

Poröse Materialien mit molekularen Pfeilern: Wege aus dem Labyrinth

Michael Tsapatsis* und Sudeep Maheshwari

Mikroporöse Materialien · Molekulare Pfeiler ·
Schichtverbindungen · Silicate

Die Klasse der anorganischen Schichtverbindungen umfasst Schichtsilicate wie Tone, bestimmte Zeolithvorstufen, Perowskite, Schichtphosphate und viele andere oxidische Materialien. Bemerkenswerte Eigenschaften dieser Verbindungen sind ihre Ionenaustauschkapazität und die Fähigkeit zur Bildung von Intercalaten.^[1] Beides ermöglicht es, die Strukturen von Schichtverbindungen zu modifizieren und hochentwickelte multifunktionelle Materialien mit ungewöhnlichen Eigenschaftskombinationen herzustellen, die mit anderen Methoden nur schwer zugänglich sind.

Der Einsatz von Schichtmaterialien als heterogene Katalysatoren^[2] und Molekularsiebe ist bereits etabliert. Das derzeitige Forschungsinteresse gilt ihrer Verwendung als Vorstufenmaterialien für neuartige Zeolithgerüste,^[3] als exfoliierte Nanoschichten,^[4] als Additive zur Herstellung von Polymernanokompositen^[5] und als Bausteine für mehrlagige dünne Filme.^[6,7] Diese Materialien können hinsichtlich ihrer optischen, elektronischen, magnetischen und mechanischen Eigenschaften fein abgestimmt werden und fanden bereits Anwendungen beim Wirkstofftransport und im Korrosionsschutz.^[8,9]

Die Exfoliation von Schichtmaterialien zu nanometerdicken Schichten ist für sich genommen ein sehr interessantes Forschungsfeld mit zahlreichen Anwendungen. In diesem Highlight wollen wir uns jedoch auf den umgekehrten Vorgang, nämlich die Herstellung von dreidimensional geordneten porösen Materialien aus Schichtmaterialien beschränken. Beispiele hierfür finden sich bei einigen synthetischen Zeolithen wie MCM-22(P)^[10] und RUB-39,^[11] die zunächst in Form von Schichtmaterialien kristallisieren und bei Temperung eine topotaktische Kondensation der Schichten zu kristallinen mikroporösen Netzwerken eingehen. Von diesen wenigen, eher zufällig entdeckten Beispielen abgesehen, bleibt die Herstellung von dreidimensional geordneten porösen Strukturen aus Schichtmaterialien eine Herausforderung.

Eine Methode, um zu geordneten porösen Strukturen zu gelangen, ist der Einbau von molekularen Pfeilern („pillaring“)

in Schichtmaterialien durch Intercalation von geeigneten Molekülen in den Zwischenschichtraum. Mit diesem Ansatz sollte es prinzipiell möglich sein, Porengröße und -form und auch die chemische Reaktivität durch Wahl der intercalierenden Spezies zu steuern. In der Praxis ist dies jedoch mit etlichen Schwierigkeiten verbunden. Erstens kann der Fall eintreten, dass durch die Intercalation die Struktur innerhalb der Schichten gestört wird.^[2,12] Abbildung 1 zeigt

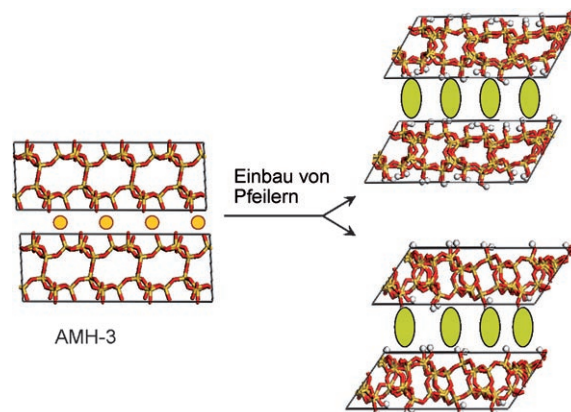


Abbildung 1. Strukturänderungen von AMH-3-Schichten bei der Intercalation von Dodecylamin.^[12] Eine Mischung aus mindestens zwei Strukturen mit unterschiedlichen Porengrößen und Si-O-Si-Mustern wird erhalten. Gelb: Si, rot: O, grüne Ovale: Pfeiler.

ein Beispiel aus unseren Arbeiten. In diesem Fall führt der Einbau von Dodecylamin-Pfeilern in das Schichtsilicat AMH-3 zu deutlichen Veränderungen in den Bindungsverhältnissen innerhalb der Schichten und in der Folge davon zur Fehlordnung der ursprünglichen Struktur.^[12] Ein anderes Beispiel findet sich bei der schichtförmigen Zeolithvorstufe MCM-22(P), wenn Cetyltrimethylammoniumionen intercaliert werden.^[2] In einigen Fällen lässt sich die Schichtstruktur aufrechterhalten, indem man sehr milde Intercalationsbedingungen anwendet.^[13] Ein zweites Problem besteht darin, dass eine Intercalation oft in einer ungeordneten (oder sogar flüssigkeitsähnlichen)^[14] Verteilung der intercalierenden Spezies im Zwischenschichtraum und einer turbostratisch fehlgeordneten Anordnung der Schichten resultiert (Abbildung 2a). Je nach Grad der Fehlordnung ist die strukturelle

[*] Prof. M. Tsapatsis, S. Maheshwari
Department of Chemical Engineering and Materials Science
University of Minnesota, 151 Amundson Hall
421 Washington Avenue SE, Minneapolis, MN 55455 (USA)
Fax: (+1) 612-626-7246
E-Mail: tsapatsi@cems.umn.edu

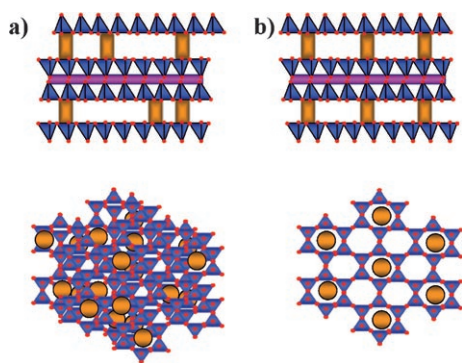


Abbildung 2. a) Schichtmaterial mit ungeordnet intercalierten Pfeilern. b) Dreidimensional geordnetes Schichtmaterial mit geordnet intercalierten Pfeilern und einheitlicher Porenstruktur, erhalten durch Breu und Mitarbeiter.^[16] Oben: Seitenansicht, unten: Aufsicht.

Charakterisierung solcher Materialien außerordentlich schwierig und erfordert die kombinierte Anwendung von Röntgenbeugungs- und fortgeschrittenen NMR-Techniken.^[15]

Diesbezüglich stellt eine neuere Arbeit von Breu und Mitarbeitern^[16] einen wichtigen Fortschritt für die Synthese von dreidimensional kristallinen Materialien mit wohldefinierter Porenstruktur ausgehend von Schichtmaterialien dar. Die Autoren präsentieren ein mikroporöses Material, das sie durch oxidativen Einbau von molekularen Pfeilern in Glimmer erhielten.^[16] Alle oben genannten Probleme konnten durch geschickte Wahl des Ausgangsmaterials und einer geeigneten Technik für den Einbau der Pfeiler umgangen werden. Die Schichtstruktur bleibt bestehen, und der Einbau der Pfeiler verläuft topotaktisch, wie das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse eindeutig belegt (Abbildung 2b). Die dreidimensionale Kristallinität geht mit einer wohldefinierten Porenstruktur im Zwischenschichtraum einher, die aus der geordneten Verteilung der Pfeiler resultiert. Bei solchen Selbstorganisationsprozessen ist die richtige Wahl des Ausgangsmaterials oft sehr wichtig. Entscheidend war, dass die Autoren als Vorstufe ein Schichtmaterial mit wohlgeordneter Struktur einsetzten, das außerdem eine gleichmäßige Ladungsverteilung aufwies. Letzteres wurde erreicht, indem aus der Schmelze und nicht durch Solvothermaltechniken kristallisiert wurde. Eine gleichmäßige Ladungsverteilung ist sehr wichtig, da diese die Positionierung der Pfeiler steuert, was sich wiederum auf die kristallographische Ordnung und die Porengrößenverteilung auswirkt. Dank des Fehlens von Stapelfehlern und anderen Fehlern im Ausgangs- und im „gepfeilerten“ Material sowie der Möglichkeit, große Einkristalle zu züchten, gelang es, die Struktur einschließlich der Orientierung der Pfeiler im Zwischenschichtraum durch Einkristallstrukturverfeinerung abzuleiten. Die Kenntnis der Pfeilerorientierung kann für bestimmte Anwendungen, z. B. von optisch oder magnetisch responsiven Pfeilern, wichtig sein. Eine Besonderheit dieses Materials liegt darin, dass es Leitfähigkeit innerhalb der Schichten mit einer geordneten Mikroporosität kombiniert, sodass die Eigenschaften eines Metamaterials resultieren.^[17]

Die Arbeiten beschränken sich nicht auf dieses einzelne Beispiel. Tatsächlich konnte das Pfeilerkonzept mit ähnlichen Techniken auf die Synthese eines mikroporösen Tonmaterials, Hectorit, ausgedehnt werden.^[18,19] Der entscheidende Aspekt scheint auch hier die Wahl eines Ausgangsmaterials zu sein, das keine Strukturdefekte und eine einheitliche Ladungsverteilung aufweist.

Eine der Einschränkungen der von Breu und Mitarbeitern beschriebenen Materialien liegt darin, dass sowohl Glimmer als auch Tonschichten sehr dicht sind und weder Siebeeigenschaften aufweisen noch eine Kommunikation zwischen den Zwischenschichträumen zulassen. So gesehen besteht die geordnete 3D-Struktur im Endeffekt aus zweidimensional geordneten Porenräumen. Darüber hinaus scheint der Einbau der Pfeiler auf schwachen kollektiven Wechselwirkungen zu beruhen, sodass die Strukturen in Gegenwart stark wechselwirkender Adsorbentien oder unter drastischen Umgebungsbedingungen instabil sein könnten. Die künftige Herausforderung bei der Synthese von neuartigen katalytisch aktiven und anderen Metamaterialien durch Einbau von molekularen Pfeilern besteht jetzt darin, die Arbeiten von Breu und Mitarbeitern^[16] auf andere komplexe Schichtmaterialien und auf Pfeilmoleküle mit reaktiven Gruppen zu erweitern.

Online veröffentlicht am 25. April 2008

- [1] J. S. Dailey, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 855.
- [2] A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Nature* **1998**, 396, 353.
- [3] Y. Oumi, T. Takeoka, T. Ikeda, T. Yokoyama, T. Sano, *New J. Chem.* **2007**, 31, 593.
- [4] R. Ma, Z. Liu, K. Takada, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5257.
- [5] E. P. Giannelis, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 29.
- [6] M. Fang, D. M. Kaschak, A. C. Sutorik, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12184.
- [7] E. R. Kleinfeld, G. S. Ferguson, *Science* **1994**, 265, 370.
- [8] R. G. Buchheit, H. Guan, S. Mahajanam, F. Wong, *Prog. Org. Coat.* **2003**, 47, 174.
- [9] J. L. Lutkenhaus, P. T. Hammond, *Soft Matter* **2007**, 3, 804.
- [10] M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, M. K. Rubin, *Science* **1994**, 264, 1910.
- [11] Y. X. Wang, H. Gies, J. H. Lin, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4181.
- [12] S. Choi, J. Coronas, E. Jordan, W. Oh, S. Nair, F. Onorato, D. F. Shantz, M. Tsapatsis, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 562; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 552.
- [13] S. Maheshwari, E. Jordan, S. Kumar, F. S. Bates, R. L. Penn, D. F. Shantz, M. Tsapatsis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1507.
- [14] S. C. Christiansen, D. Zhao, M. T. Janicke, C. C. Landry, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4519.
- [15] N. Hedin, R. Graf, S. C. Christiansen, C. Gervais, R. C. Hayward, J. Eckert, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9425.
- [16] A. Baumgartner, K. Sattler, J. Thun, J. Breu, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1664; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1640.
- [17] <http://en.wikipedia.org/wiki/Metamaterial>. Obwohl der Begriff „Metamaterial“ im Allgemeinen für makroskopische Komposite verwendet wird, wollen wir ihn in einem breiteren Sinne zur Bezeichnung von Materialien verwenden, die ungewöhnliche Eigenschaften in sich vereinen.
- [18] J. Breu, W. Seidl, J. Senker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 80.
- [19] M. Stocker, W. Seidl, L. Seyfarth, J. Senker, J. Breu, *Chem. Commun.* **2008**, 629.