 996.
- [142] K. Oaki, H. Imai, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6571.
- [143] H. Cölfen, S. Mann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2452; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2350.
- [144] H. Cölfen, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5576.
- [145] V. Kohlschütter, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 1181.
- [146] I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, *J. Phys. Chem.* **1933**, *37*, 723.
- [147] I. M. Kolthoff, C. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 1264.
- [148] I. M. Kolthoff, *Science* **1936**, *84*, 376.
- [149] I. M. Kolthoff, *Int. Congr. Anal. Chem.* **1952**, *77*, 1000.
- [150] B. van't Riet, I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1045.
- [151] C. V. Cole, M. L. Jackson, *J. Phys. Colloid Chem.* **1950**, *54*, 128.
- [152] N. Uyeda, *J. Electron Microsc.* **1961**, *10*, 170.
- [153] Y.-S. Chiang, J. Turkevich, *J. Colloid Sci.* **1963**, *18*, 772.
- [154] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, **1979**.
- [155] R. Mackenzie, R. Meldau, *Mineral. Mag.* **1959**, *32*, 153.
- [156] S. Weiner, I. Sagi, L. Addadi, *Science* **2005**, *309*, 1027.
- [157] R. Dillaman, S. Hequembourg, M. Gay, *J. Morphol.* **2005**, *263*, 356.
- [158] A. Meibom, *Geophys. Res. Lett.* **2004**, *31*, L23306.
- [159] H. A. Lowenstam, *Geol. Soc. Am. Bull.* **1962**, *73*, 435.
- [160] H. A. Lowenstam, S. Weiner, *Science* **1985**, *227*, 51.
- [161] K. M. Towe, H. A. Lowenstam, *J. Ultrastruct. Res.* **1967**, *17*, 1.
- [162] L. Addadi, S. Raz, S. Weiner, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 959.
- [163] R. A. Buyanov, O. P. Krivoruchko, I. A. Ryzhak, *Kinet. Catal.* **1972**, *13*, 470.
- [164] R. A. Buyanov, O. P. Krivoruchko, *Kinet. Catal.* **1976**, *17*, 765.
- [165] D. J. Burleson, R. L. Penn, *Langmuir* **2006**, *22*, 402.
- [166] B. J. Schoeman, O. Regev, *Zeolites* **1996**, *17*, 447.
- [167] B. J. Schoeman, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *22*, 9.
- [168] D. D. Kragten, J. M. Fedeyko, K. R. Sawant, J. D. Rimer, D. G. Vlachos, R. F. Lobo, M. Tsapatsis, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10006.
- [169] S. Y. Yang, A. Navrotsky, D. J. Wesolowski, J. A. Pople, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 210.
- [170] J. M. Fedeyko, J. D. Rimer, R. F. Lobo, D. G. Vlachos, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12271.
- [171] J. M. Fedeyko, D. G. Vlachos, R. F. Lobo, *Langmuir* **2005**, *21*, 5197.
- [172] V. Nikolakis, E. Kokkoli, M. Tirrell, M. Tsapatsis, D. G. Vlachos, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 845.
- [173] S. Mintova, N. H. Olson, V. Valtchev, T. Bein, *Science* **1999**, *283*, 958.
- [174] S. Mintova, N. H. Olson, T. Bein, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3201.
- [175] T. M. Davis, T. O. Drews, H. Ramanan, C. He, J. S. Dong, H. Schnablegger, M. A. Katsoulakis, E. Kokkoli, A. V. McCormick, R. L. Penn, M. Tsapatsis, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 400.
- [176] C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 11021.
- [177] H. Ramanan, E. Kokkoli, M. Tsapatsis, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4658; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4558.

- [178] C. E. A. Kirschhock, D. Liang, A. Aerts, C. A. Aerts, S. P. B. Kremer, P. A. Jacobs, G. V. Tendeloo, J. A. Martens, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4662; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4562.
- [179] C. T. G. Knight, S. D. Kinrade, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3329.
- [180] C. T. G. Knight, J. P. Wang, S. D. Kinrade, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3099.
- [181] Y. Cheng, Y. S. Wang, Y. H. Zheng, Y. Qin, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11548.
- [182] W. H. Dokter, T. P. M. Beelen, H. F. Vangarderen, C. P. J. Rummens, R. A. Vansanten, J. D. F. Ramsay, *Colloids Surf. A* **1994**, *85*, 89.
- [183] M. Tsapatsis, M. Lovallo, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1996**, *5*, 381.
- [184] W. H. Dokter, H. F. Vangarderen, T. P. M. Beelen, R. A. Vansanten, W. Bras, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 73.
- [185] T. A. M. Twomey, M. Mackay, H. P. C. E. Kuipers, R. W. Thompson, *Zeolites* **1994**, *14*, 162.
- [186] R. W. Corkery, B. W. Ninham, *Zeolites* **1997**, *18*, 379.
- [187] S. Kumar, T. M. Davis, H. Ramanan, R. L. Penn, M. Tsapatsis, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3398.
- [188] R. L. Penn, J. F. Banfield, *Am. Mineral.* **1998**, *83*, 1077.
- [189] R. L. Penn, J. F. Banfield, *Science* **1998**, *281*, 969.
- [190] J. F. Banfield, S. A. Welsch, H. Z. Zhang, T. T. Ebert, R. L. Penn, *Science* **2000**, *289*, 751.
- [191] M. Jorge, S. M. Auerbach, P. A. Monson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14388.
- [192] J. D. Rimer, R. F. Lobo, D. G. Vlachos, *Langmuir* **2005**, *21*, 8960.
- [193] T. O. Drews, M. A. Katsoulakis, M. Tsapatsis, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23879.
- [194] T. O. Drews, M. Tsapatsis, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *101*, 97.
- [195] T. M. Davis, T. O. Drews, M. Tsapatsis, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [196] E. D. Burchart, J. C. Jansen, B. Vandegraaf, H. Vanbekkum, *Zeolites* **1993**, *13*, 216.
- [197] L. W. Beck, M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *22*, 107.
- [198] I. Diaz, E. Kokkoli, O. Terasaki, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5226.
- [199] G. Bonilla, I. Diaz, M. Tsapatsis, H. K. Jeong, Y. Lee, D. G. Vlachos, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5697.
- [200] Y. F. Lu, R. Gangulli, C. A. Drewlen, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. L. Gong, Y. X. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang, J. I. Zink, *Nature* **1997**, *389*, 364.
- [201] Z. P. Lai, M. Tsapatsis, J. R. Nicolich, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 716.
- [202] Z. P. Lai, M. Tsapatsis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 3000.
- [203] K. Ha, Y. J. Lee, H. J. Lee, K. B. Yoon, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1114.
- [204] K. B. Yoon, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 29.
- [205] K. B. Yoon, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 17.
- [206] J. Huang, F. Kim, A. R. Tao, S. Connor, P. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 896.
- [207] S. A. Iakovenko, A. S. Trifonov, M. Giersig, A. Mamedov, D. K. Nagesha, V. V. Hanin, E. C. Soldatov, N. A. Kotov, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 388.
- [208] J. A. Lee, L. L. Meng, D. J. Norris, L. E. Scriven, M. Tsapatsis, *Langmuir* **2006**, *22*, 5217.
- [209] A. J. Bons, P. D. Bons, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *62*, 9.
- [210] G. Bonilla, D. G. Vlachos, M. Tsapatsis, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *42*, 191.
- [211] J. Choi, S. Ghosh, L. King, M. Tsapatsis, *Adsorption* **2006**, *12*, 339.
- [212] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.* **1991**, *62*, 165.
- [213] G. Bonilla, M. Tsapatsis, D. G. Vlachos, G. Xomeritakis, *J. Membr. Sci.* **2001**, *182*, 103.
- [214] M. A. Snyder, Z. Lai, M. Tsapatsis, D. G. Vlachos, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *76*, 29.
- [215] M. A. Snyder, Dissertation, University of Delaware, Newark, USA, **2006**.
- [216] M. A. Snyder, D. G. Vlachos, V. Nikolakis, *J. Membr. Sci.* **2007**, *290*, 1.
- [217] P. H. Nelson, M. Tsapatsis, S. M. Auerbach, *J. Membr. Sci.* **2001**, *184*, 245.
- [218] M. A. Snyder, D. G. Vlachos, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*.
- [219] D. A. Newsome, D. S. Sholl, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7237.
- [220] J. He, Y. Yoneyama, B. Xu, N. Nishiyama, N. Tsubaki, *Langmuir* **2005**, *21*, 1699.
- [221] T. O. Drews, M. Tsapatsis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, *10*, 233.
- [222] G. Xomeritakis, A. Gouzinis, S. Nair, T. Okubo, M. Y. He, R. M. Overney, M. Tsapatsis, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 3521.
- [223] G. Xomeritakis, S. Nair, M. Tsapatsis, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *38*, 61.
- [224] F. Jareman, J. Hedlund, J. Sterte, *Sep. Purif. Technol.* **2003**, *32*, 159.
- [225] M. Vilaseca, J. Coronas, A. Cirera, A. Cornet, J. R. Morante, J. Santamaría, *Catal. Today* **2003**, *82*, 179.
- [226] Y. Yan, T. Bein, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 975.
- [227] S. Mintova, S. Y. Mo, T. Bein, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 901.
- [228] C. F. Blanford, H. W. Yan, R. C. Schroden, M. Al-Daous, A. Stein, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 401.
- [229] G. N. Karanikolos, P. Alexandridis, G. Itskos, A. Petrou, T. J. Mountziaris, *Langmuir* **2004**, *20*, 550.
- [230] J. Rzayev, M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13373.
- [231] Y. S. S. Wan, A. Gavrilidis, K. L. Yeung, *Chem. Eng. Res. Des.* **2003**, *81*, 753.
- [232] J. L. H. Chau, Y. S. S. Wan, A. Gavrilidis, K. L. Yeung, *Chem. Eng. J.* **2002**, *88*, 187.
- [233] Y. S. S. Wan, J. L. H. Chau, A. Gavrilidis, K. L. Yeung, *Chem. Commun.* **2002**, 878.
- [234] Y. S. S. Wan, J. L. H. Chau, A. Gavrilidis, K. L. Yeung, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *42*, 157.