

Erforschung des kristallinen Aufbaus nanoporöser Materialien mithilfe zeitaufgelöster Konzentrationsprofile**

Despina Tzoulaki, Lars Heinke, Wolfgang Schmidt, Ursula Wilczok und Jörg Kärger*

Nanoporöse Materialien sind der Schlüssel zu einer Vielzahl von modernen Technologien, und sie tragen entscheidend zur gegenwärtigen Weiterentwicklung von heterogenen Katalysatoren und Molekularsieben bei. Genaue Kenntnisse über den Stofftransport sind dabei oftmals entscheidend für den Einsatz und die weitere Optimierung nanoporöser Materialien. Für gewöhnlich wurde das 1. Ficksche Gesetz angewendet, um die zeitliche Änderung der Beladung, die sich bei einer Änderung des Umgebungsdruckes einstellt, zu analysieren.^[1,2] Dies führt oftmals zu sehr kleinen effektiven Diffusionskoeffizienten, was nur mit dem Auftreten von Transportwiderständen an der Oberfläche erklärt werden kann (Oberflächenbarrieren, wobei es eine Vielzahl von Erklärungsmöglichkeiten über deren Ursache gibt^[3-7]). Des Weiteren können noch Barrieren im Inneren des nanoporösen Materials vorkommen, die einen zusätzlichen Transportwiderstand bilden.^[8]

Mit der Einführung der Interferenzmikroskopie können die zeitabhängigen Konzentrationsprofile, die während der Adsorption oder Desorption im Kristall auftreten, beobachtet werden.^[9-14] Mit dieser Technik wurden Transportbarrieren an der Kristalloberfläche direkt nachgewiesen. Tatsächlich wurden in allen untersuchten Systemen Transportwiderstände an der äußeren Oberfläche (beim Zeolith ZSM-5,^[11] Ferrierit^[13] und beim metall-organischen Netzwerk (MOF) Manganformiat^[14]) wie auch im Inneren (bei den Zeolithen CrAPO-5 und SAPO-5^[12] und bei ZSM-5/Silicalith-1^[9]) nachgewiesen.

Diese Ergebnisse wurden von neuen Befunden zweier Arbeitsgruppen gestützt, die bei katalytischen Umwandlungen unter Reaktionsbedingungen in großen ZSM-5-Kristallen intrakristalline Transportwiderstände fanden, die wesentlich die Gesamteffizienz beeinflussen.^[15,16] Hier berichten wir über die Untersuchung einer Probe des zeolithischen Wirtsystems Silicalith-1,^[17] bei der die Transportwiderstände an

der äußeren Oberfläche und an den inneren Segmentgrenzflächen gegen den Transportwiderstand im regulären Poren-System vernachlässigt werden können. In diesem Silicalith-1 wurden also genau die Transporteigenschaften gefunden, wie sie auf der Grundlage der etablierten Struktur erwartet werden. Daher sollten Vorhersagen über die intrakristalline Diffusion, die ausschließlich auf der regulären Porenstruktur beruhen, genaue Aussagen über den Stofftransport liefern.

Silicalith-1 hat ein dreidimensionales Poresystem, bestehend aus sich kreuzenden geraden (in kristallographischer *b*-Richtung) und zickzackförmigen (in kristallographischer *a*-Richtung) Kanälen (Abbildung 1 a).^[18-21] Diese Struktur ergibt sich aufgrund eines schnellen Wachstums entlang der

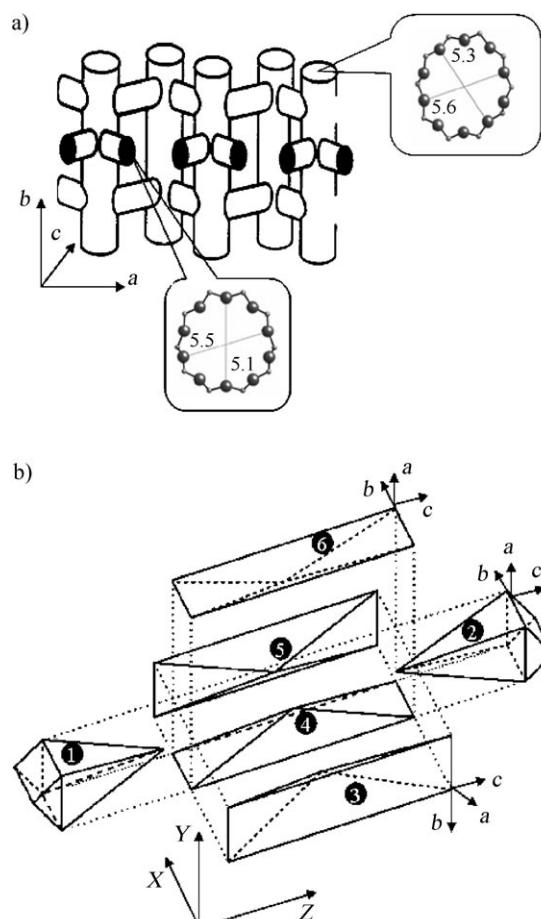


Abbildung 1. Struktur des untersuchten Systems: a) Dreidimensionale Porenstruktur von Silicalith-1, die von geraden und zickzackförmigen Kanälen gebildet wird. b) Schematische Darstellung der inneren Struktur von Silicalith-1. Die Koordinaten *x*, *y*, *z* beschreiben die Orientierung des Gesamtkristalls. Die Orientierung der Poren im jeweiligen Segment ist mit *a*, *b*, *c* gekennzeichnet.

[*] D. Tzoulaki, L. Heinke, Prof. Dr. J. Kärger

Fakultät für Physik und Geowissenschaften, Universität Leipzig

Linnéstraße 5, 04103 Leipzig (Deutschland)

Fax: (+49) 341-973-2549

E-Mail: kaerger@physik.uni-leipzig.de

Homepage: <http://ingo.exphysik.uni-leipzig.de/>

Dr. W. Schmidt, U. Wilczok

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem INDENS Marie Curie-Programm finanziell unterstützt. Die Autoren danken Christian Chmelik für viele hilfreiche Diskussionen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

kristallographischen *c*-Achse im Anfangsstadium. Wie in Abbildung 1b gezeigt wird, stimmen die kristallographischen Achsen in den Segmenten 2 und 6 miteinander überein, sowie mit denen von 1 und 4, aber nicht mit denen von 3 und 5. In jedem einzelnen Kristall sind die Bausteine so angeordnet, dass nur die Zickzack-Kanäle an die Oberfläche reichen, während die geraden Kanäle parallel zu ihr verlaufen. In früheren Untersuchungen konnten die Grenzflächen zwischen den Kristallsegmenten als intrakristalline Transportbarrieren identifiziert werden. Es ist bekannt, dass sich die Aluminiumzentren nicht homogen über den ZSM-5-Kristall verteilen und bevorzugt nahe der Oberfläche vorkommen. Eine ähnliche Anreicherung kann auch an den Grenzflächen vermutet werden, was eine erhöhte katalytische Aktivität und damit Verkokung/Polymerbildung, wie in Lit. [15,16] beobachtet, hervorruft. Daher kann vermutet werden, dass die dort gefundenen Transportbarrieren Folge einer Porenblockierung unter Reaktionsbedingungen sind.

Abbildung 2 gibt einen Überblick der Isobutan-Konzentrationsprofile, die während der Beladung (Abbildungen 2a,b) und Entladung (Abbildung 2d) gemessen wurden. Der Drucksprung in der umgebenden Atmosphäre wurde von 0 auf 1 mbar (was der Beladung von 2.8 Molekülen pro Elementarzelle entspricht) bzw. von 1 mbar auf 0 vorgenommen. Abbildung 2a zeigt die Verteilung der Konzentration im gesamten Kristall. Abbildung 2b stellt die Profile der inte-

grierten Konzentration entlang der *y*-Richtung für *z* = 10 µm dar. Abbildung 2d zeigt einen Vergleich der Profile für unterschiedliche *z*-Werte während der Desorption. Es ist erkennbar, dass die molekulare Beladung im Wesentlichen unabhängig von *z* ist.

Als bedeutendsten experimentellen Befund stellen wir aber fest, dass während der Adsorption wie auch während der Desorption die Randkonzentration sofort den Gleichgewichtswert erreicht. Daraus ist erkennbar, dass an den Oberflächen keine zusätzlichen Transportwiderstände („Oberflächenbarrieren“) auftreten.

Im Fall von Silicalith-1 wären solche Oberflächenbarrieren wahrscheinlich amorphe Siliciumschichten auf der Oberfläche. Vor der Kalzinierung wurden die Kristalle in stark verdünnter Natronlauge einen Tag gereinigt. Während solcher basischen Behandlungen werden dünne amorphe Siliciumschichten leicht aufgelöst, wodurch ein oberflächenbarrierefreier Kristall entsteht. Ergänzende Untersuchungen, bei denen die Kristalle vorher mit Fluorwasserstoffsäure behandelt wurden,^[22] oder Untersuchungen mit Kristallfragmenten^[17] (siehe die Hintergrundinformationen) bestätigen diese Ergebnisse.

Anders als bei ein- und zweidimensionalen Kanalsystemen können im dreidimensionalen Fall die Profile nicht mehr direkt mit dem 2. Fickschen Gesetz analysiert werden,^[13] da die gemessenen Daten hier nichttriviale Integrale der Konzentration sind. Daher wurden die Diffusionskoeffizienten durch einen Vergleich der beobachteten mit simulierten Profilen bestimmt. Die berechneten Profile wurden mit einer numerischen Lösung des 2. Fickschen Gesetzes und einem geeigneten konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten bestimmt.^[23] Dabei wird isotroper Stofftransport in *x*- und *y*-Richtung angenommen, während der Stofftransport in *z*-Richtung vernachlässigt wird.^[24,25] Dies wird experimentell durch das Fehlen eines Konzentrationsgradienten in *z*-Richtung, wie er im Fall einer Transportdiffusion auftreten müsste, bestätigt.

Der Transportdiffusionskoeffizient *D* ist gleich dem Produkt des thermodynamischen Faktors $d(\ln p)/d(\ln c)$ (der aus der Isotherme $c(p)$ ^[26] bestimmt werden kann) und des korrigierten Diffusionskoeffizienten (auch Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizient genannt).^[8] Die beste Übereinstimmung mit den beob-

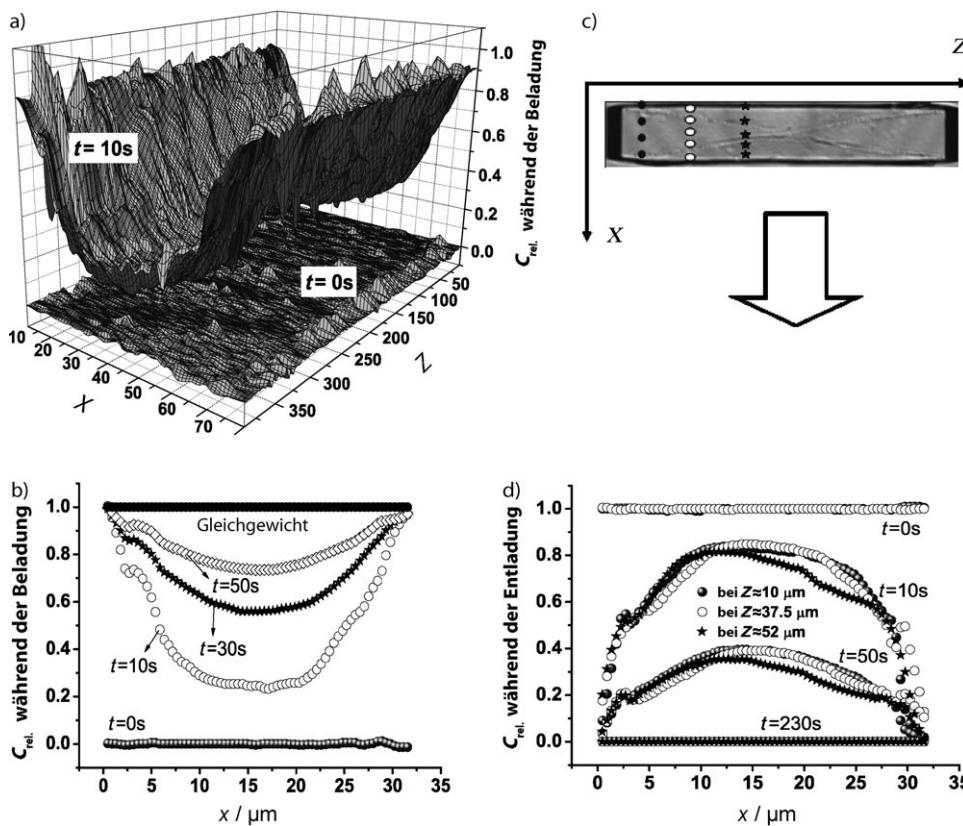


Abbildung 2. Zeitabhängige Konzentrationsprofile des 2-Methylpropan (Isobutan) im Silicalith-1: a) Zwei-dimensionaliges Konzentrationsprofil, das 10 s nach Beginn der Adsorption gemessen wurde (c_{rel} : Konzentration normiert auf Gleichgewichtsbeladung, 2.8 Moleküle pro Elementarzelle). b) Entwicklung der Konzentrationsprofile während der Adsorption entlang der x -Achse für $z \approx 10 \mu\text{m}$. c) Bild des Wirkkristalls mit Angabe der Positionen z für die in (d) gezeigten Konzentrationsprofile. d) Entwicklung der Konzentrationsprofile entlang der x -Achse während der Desorption für unterschiedliche z -Werte.

achteten Konzentrationsprofilen wurde mit einem korrigierten Diffusionskoeffizienten von $1.05(1-0.52c) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ erreicht. Dabei steigt der Transportdiffusionskoeffizient von $1.05 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ auf $1.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$. Dies stimmt gut mit Molekulardynamiksimulationen überein, die im betrachteten Konzentrationsbereich einen korrigierten Diffusionskoeffizienten von $4(1-0.5c) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ ergaben. Für sehr kleine Beladungen liefern makroskopische ZLC-Messungen einen Diffusionskoeffizienten von $9.8 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$.^[27]

Als weiteres Adsorbat haben wir 2-Methylbutan untersucht, das sich wegen seiner größeren Ausdehnung langsamer durch das Poresystem bewegt. Abbildung 3 zeigt das gesamte zweidimensionale Konzentrationsprofil zu einem festen Zeitpunkt (Abbildung 3a) sowie mehrere ausgewählte Desorptionsprofile für einen festen z -Wert (Abbildung 3b).

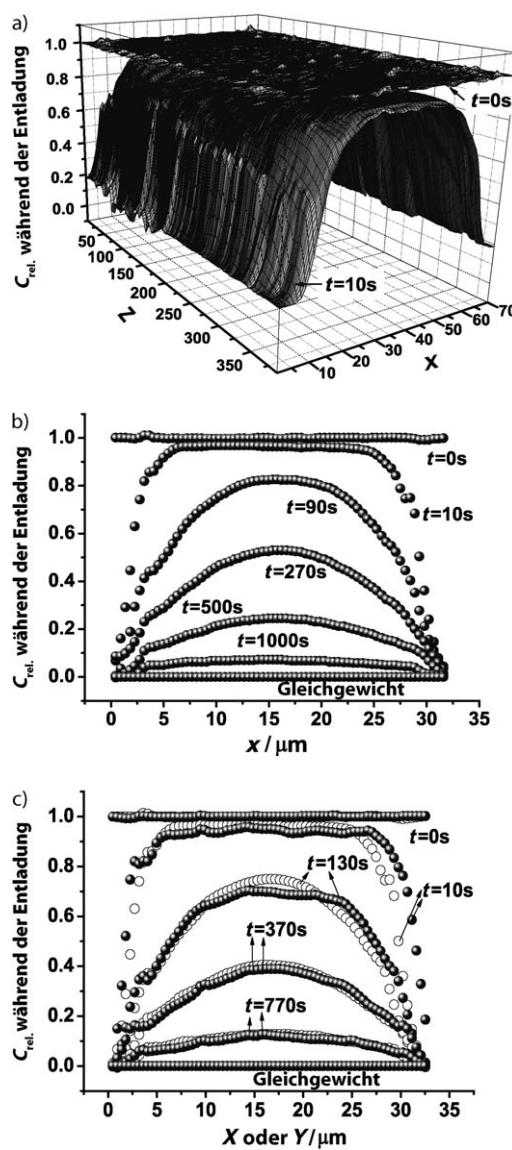


Abbildung 3. Zeitabhängige Konzentrationsprofile des 2-Methylbutans im Silicalith-1: a) Zweidimensionales Konzentrationsprofil 10 s nach Beginn der Desorption. b) Entwicklung der Konzentrationsprofile während der Desorption entlang der x -Achse für $z \approx 10 \mu\text{m}$. c) Entwicklung der Konzentrationsprofile während der Desorption entlang der x -Achse (offene Symbole) und y -Achse (gefüllte Symbole) für $z \approx 10 \mu\text{m}$.

In Abbildung 3c sind die Profile der in x - bzw. y -Richtung integrierten Konzentrationen während der Desorption dargestellt. Die Übereinstimmung dieser Profile bestätigt das Vorliegen eines regulären Kristallhabitats, wie es in Abbildung 1b dargestellt ist, sowie die Isotropie des Stofftransports in x - und y -Richtung.

Mit der aus der Literatur^[28] bekannten Sorptionsisotherme ergibt sich die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Profilen für einen „korrigierten“ Diffusionskoeffizienten von $0.9(1-0.67c) \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$. Dies entspricht einem Transportdiffusionskoeffizienten, der von $0.9 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ auf $5 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ steigt.

Abbildung 4 zeigt, dass die berechneten Konzentrationsprofile (durchgezogene Linien) die gemessenen Profile hinreichend genau wiedergeben. Die Anpassung mit einem konzentrationsunabhängigen (also konstanten) Diffusionskoeffizienten, der eine analytische Lösung ermöglicht (gestrichelte Linien), liefert etwas größere Abweichungen. Aus den Diagrammen ist ebenfalls erkennbar, dass keine großen Unterschiede zwischen den Be- und Entladungsprozessen existieren, was in guter Übereinstimmung mit der Tatsache ist, dass die Lösungen für konstante Diffusionskoeffizienten keine zu großen Abweichungen liefern.^[8,24]

Zusammenfassend bestätigen die mithilfe der Interferenzmikroskopie durchgeführten Diffusionsmessungen (mit Isobutan und 2-Methylbutan als Adsorbatmolekülen) die Regelmäßigkeit der Porenstruktur von MFI-Kristallen. Das bedeutet, dass der Stofftransport in diesem nanoporösen Wirtsystem weder durch innere Barrieren (an den Grenzflächen zwischen den Segmenten) noch durch Oberflächenbarrieren behindert wird. Unsere Technik gibt außerdem einen direkten Zugang zu Größe und Konzentrationsabhängigkeit der Transportparameter. Beide Informationen sind für eine vollständige Charakterisierung eines Materials unerlässlich und spielen oft eine entscheidende Rolle für dessen technische Anwendung.

Experimentelles

Die Messanordnung besteht aus einem Vakuumsystem, einem Mikroskop mit Kamera und einem Computer. Das Interferenzmikroskop (Jenamap p dyn, Carl-Zeiss GmbH) besteht aus einem Mach-Zehnder-Interferometer und einer CCD-Kamera, die die Interferogramme digital aufnimmt. Das Interferenzbild entsteht, wenn zwei Laserstrahlen sich überlagern, wobei einer die Probe und der andere nur die umgebende Gasatmosphäre durchläuft. Die zwei Strahlen werden vom Strahlteiler des Interferometers erzeugt und anschließend wieder so überlagert, dass ein Interferenzmuster entsteht. Aus dieser Überlagerung ist die Differenz der optischen Weglänge bestimmbar. Da der Brechungsindex der Probe von ihrer Zusammensetzung abhängt, d.h. von der Menge der adsorbierten Moleküle im Kristall, ist auch die Differenz der optischen Weglängen von der Zusammensetzung der Probe abhängig. Der Unterschied der optischen Dichten Δn ($\Delta n = n_1 - n_2$) erzeugt einen Phasenunterschied [Gl. (1); x , y , z sind die Ortskoordinaten, t ist die Zeit; die Beobachtung erfolgt in x -Richtung, und L ist die Probenausdehnung in dieser Richtung].

$$\Delta s(y, z, t) = \int_0^L \Delta n(x, y, z, t) dx \quad (1)$$

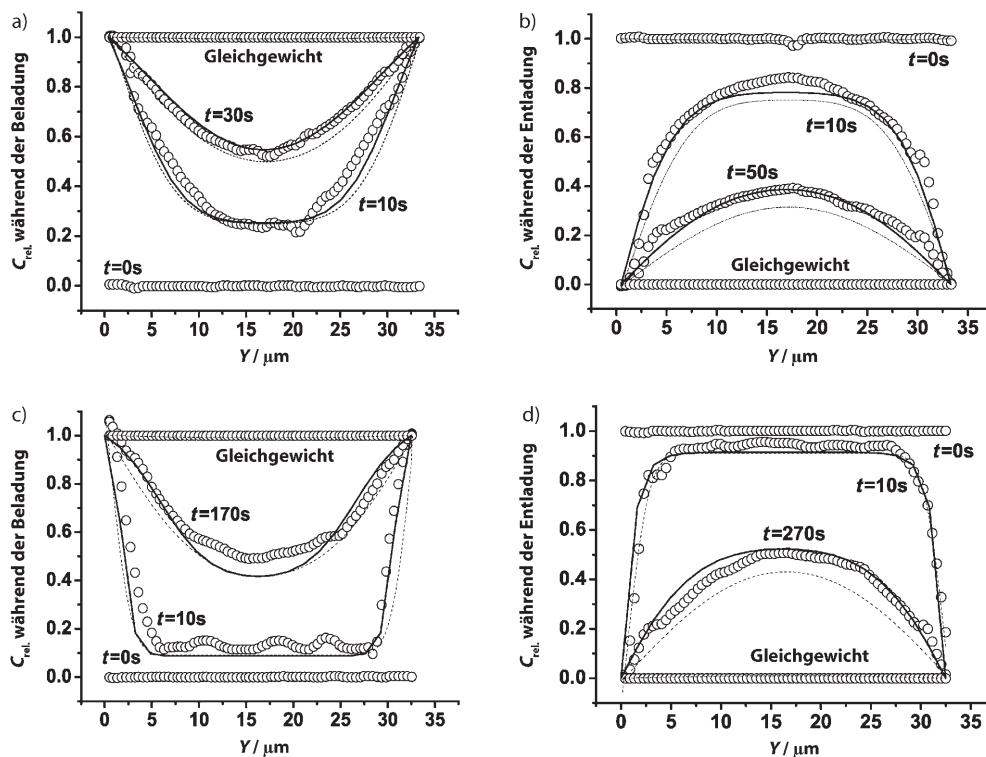


Abbildung 4. Vergleich zwischen gemessenen (Symbole) und berechneten (Linien) Konzentrationsprofilen. Die berechneten Konzentrationsprofile wurden mit einem konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten numerisch ermittelt (durchgezogene Linien) oder mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten berechnet (gestrichelte Linien; $D = 1.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ für Isobutan und $D = 1.7 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ für 2-Methylbutan). Alle Profile sind entlang der y -Achse für $z \approx 10 \mu\text{m}$. a) Adsorption von Isobutan. b) Desorption von Isobutan. c) Adsorption von 2-Methylbutan. d) Desorption von 2-Methylbutan.

Da die Änderungen der Brechungsindizes sehr klein sind, kann Proportionalität zwischen der Änderung des Brechungsindex und der Änderung der Konzentration angenommen werden. Daher liefern die experimentellen Daten mithilfe von Gleichung (1) eine Größe, die proportional zum Integral über der Konzentration ist.

Die Ortsauflösung beträgt $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ und die Zeitauflösung 10 s. Alle Experimente werden bei Raumtemperatur (295 K) durchgeführt. Vor jedem Experiment wurde das komplette System evakuiert und die untersuchte Probe unter systemspezifischen Bedingungen (in diesem Fall 12 h bei 673 K) aktiviert.

Eingegangen am 7. Dezember 2007
Online veröffentlicht am 21. April 2008

Stichwörter: Diffusion · Interferenzmikroskopie · Oberflächenbarrieren · Silicalith-1 · Zeolithe

- [1] R. M. Barrer, B. E. F. Fender, *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, *21*, 12.
- [2] R. M. Barrer, *Adv. Chem. Ser.* **1971**, *102*, 1.
- [3] G. Arya, E. J. Maginn, H. C. Chang, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2725.
- [4] M. Chandross, E. B. Webb, G. S. Grest, M. G. Martin, A. P. Thompson, M. W. Roth, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5700.
- [5] W. L. Duncan, K. P. Moller, *Adsorption* **2005**, *11*, 259.

- [6] Y. Wang, M. D. Levan, *Adsorption* **2005**, *11*, 409.
- [7] M. Bülow, *Z. Chem.* **1985**, *25*, 81.
- [8] J. Kärger, D. M. Ruthven, *Zeolites* **1989**, *9*, 267.
- [9] O. Geier, S. Vasenkov, E. Lehmann, J. Kärger, U. Schemmert, R. A. Rakoczy, J. Weitkamp, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10217.
- [10] S. Vasenkov, W. Böhlmann, P. Galvosas, O. Geier, H. Lui, J. Kärger, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5922.
- [11] P. Kortunov, S. Vasenkov, C. Chmelik, J. Kärger, D. M. Ruthven, J. Wloch, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3552.
- [12] E. Lehmann, S. Vasenkov, J. Kärger, G. Zadrożna, J. Kornatowski, Ö. Weiss, F. Schüth, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4685.
- [13] J. Kärger, P. Kortunov, S. Vasenkov, L. Heinke, D. B. Shah, R. A. Rakoczy, Y. Traa, J. Weitkamp, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8010–8013; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7846.
- [14] P. Kortunov, L. Heinke, M. Arnold, Y. Nedellec, D. J. Jones, J. Caro, J. Kärger, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8041.
- [15] M. H. F. Kox, E. Stavitski, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3652.
- [16] M. B. J. Roeffaers, B. F. Sels, H. Uji-i, B. Blanpain, P. L'hoëst, P. A. Jacobs, F. C. De Schryver, J. Hofkens, D. E. De Vos, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1736; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1706.
- [17] W. Schmidt, U. Wilczok, C. Weidenthaler, O. Medenbach, R. Goddard, G. Buth, A. Cepak, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13538.
- [18] J. Caro, M. Noak, J. Richter-Mendau, F. Marlow, D. Petersohn, M. Griepentrog, J. Kornatowski, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13685.
- [19] C. Weidenthaler, R. X. Fischer, R. D. Shannon, O. Medenbach, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12687.
- [20] M. Kocirik, J. Kornatowski, V. Masarik, P. Novak, A. Zikanova, J. Maixner, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *23*, 295.
- [21] G. Müller, T. Narbeshuber, G. Mirth, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7436.
- [22] M. Kocirik, P. Struve, K. Fiedler, M. Bülow, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 3001.
- [23] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, New York, 2nd ed., **1975**.
- [24] A. Bouyermaouen, A. Bellemans, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2170.
- [25] J. Kärger, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5558.
- [26] D. Paschek, R. Krishna, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 148.
- [27] W. Zhu, A. Malekian, M. Eic, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 3827.
- [28] R. Krishna, S. Calero, B. Smit, *Chem. Eng. J.* **2002**, *88*, 81.