

Bestimmung von Oberflächenpermeabilitäten aus transienten Konzentrationsprofilen in nanoporösen Materialien**

Despina Tzoulaki, Lars Heinke, Hyuna Lim, Jing Li, David Olson, Jürgen Caro, Rajamani Krishna, Christian Chmelik und Jörg Kärger*

Die Geschwindigkeit des Stoffaustauschs mit der Umgebung ist von großer Bedeutung für die technische Nutzung nanoporöser Materialien.^[1–3] Sie wird bestimmt vom Diffusionskoeffizienten innerhalb des porösen Materials und von dessen Oberflächenpermeabilität.^[4] Während sich die Diffusion in porösen Materialien bereits im Blickpunkt zahlreicher Veröffentlichungen befand,^[5–8] war die Oberflächenpermeabilität, deren Bedeutung in der Nanotechnologie und in den Biowissenschaften^[9] und der Medizin^[10] unbestritten ist, bisher kein Objekt quantitativer Überlegungen. Mit der Hilfe der Interferenzmikroskopie^[8,11] kann dies nun nachgeholt werden. Bisher zeigten die Beobachtungen transienter Konzentrationsprofile für die meisten nanoporösen Materialien deutliche Abweichungen vom Idealverhalten.^[12,13] Ferner veränderten sich die Konzentrationsprofile in wiederholten Adsorptions-Desorptions-Zyklen oft drastisch.^[14] Neuartige Kristalle von Zn(tbip),^[15] einer Metall-organischen Gerüstverbindung (metal-organic framework, MOF), sind sehr stabil, sodass die beinahe unbegrenzte Wiederholung von Adsorptions-Desorptions-Zyklen bei hervorragender Reproduzierbarkeit gelingt. Dank der außergewöhnlichen Qualität des Materials sind Messungen der Oberflächenpermeabilität unter Variation der Größe und Konzentration der Gastmoleküle und der Art des Experiments möglich (Untersuchung im Gleichgewichts- oder im Nichtgleichgewichtszustand). Übereinstimmungen in der Konzentrationsabhän-

gigkeit von Oberflächenpermeabilität und Diffusionskoeffizienten geben erste Einblicke in die Natur der Oberflächenbarrieren der untersuchten Systeme.

Der Austausch von Molekülen zwischen Wirtssystem und Umgebung kann mithilfe des 2. Fickschen Gesetzes unter Einbeziehung einer Randbedingung beschrieben werden [Gleichung (1) und (2)]. D , $j(x=0)$, α und c_{eq} stehen für den Transportdiffusionskoeffizienten im Wirtssystem, den Teilchenfluss durch die Oberfläche, die Oberflächenpermeabilität und die Konzentration an Sorbatmolekülen im Gleichgewicht mit der Umgebung.

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \quad (1)$$

$$j(x=0) = D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = \alpha(c(x=0) - c_{eq}) \quad (2)$$

Nach Gleichung (1) kann der Diffusionskoeffizient aus der räumlichen und zeitlichen Änderung der Konzentrationsprofile ermittelt werden.^[8,11] Oberflächenpermeabilitäten allerdings sind nur an der Kristalloberfläche direkt zugänglich und wurden daher aus der bestmöglichen Anpassung an die experimentellen Daten bestimmt.^[11,16] Während der Diffusionskoeffizient nur von der Konzentration der Sorbatmoleküle abhängt, ist die Oberflächenpermeabilität mit dem gesamten Konzentrationsintervall zwischen der aktuellen Randkonzentration ($c(x=0) = c_{surf}$) und der Gleichgewichtskonzentration c_{eq} korreliert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Oberflächenpermeabilität als Funktion der beiden Intervallgrenzen untersucht. Da die Oberflächenpermeabilität von Kristall zu Kristall variieren kann, muss deren Konzentrationsabhängigkeit an einem einzelnen Kristall ermittelt werden. Messungen dieser Art setzen eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Experimente voraus, die im Fall von Zn(tbip)^[15] gegeben war ($H_2tbip = 5$ -tert-Butylisophthalsäure).

Kristalle von Zn(tbip) haben eine gestreckte hexagonal-prismatische Form mit Längen von einigen hundert Mikrometern und Durchmessern von einigen zehn Mikrometern und weisen ein eindimensionales Poresystem auf, das parallel zu ihrer Längsachse verläuft (Abbildung 1a). Die Synthese der Kristalle ist in Lit. [15] beschrieben. Typische Kristalle, wie sie auch in den Experimenten benutzt wurden, sind in den Abbildungen 1b und 1c gezeigt. Die Proben wurden 1.5 Stunden bei 393 K im Vakuum aktiviert; als Sorbatmoleküle wurden Ethan, Propan und *n*-Butan ausgewählt. Die Sorptionsprozesse wurden durch Variation des Gasdrucks eingeleitet. Die Zeiten, nach denen sich die Gleichgewichtskonzentration im Kristall einstellte, variierten zwi-

[*] D. Tzoulaki, L. Heinke, Dr. C. Chmelik, Prof. Dr. J. Kärger
Institut für Experimentelle Physik I, Universität Leipzig
Linnéstraße 5, 04103 Leipzig (Deutschland)
Fax: (+49) 341-973-2549
E-Mail: kaerger@physik.uni-leipzig.de
H. Lim, Dr. J. Li, Prof. Dr. D. Olson
Department of Chemistry and Chemical Biology, Rutgers University
610 Taylor Road, Piscataway, NJ 08854 (USA)
Prof. Dr. J. Caro
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Leibniz-Universität Hannover
Callinstraße 3a, 30167 Hannover (Deutschland)
Prof. Dr. R. Krishna
Van't Hoff Institute for Molecular Sciences
University of Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 166
1018 WV Amsterdam (Niederlande)

[**] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), dem INDENS Marie Curie-Programm, der Studienstiftung des deutschen Volkes und dem Department of Energy (DOE) (Grant No. DE-FG02-08ER46491) für die finanzielle Unterstützung. Dr. J. M. van Banten wird für das Bereitstellen der Bilder der Kanalstruktur gedankt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200804785> zu finden.

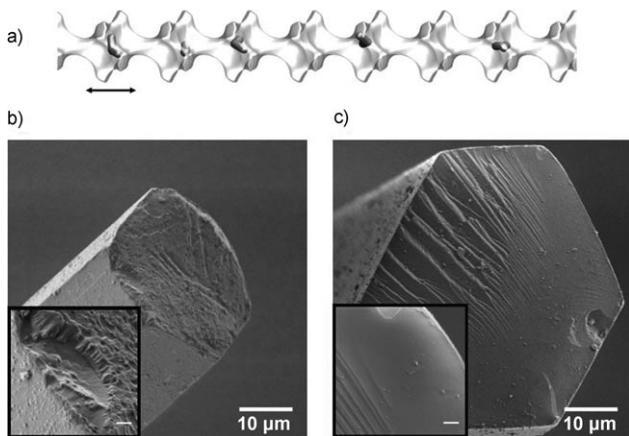


Abbildung 1. a) Schematische Darstellung der eindimensionalen Pore (Segment durch Pfeil gekennzeichnet) entlang der Längssachse eines Zn(tbip)-Kristalls mit Propanmolekülen. SEM-Bilder der Kristalloberfläche nach der Synthese (b) und nach dem Zerbrechen eines Kristalls (c). Einschübe zeigen vergrößerte Ausschnitte (Maßstab jeweils 1 µm).

schen 8.5–12 min für Ethan und 30 h für *n*-Butan. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustands wurden Traceraustauschexperimente ausgeführt, zu deren Beginn die Moleküle in der Gasphase mit ihren Isotopen ausgetauscht wurden. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur mit Interferenzmikroskopie^[8,11,16] und IR-Mikro-Imaging^[17] durchgeführt (siehe die Hintergrundinformationen für Details).

Abbildung 2 zeigt die aus einer Vielzahl von Adsorptions-Desorptions-Zyklen an einem einzelnen Kristall gewonnenen Daten für die Oberflächenpermeabilität. Die in den Messungen aufgezeichneten Konzentrationsprofile liefern Werte für die Randkonzentration und den Fluss durch die Oberfläche, aus denen nach Gleichung (2) die Oberflächenpermeabilität für jeden Wert von c_{surf} berechnet werden kann. Die so ermittelten Werte für die Oberflächenpermeabilitäten sind in Abbildung 2 als blaue Punkte dargestellt.

Die zu bestimmten Werten von c_{eq} und c_{surf} ermittelte Oberflächenpermeabilität ist unabhängig von der zu Beginn des Experiments im Kristall vorliegenden Sorbatkonzentration. Dies ist exemplarisch für zwei Experimente mit einer Gleichgewichtskonzentration von $c_{\text{eq}} = 0.9$ und Randkonzentrationen c_{surf} zwischen 0 und 0.9 (gefüllte Punkte) bzw. 0.5 und 0.9 (offene Punkte) aus Experimenten mit unterschiedlichen Druckschritten in Abbildung 2 dargestellt. Da angenommen wird, dass die Oberflächenpermeabilität ausschließlich von den Rand- und Gleichgewichtskonzentrationen abhängt (und damit unabhängig von der genauen Form der Konzentrationsprofile innerhalb des Kristalls ist), bestätigt die relativ gute Übereinstimmung der aus diesen beiden Experimenten gewonnenen Oberflächenpermeabilitäten die Konsistenz der Messungen.

Die Abhängigkeit der Oberflächenpermeabilität von zwei unabhängigen Parametern würde den praktischen Nutzen einer solchen Darstellungsform stark einschränken. Daher wurde nach einer Möglichkeit gesucht, diese beiden Parameter zu kombinieren. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Oberflächenbarriere gut als Funktion des arithmetischen Mittels aus Rand- und Gleichgewichtskonzentration, $(c_{\text{eq}} + c_{\text{surf}})/2$, darstellen lässt. Das Ergebnis einer entsprechenden

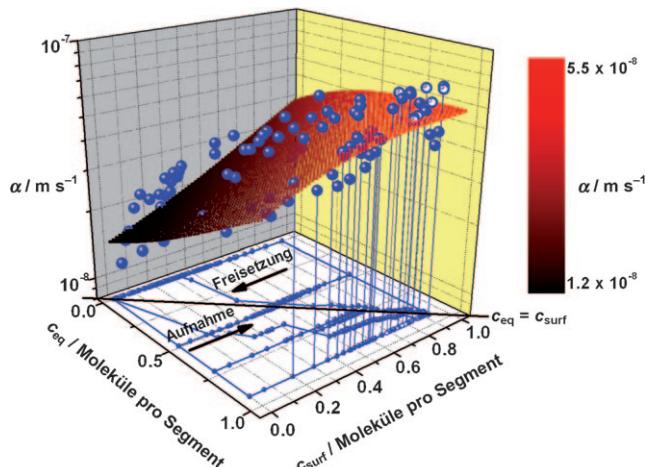


Abbildung 2. Oberflächenpermeabilität α von Propan (blaue Punkte) als Funktion von Gleichgewichtskonzentration c_{eq} und Randkonzentration c_{surf} im Kristall. Die Werte stammen aus jeweils 6 Adsorptions- und Desorptionsexperimenten (jeweils 5 Experimente mit konstantem Gasdruck und 1 Experiment mit zeitlich variablem Druck). Durch Projektion jedes Punkts in die Grundebene lässt sich das zugehörige Paar aus Oberflächen- und Gleichgewichtskonzentration ablesen, das dem jeweiligen mithilfe von Interferenzmikroskopie ermittelten Konzentrationsprofil entnommen ist. Die Geraden mit konstanter Gleichgewichtskonzentration gehören jeweils zu einem Adsorptions- ($c_{\text{surf}} < c_{\text{eq}}$) bzw. Desorptionsexperiment ($c_{\text{surf}} > c_{\text{eq}}$) bei konstantem Außendruck, die übrigen beiden Kurven entstammen dem Adsorptions-Desorptions-Zyklus mit variablem Gasdruck. Die eingefügte Fläche gibt die beste Anpassung der Oberflächenpermeabilität als Funktion der mittleren Konzentration $(c_{\text{eq}} + c_{\text{surf}})/2$ wieder. Die offenen blauen Punkte gehören zu einem Experiment mit einer Anfangskonzentration von 0.5 und einer Gleichgewichtskonzentration von 0.9 Molekülen pro Segment.

Anpassung ist in Abbildung 2 als dreidimensionale Fläche eingetragen. Die Oberflächenpermeabilität variiert zwischen 1.2 und $5.5 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$, wie durch den Farbverlauf von schwarz zu rot angezeigt wird. Die Oberflächenpermeabilität ist also im Wesentlichen unabhängig von der Differenz aus der aktuellen Oberflächenkonzentration und dem Gleichgewichtswert, und damit unabhängig von der Höhe des Druckschritts, sowie symmetrisch in Bezug auf Adsorption und Desorption.

Abbildung 3 a zeigt die Oberflächenpermeabilitäten aus Abbildung 2 als Funktion von $(c_{\text{eq}} + c_{\text{surf}})/2$ sowie die aus den Konzentrationsprofilen mithilfe von Gleichung (1) berechneten Transportdiffusionskoeffizienten für Propan. Ihre Konzentrationsabhängigkeiten weisen bemerkenswerte Ähnlichkeiten auf. Diese Übereinstimmung ließ sich für einen weiteren Kristall (Abbildung 3 b) der gleichen Probe bestätigen, was auf ein allgemeines Verhalten hindeutet. Dabei unterscheiden sich die ermittelten Diffusionskoeffizienten zwischen einzelnen Kristallen der gleichen Probe nur um maximal 20 %, während sich die Oberflächenpermeabilität um den Faktor 2 ändern kann. Diese Beobachtung ist in Einklang mit der Tatsache, dass in unterschiedlichen Kristalle der Porenraum im Wesentlichen vergleichbar ist, während sich die Beschaffenheit der Oberfläche – und damit die Oberflächenpermeabilität – wesentlich stärker ändern kann.

In Abbildung 4 a und 4 b sind die Oberflächenpermeabilitäten und Diffusionskoeffizienten für Ethan und *n*-Butan

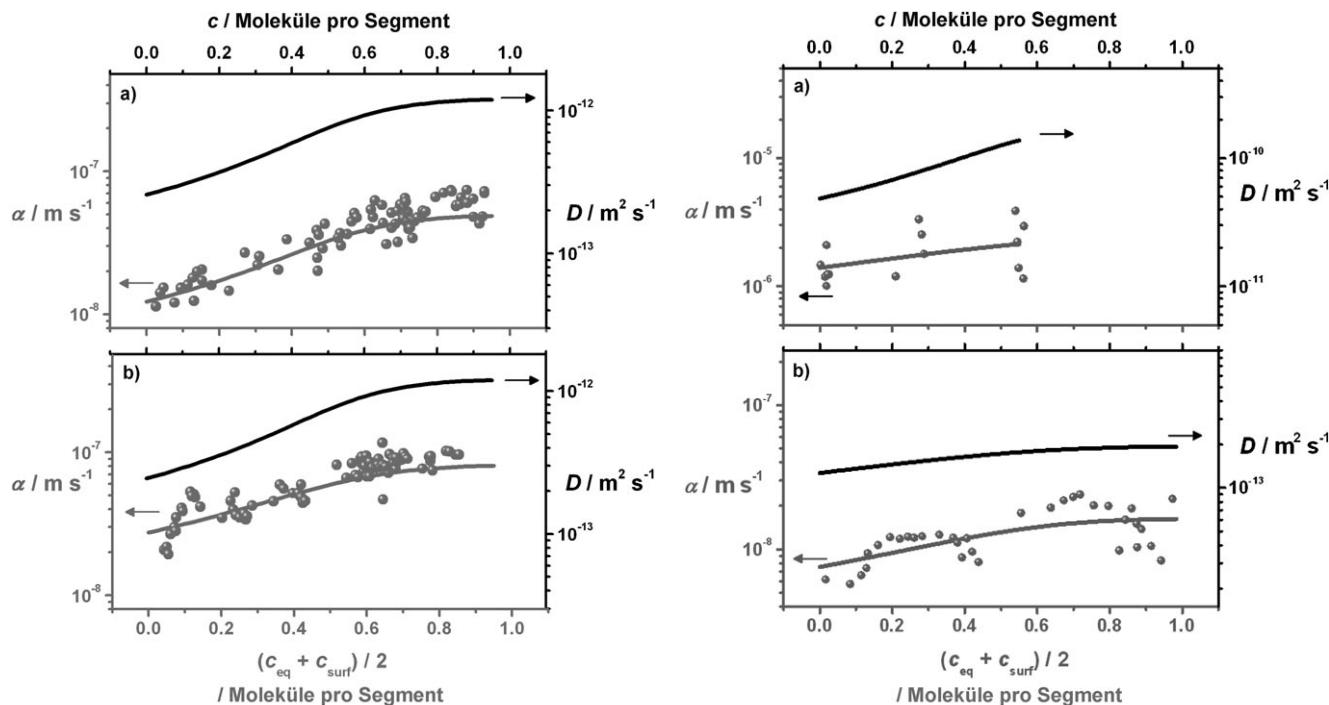


Abbildung 3. Transportdiffusionskoeffizient D und Oberflächenpermeabilität α von Propan in Zn(tbip) für den in Abbildung 2 betrachteten Kristall (a) und einen weiteren Kristall der gleichen Probe (b) als Funktion der Konzentration c und der mittleren Konzentration $(c_{\text{eq}} + c_{\text{surf}})/2$.

aufgetragen. Für *n*-Butan zeigen Oberflächenpermeabilität und Diffusionskoeffizient die schon für Propan beobachteten Konzentrationsabhängigkeiten, bei allerdings leicht kleineren Absolutwerten. Werden der ähnliche kinetische Durchmesser (ca. 4.3 Å)^[18] und die etwas größere Länge von *n*-Butan gegenüber Propan in Betracht gezogen, so entspricht dies gerade dem erwarteten Verhalten. Der Grund für den drastischen Anstieg des Diffusionskoeffizienten und der Oberflächenpermeabilität um zwei Größenordnungen für Ethan sowie den Unterschied in der Konzentrationsabhängigkeit liegt möglicherweise im deutlich kleineren kinetischen Durchmesser der Ethanmoleküle (ca. 3.8 Å^[18]). In Abbildung 4c sind die aus transienten, also unter Nichtgleichgewichtsbedingungen ablaufenden, Sorptionsprozessen gewonnenen Transportdiffusionskoeffizienten und Oberflächenpermeabilitäten von Propan (siehe auch Abbildung 3a) mit den durch IR-Mikro-Imaging in Traceraustauschexperimenten (also im Sorptionsgleichgewicht) ermittelten Daten gemeinsam dargestellt. Der Selbstdiffusionskoeffizient ist dabei deutlich kleiner als der Transportdiffusionskoeffizient und nimmt im Unterschied zu diesem mit steigender Konzentration ab. Dies hängt mit den räumlichen Gegebenheiten in den Poren zusammen: Der Porenraum besteht aus Segmenten (siehe Abbildung 1a), die nicht mehr als ein Molekül aufnehmen können. Daher ist ein Platzwechsel von Molekülen in benachbarten Porensegmenten sehr unwahrscheinlich. Während solche Platzwechsel für den Stofftransport nicht von Bedeutung sind und deshalb die Transportdiffusion nicht verringern, sind sie der begrenzende Faktor in Traceraustauschexperimenten und somit für die ermittelten Selbstdif-

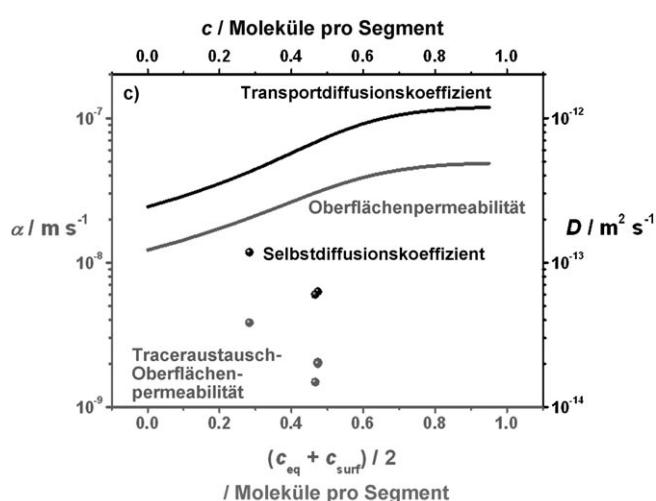


Abbildung 4. Diffusionskoeffizienten D und Oberflächenpermeabilität α aus transienten Sorptionsexperimenten bei Raumtemperatur für a) Ethan und b) *n*-Butan, gemessen an dem in Abbildung 3 b betrachteten Kristall. c) Vergleich der Werte für Propan für transiente Sorption und unter Gleichgewichtsbedingungen (Selbstdiffusionskoeffizient und Traceraustausch-Oberflächenpermeabilität).

fusionskoeffizienten. Der Selbstdiffusionskoeffizient ist daher immer kleiner als der Transportdiffusionskoeffizient und nimmt mit steigender Beladung ab. Die aus den Traceraustauschexperimenten ermittelten Oberflächenpermeabilitäten zeigen wieder eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit wie die Diffusionskoeffizienten und nehmen also ebenfalls mit steigender Beladung ab.

Dieser erstaunliche Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizienten und Oberflächenpermeabilitäten legt nahe, dass der auftretende Transportwiderstand eher durch die Blockierung eines bestimmten (großen) Anteils der Poren an der Oberfläche des Kristalls entsteht als durch eine teilweise

Blockierung aller Poren. Durch Fehlstellen im Inneren der Kristallstruktur kommt es zu einem Ausgleich der Sorbatkonzentration über den gesamten Kristall. In Übereinstimmung damit zeigt Abbildung 1b Aufwachsungen auf der Kristalloberfläche, die den Grund für die beobachtete Oberflächenbarriere darstellen könnten.

Die zufällige Natur des Oberflächenwiderstands und die Unterschiede in den Aufwachsungen führen zu unterschiedlichen Oberflächenpermeabilitäten bei verschiedenen Kristallen. Diese Abweichungen sind merklich größer als die aus kleinen, aber unvermeidlichen Ungenauigkeiten in den Konzentrationsprofilen (siehe Hintergrundinformationen) herrührende Streuung der für ein und denselben Kristall bei verschiedenen Messungen ermittelten Werte für die Oberflächenpermeabilität.

Weiterhin wurde beobachtet, dass die Oberflächenpermeabilitäten an den beiden Seiten eines Kristalls sehr gut übereinstimmen. Dies weist darauf hin, dass die Oberflächenbarrieren nicht im Laufe des Kristallisierungsprozesses selbst entstehen, da in diesem Fall das Auftreten von unterschiedlichen Permeabilitäten bei verschiedenen Kristallen, aber gleichen Permeabilitäten auf beiden Seiten ein und desselben Kristalls nur schwer nachvollziehbar wäre. Es wird daher angenommen, dass das Auftreten von Oberflächenbarrieren in einem Zusammenhang mit den Umgebungsbedingungen steht, denen der Kristall während der Herstellung und der Lagerung bis zum Beginn des Experiments ausgesetzt war, da diese an beiden Enden des Kristalls ähnlicher sein sollten als für unterschiedliche Kristalle.

Die beobachtete Symmetrie sollte verschwinden, wenn Kristalloberflächen mit unterschiedlicher „Vergangenheit“ betrachtet werden. Um dies zu überprüfen, wurde ein Kristall kurz vor Beginn eines Sorptionsexperiments zerbrochen (siehe Abbildung SI4 in den Hintergrundinformationen). Wie erwartet, war die Oberflächenpermeabilität an der frisch gebrochenen Seite (etwa um das Zehnfache) größer als auf der „alten“ Seite des Kristalls.

Es konnte eine erste umfangreiche Sammlung von Daten zur Quantifizierung von Oberflächenbarrieren geschaffen werden. Die bemerkenswerte Übereinstimmung in der Konzentrationsabhängigkeit von Oberflächenbarrieren und Diffusionskoeffizienten deutet auf eine enge Beziehung der elementaren Prozesse von Diffusion und Permeation hin und legt nahe, dass die Permeation in relativ kleinen Bereichen der Kristalloberfläche mit unendlich hoher Permeabilität stattfindet, während der größte Teil der Kristalloberfläche vollkommen blockiert ist. Die aus den ersten Experimenten nach der Aktivierung ermittelten Oberflächenbarrieren konnten bei allen nachfolgenden Adsorptions- und Desorptionsexperimenten bestätigt werden. Die Experimente selbst leisteten also, im Unterschied zu den in Lit. [14] vorgestellten Experimenten mit Isobutan und Silicalith, in denen die Anlagerung von geringen Mengen Wassers an der Kristalloberfläche die Oberflächenbarrieren verstärkte, keinen Beitrag zu der Entstehung von Oberflächenbarrieren. Mit den Mikroskopaufnahmen (Abbildung 1b und c) als Grundlage kann angenommen werden, dass amorphe Anlagerungen, die Teile der Kristalloberfläche bedecken, zu den beobachteten Oberflächenbarrieren führen.

Einen zusätzlichen Beitrag zur Entstehung der Oberflächenbarrieren können an der Kristalloberfläche adsorbierte Moleküle liefern, die nicht durch das Evakuieren der Küvette zwischen einzelnen Adsorptions-Desorptions-Zyklen entfernt werden konnten. Das Entfernen solcher Verunreinigungen erfordert den Einsatz hoher Temperaturen. Dies ist zurzeit unter dem Mikroskop nicht möglich. Eine weitere Verfeinerung des Versuchsaufbaus, um bestimmte Kristalle auch nach dem Erhitzen noch zuverlässig identifizieren zu können, ist daher von entscheidender Bedeutung für die Vertiefung der gewonnenen Erkenntnisse über die Entstehung von Oberflächenbarrieren. Künftige Studien werden zusätzlich durch die Bedeutung von Transportphänomenen für die technologische Anwendung solcher poröser Materialien motiviert sein.

Eingegangen am 1. Oktober 2008
Online veröffentlicht am 3. April 2009

Stichwörter: Koordinationspolymere · Nanoporöse Materialien · Oberflächenpermeabilitäten · Transportwiderstände

- [1] F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [2] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [3] M. Dincă, J. R. Long, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6766.
- [4] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon, Oxford, **1975**.
- [5] „Diffusion in zeolite molecular sieves“: D. M. Ruthven, M. F. M. Post in *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [6] J. Kirstein, B. Platschek, C. Jung, R. Brown, T. Bein, C. Bräuchle, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 303.
- [7] R. Krishna, J. M. van Baten, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *109*, 91.
- [8] D. Tzoulaki, L. Heinke, W. Schmidt, U. Wilczok, J. Kärger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4018; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3954.
- [9] R. Bausinger, K. von Gersdorff, K. Braeckmans, M. Ogris, E. Wagner, C. Bräuchle, A. Zumbusch, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1598; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1568.
- [10] C. Xiao, D. J. Moore, M. E. Rerek, C. R. Flach, R. Mendelsohn, *J. Invest. Dermatol.* **2005**, *124*, 622.
- [11] J. Kärger, P. Kortunov, S. Vasenkov, L. Heinke, D. B. Shah, R. A. Rakoczy, Y. Traa, J. Weitkamp, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7846.
- [12] E. Lehmann, S. Vasenkov, J. Kärger, G. Zadrozna, J. Kornatowski, Ö. Weiss, F. Schüth, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4685.
- [13] E. Lehmann, C. Chmelik, H. Scheidt, S. Vasenkov, B. Staudte, J. Kärger, F. Kremer, G. Zadrozna, J. Kornatowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8690.
- [14] D. Tzoulaki, W. Schmidt, U. Wilczok, J. Kärger, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *110*, 72.
- [15] L. Pan, B. Parker, X. Huang, D. H. Olson, J. Y. Lee, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4180.
- [16] P. Kortunov, L. Heinke, S. Vasenkov, C. Chmelik, D. B. Shah, J. Kärger, R. A. Rakoczy, Y. Traa, J. Weitkamp, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23821.
- [17] C. Chmelik, A. Varma, L. Heinke, D. B. Shah, J. Kärger, F. Kremer, U. Wilczok, W. Schmidt, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6012.
- [18] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.