

Ionische Flüssigkeiten und Mikrowellen: Synthese von Zeolithen für kommende Anwendungen**

Russell E. Morris*

Beschichtungen · Ionische Flüssigkeiten ·
Ionothermalsynthesen · Mikrowellen · Zeolithe

Zeolithe sind poröse Materialien, die in „klassischen“ Anwendungen in der Katalyse, beim Ionenaustausch und in der Gastrennung weit verbreitet sind. Derweil hat man in den letzten zehn Jahren intensiv nach neuen Einsatzmöglichkeiten für Zeolithe gesucht,^[1] und die Bandbreite potenzieller Anwendungen umfasst nun medizinische und biologische Techniken,^[2] mikroelektronische Systeme^[3] und die Verwendung als Wirtsmaterial für Laser.^[4] Eine entscheidende Voraussetzung besteht darin, das Zeolithmaterial in der für eine bestimmte Anwendung geeigneten Form zu erhalten. Die Verarbeitung von Zeolithen zu dünnen Filmen und Beschichtungen ebnete den Weg für viele neue Anwendungen, z.B. als Sensormaterialien,^[5] dielektrische Filme^[6] und antimikrobielle Oberflächenbeschichtungen.^[7] In jüngerer Zeit entwickelten Yan und Mitarbeiter^[8] korrosionsbeständige Beschichtungen aus Zeolithen, die sich als vielversprechende Alternativen für derzeit genutzte Technologien anbieten. Zeolithbeschichtungen haben gute mechanische und thermische Eigenschaften und bieten einen wirksamen Korrosionsschutz für zahlreiche Metalle einschließlich Aluminium und Edelstahl. Von Bedeutung ist außerdem, dass nicht-fasrige Zeolithe als toxikologisch unbedenklich gelten und in einigen Ländern sogar lebenmittelrechtlichen Standards genügen. Solche Materialien werden in großem Umfang als Weichmacher in Waschpulvern genutzt, und es wurden auch etliche Zeolithe für medizinische Anwendungen zugelassen, z.B. als Kontrastmittel in der Kernresonanztomographie^[9] und als Prokoagulans.^[10] Die derzeit verbreiteten Antikorrosionsbeschichtungen auf Chrom-Basis sind toxisch und krebserregend, sodass ein großes Interesse an sicheren und umweltschonenden Materialien naheliegt.

Die klassischen Methoden der Zeolithsynthese umfassen die Hydrothermalbehandlung der Ausgangsmaterialien in verschlossenen Behältern, die mit der Entwicklung beträchtlicher autogener Drücke einhergeht. Für die Erzeugung von Oberflächenbeschichtungen sind Hochdruckbedingungen jedoch äußerst ungünstig. In dieser Ausgabe der *Angewandten Chemie* berichten nun Yan und Mitarbeiter^[11] über eine relativ neue Methode der Zeolithsynthese, die als Lösungsmittel ionische Flüssigkeiten statt Wasser nutzt. Eine der markantesten Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten ist ihre geringe Flüchtigkeit, die zur Folge hat, dass selbst bei erhöhten Temperaturen keine autogenen Drücke aufgebaut werden,^[12] sodass die Zeolithsynthese bei Umgebungsdruck möglich ist.

Ionische Flüssigkeiten (ILs) haben mehrere wichtige Eigenschaften, die sie zu guten Lösungsmitteln für die Synthese von anorganischen Materialien machen.^[13] Sie sind hinreichend polar, um verschiedene anorganische Salze aufzulösen, wobei das Lösungsvermögen aber deutlich von der Zusammensetzung der jeweils gewählten IL abhängt. Viele ILs, insbesondere die Imidazolium- und quartären Ammoniumsalze, ähneln in ihrem chemischen Aufbau der Art von organischen Kationen, die als strukturdirezierende Reagentien oder Template in der Hydrothermalsynthese von Zeolithen eingesetzt werden. Ein wichtiger Fortschritt war daher die Entwicklung einer Ionothermalmethode zur Synthese von Zeolithen, bei der sowohl das Lösungsmittel als auch das organische Template durch eine IL ersetzt wird (Abbildung 1).^[14] Diese relativ neue Synthesemethode brachte einige interessante Folgeerscheinungen bei der Herstellung von Zeolithen^[15] und anderen porösen Feststoffen wie Koordinationspolymeren mit sich.^[16] Ein überraschender Effekt ist die anionenabhängige Reaktionskontrolle, was bedeutet, dass sich durch Austausch des IL-Anions unterschiedliche Produktphasen erhalten lassen.

Die vielleicht interessanteste Eigenschaft von ILs ist ihr relativ niedriger Dampfdruck. Da ILs gänzlich aus Ionen bestehen, ist ihre Verdampfungsenthalpie, ΔH_{vap} , beträchtlich größer als die von Wasser und organischen Lösungsmitteln. Das bedeutet, dass ILs prinzipiell destilliert werden können,^[17] ihr Dampfdruck aber dennoch als vernachlässigbar zu betrachten ist. Diese Eigenschaft ist der Hauptgrund, weshalb ILs als „grüne“ Ersatzmedien für flüchtige organische Lösungsmittel in vielen Feinchemikaliensynthesen vorgeschlagen wurden. Bei der Ionothermal synthese besteht der entscheidende Vorteil des niedrigen Dampfdrucks jedoch darin, dass die strengen Vorkehrungen zur Verwendung verschlossener Reaktionsgefäße, wie sie bei der Hydrothermalsynthese getroffen werden müssen, entfallen. Die Ionothermal synthese von Zeolithen kann problemlos in offenen Reaktionsgefäßen ausgeführt werden und erfordert keine teflonverschal-

[*] Prof. R. E. Morris
University of St Andrews, EaStChem School of Chemistry
Purdie Building, St Andrews, KY16 9ST (Großbritannien)
Fax: (+44) 1334-463-818
E-Mail: rem1@st-and.ac.uk

[**] R.E.M. dankt dem EPSRC und der Leverhulme-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

Die vielleicht interessanteste Eigenschaft von ILs ist ihr relativ niedriger Dampfdruck. Da ILs gänzlich aus Ionen bestehen, ist ihre Verdampfungsenthalpie, ΔH_{vap} , beträchtlich größer als die von Wasser und organischen Lösungsmitteln. Das bedeutet, dass ILs prinzipiell destilliert werden können,^[17] ihr Dampfdruck aber dennoch als vernachlässigbar zu betrachten ist. Diese Eigenschaft ist der Hauptgrund, weshalb ILs als „grüne“ Ersatzmedien für flüchtige organische Lösungsmittel in vielen Feinchemikaliensynthesen vorgeschlagen wurden. Bei der Ionothermal synthese besteht der entscheidende Vorteil des niedrigen Dampfdrucks jedoch darin, dass die strengen Vorkehrungen zur Verwendung verschlossener Reaktionsgefäße, wie sie bei der Hydrothermalsynthese getroffen werden müssen, entfallen. Die Ionothermal synthese von Zeolithen kann problemlos in offenen Reaktionsgefäßen ausgeführt werden und erfordert keine teflonverschal-

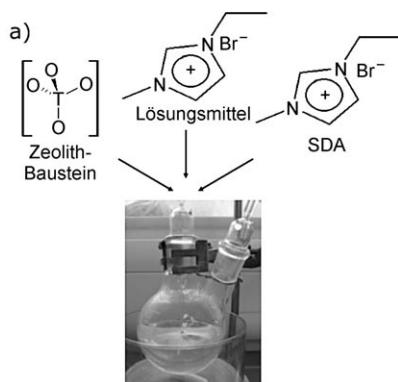


Abbildung 1. Vergleich zwischen der Ionothermal- und der Hydrothermalsynthese von Zeolithen. In der Ionothermalsynthese (a) dient ein und dieselbe Spezies – die ionische Flüssigkeit 1-Methyl-3-ethylimidazoliumbromid – sowohl als Lösungsmittel wie auch als strukturdirezierendes Agens (SDA). Da die ionische Flüssigkeit keinen Dampfdruck entwickelt, kann die Synthese bei Umgebungsdruck in gewöhnlichen Laborgläsern ausgeführt werden. Bei der Hydrothermalsynthese (b) wird hingegen Wasser als Lösungsmittel verwendet, das bei hohen Temperaturen einen autogenen Druck erzeugt, der die Verwendung von hochdrucktauglichen Reaktionsbehältern erfordert. $T=100\text{--}200^\circ\text{C}$.

ten Autoklaven, wie sie bei klassischen Zeolithsynthesen benutzt werden müssen (Abbildung 1).

Während in den ersten Ionothermalsynthesen konventionelle Heizvorrichtungen eingesetzt wurden, haben Xu et al. nun gezeigt, dass auch Mikrowellen zum Aufheizen der Probe genutzt werden können.^[18] ILs sind gute Mikrowellenabsorber, was zusammen mit der geringen Druckentwicklung bei hohen Temperaturen zu vielseitigen Möglichkeiten für die Anwendung von Mikrowellen in der Zeolithsynthese führt. Mikrowellenunterstützte organische Synthesen (MAOS) haben sich in den letzten Jahren fest etabliert, und auch die mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese von Zeolithen ist ausführlich untersucht worden.^[19] Der große Vorteil des Mikrowellenerhitzen liegt in den kurzen Reaktionszeiten, allerdings bereitet der Einsatz flüchtiger Lösungsmittel nach wie vor Probleme, da es, insbesondere an überhitzten Zentren („hot spots“), zu starker Druckentwicklung kommt. Mikrowellenapparaturen müssen daher mit einem Überdruckventil ausgestattet sein, um eine sichere Betriebsweise zu gewährleisten. Beim Mikrowellenerhitzen von ILs entfällt diese Problematik (sofern es nicht zu einer Zersetzung der IL in flüchtige Bestandteile kommt), was ein einfacher, aber äußerst praktische Vorzug dieser Methode ist.

Yan und Mitarbeiter nutzten eine mikrowellenunterstützte Ionothermalsynthese zur Herstellung von hoch geordneten Zeolithbeschichtungen auf kupferhaltigen Aluminiumlegierungen. Diese finden umfangreiche Anwendungen in der Raumfahrtindustrie, sind aber korrosionsanfällig. Zwei Arten von Zeolithbeschichtungen wurden erzeugt: ein reines Aluminiumphosphat (AlPO) vom AEL-Strukturtyp und ein mit geringen Siliciumanteilen versetztes Siliciumaluminophosphat (SAPO) vom gleichen Strukturtyp. Die nur geringfügige Änderung in der Zusammensetzung hatte sehr markante Auswirkungen auf die Eigenschaften und das Verhalten der Beschichtung. Die AlPO-Beschichtung kristallisiert rasch unter Mikrowellenbedingungen und führt zu einer annähernd statistisch orientierten Beschichtung, die dem Aluminiumträger nur wenig Schutzwirkung bietet. Die SAPO-Beschichtung kristallisiert dagegen langsamer und in hoch geordneter Form auf der Metallocberfläche (Abbildung 2). Polarisationsmessungen ergaben, dass die Beschichtungen einen exzellenten Korrosionsschutz bieten, insbesondere wenn das System mit einem Komposit aus Bis(triethoxysilyl)methan und nanopartikulärem Zeolith versiegelt wird.

Der von Yan und Mitarbeitern beschriebene Ansatz umgeht einen bekannten experimentellen Nachteil der Hydrothermalsynthese von Zeolithen und stellt einen bedeutenden Fortschritt auf diesem Gebiet dar. Wichtiger noch scheint,

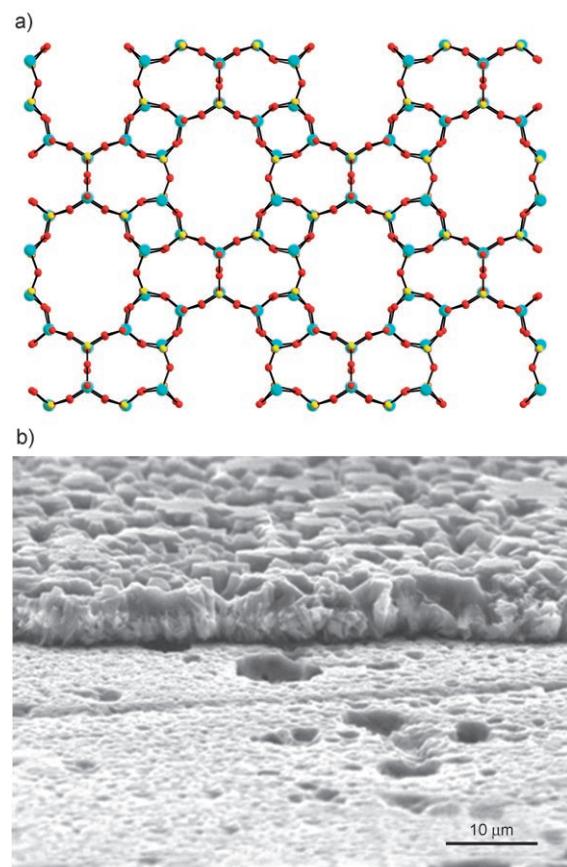


Abbildung 2. a) Zeolithgerüst vom AEL-Typ (O rot, Al blau, P gelb); b) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Schicht von SAPO11 (AEL-Typ) auf einer Aluminiumlegierung (aus Lit. [11]).

dass die Ionothermalsynthese nicht auf Zeolithe beschränkt ist, sondern wohl auf jedes Material angewendet werden kann, das durch lösungsbasierte, „weiche“ chemische Ansätze zugänglich ist. Ionische Flüssigkeiten, mitunter als „Designer-Lösungsmittel“ bezeichnet, können mit einer Bandbreite von Eigenschaften versehen werden, wodurch es möglich wird, Wasser oder organische Lösungsmittel durch ILs zu ersetzen. Die hier beschriebene mikrowellenunterstützte Ionothermalmethode zur Herstellung qualitativ hochwertiger Beschichtungen dürfte daher einen Anwendungsbereich haben, der weit über den Korrosionsschutz hinausgeht.

Online veröffentlicht am 11. Dezember 2007

-
- [1] M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813.
 - [2] P. S. Wheatley, A. R. Butler, M. S. Crane, S. Fox, B. Xiao, A. G. Rossi, I. L. Megson, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 502.
 - [3] S. Li, Z. J. Li, Y. S. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1528.
 - [4] U. Vietze, O. Krauss, F. Laeri, G. Ihlein, F. Schüth, B. Limburg, M. Abraham, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4628.
 - [5] S. Mintova, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *50*, 159.
 - [6] 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.
 - [7] A. M. P. McDonnell, D. Beving, A. J. Wang, W. Chen, Y. S. Yan, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 336.
 - [8] a) D. E. Beving, A. M. P. McDonnell, W. S. Yang, Y. S. Yan, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, B325; b) A. Mitra, Z. B. Wang, T. G. Cao, H. T. Wang, L. M. Huang, Y. S. Yan, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, B472; c) X. L. Cheng, Z. B. Wang, Y. S. Yan, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, B23.
 - [9] D. L. Rubin, K. L. Falk, M. J. Sperling, M. Ross, S. Saini, B. Rothman, F. Shellock, E. Zerhouni, D. Stark, E. K. Outwater, U. Schmiedl, L. C. Kirby, J. Chezmar, T. Coates, M. Chang, J. M. Silverman, N. Rofsky, K. Burnett, J. Engel, S. W. Young, *JMRI-J. Mag. Res. Imag.* **1997**, *7*, 865.
 - [10] A. Mahajna, M. Hirsh, M. M. Krausz, *Eur. Surg. Res.* **2007**, *39*, 251.
 - [11] R. Cai, M. Sun, Z. Chen, R. Munoz, C. O'Neill, D. Beving, Y. Yan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 535; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 525.
 - [12] R. Ludwig, U. Kragl, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6702; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6582.
 - [13] M. Antonietti, D. B. Kuang, B. Smarsly, Z. Yong, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4988.
 - [14] a) E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, *430*, 1012; b) E. R. Parnham, R. E. Morris, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1005.
 - [15] a) A. Taubert, Z. Li, *Dalton Trans.* **2007**, 723; b) E. R. Parnham, R. E. Morris, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3682; c) E. R. Parnham, R. E. Morris, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4882; d) E. R. Parnham, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2204; e) E. R. Parnham, P. S. Wheatley, R. E. Morris, *Chem. Commun.* **2006**, 380; f) E. A. Drylie, D. S. Wragg, E. R. Parnham, P. S. Wheatley, A. M. Z. Slawin, J. E. Warren, R. E. Morris, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7985; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7839.
 - [16] a) Z. J. Lin, A. M. Z. Slawin, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4880; b) Z. J. Lin, D. S. Wragg, R. E. Morris, *Chem. Commun.* **2006**, 2021; c) Z. J. Lin, D. S. Wragg, J. E. Warren, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10334.
 - [17] M. J. Earle, J. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widgren, *Nature* **2006**, *439*, 831.
 - [18] Y. P. Xu, Z. J. Tian, S. J. Wang, Y. Hu, L. Wang, B. C. Wang, Y. C. Ma, L. Hou, J. Y. Yu, L. W. Lin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3965.
 - [19] S. H. Jhung, T. H. Jin, Y. K. Hwang, J. S. Chang, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4410.