

Mit neuen Methoden zu neuen Zeolithen

Michael O'Keeffe*

Röntgenbeugung · Strukturaufklärung · Zeolithe

Zeolithe gehören zu den nützlichsten anorganischen Materialien und werden in der Katalyse (besonders in der petrochemischen Industrie), für Trennungen (insbesondere von N_2 und O_2 in Luft), als Ionenaustauscher (z.B. zur Wasserentwässerung in Waschmitteln) und als Adsorbentien (Trockenmittel) verwendet. Die jährliche Produktion beträgt mehrere Millionen Tonnen.^[1]

Das grundlegende Strukturmerkmal von Zeolithen ist ein Gerüst aus tetraedrisch koordinierten, über Sauerstoffatome miteinander verknüpften Kationen, gewöhnlich Silicium, Aluminium und Phosphor. Die Topologie ihrer Struktur entspricht einem vierfach koordinierten Netz, wobei die tetraedrisch umgebenen Atome (T) die Knoten sind, während O-Brücken die Kanten darstellen. In den vergangenen 50 Jahren gab es viele Studien zur Synthese neuer Materialien, und die Zahl an bekannten^[2] Gerüsttopologien hat sich von 27 im Jahr 1970 auf derzeit 179 erhöht, wovon 30 in Mineralen vorkommen. Für die weitverbreiteten, industriell bedeutsamen Materialien sind nur etwa 10 Gerüsttypen relevant.

Es erscheint aber vorstellbar, dass es extrem viele unterschiedliche Gerüste gibt, die für stabile Zeolithe geeignet wären.^[3] Das wirft die Frage auf, weshalb trotz aller Anstrengungen erst so wenige Strukturtypen bekannt sind. Dabei muss man berücksichtigen, dass die Synthese von Zeolithen generell sehr anspruchsvoll ist. Sie erfordert spezifische organische Basen als strukturdireigende Agentien und muss mit einer genau definierten Zusammensetzung der Reagenzien innerhalb eines engen Temperaturbereichs ausgeführt werden.

Da die Zeolithe gegenüber den einfacheren Oxidformen ihrer Komponenten außerdem metastabil sind (die stabile Form von Siliciumdioxid ist zum Beispiel Quarz), muss die Synthese bei niedrigen Temperaturen erfolgen, und die Kristallinität der Produkte ist im Allgemeinen schlecht. Daten aus Pulverröntgenbeugungsanalysen (PXRD) sind in Regel von minderer Qualität, nicht zuletzt wegen der vielen überlappenden Reflexe, sodass eine Lösung der oftmals immens komplexen Strukturen häufig scheitert. Wichtige neue Entwicklungen könnten aber für einen beträchtlichen Fortschritt bei der PXRD und in der Zeolithforschung sorgen.

Eine dieser Entwicklungen verknüpft die Elektronenmikroskopie (EM) mit der PXRD.^[4] In der betreffenden Arbeit

wurden die Phasen, die durch EM bestimmt worden waren, mit den PXRD-Daten kombiniert. Diese Methode ermöglichte die Lösung einer außerordentlich komplexen Zeolithstruktur (TNU-9, Zeolith des Strukturtyps TUN), deren Gerüst 24 topologisch und kristallographisch unterschiedliche Knoten enthält. Die Autoren Baerlocher, McCusker und Terasaki erhielten für diese und weitere Arbeiten im Jahr 2007 den Breck Award der International Zeolite Association.

Etwa zur gleichen Zeit beschrieben Oszlányi und Sütő ihre „Charge-flipping“-Methode, ein neues Verfahren zur Strukturlösung mit direkten Methoden.^[5] Das Röntgenbeugungsmuster eines Kristalls ist die Fourier-Transformierte seiner Elektronendichte. Allerdings sind nur die Amplituden, nicht jedoch die Phasen der Fourier-Koeffizienten (Strukturfaktoren) bekannt. Die „Charge-flipping“-Methode beruht auf der Tatsache, dass die Elektronendichte in einem Kristall stets positiv und nur innerhalb eines kleinen Volumenanteils um die Atome relativ hoch ist (diese Eigenschaften der Elektronendichte sind die Grundlage für die Anwendung „direkter Methoden“). Bei diesem Algorithmus werden zuerst zufällige Phasen mit den bekannten Amplituden kombiniert. Die entsprechende Fourier-Transformierte ergibt eine Dichtefunktion mit positiven und negativen Werten. Im wesentlichen (es existieren verschiedene Versionen, die von einander leicht abweichen) werden die großen negativen Werte in positive geändert („flipping“), und es wird ein neuer Satz von Phasen für diese Dichtefunktion berechnet. Dieses Vorgehen wird iteriert, was für viele Einkristalldatensätze rasch zur korrekten Struktur führt. Es wurde gezeigt, dass das „Flipping“-Verfahren, trotz der sich überlagernden Peaks, auch mit Pulverdaten erfolgreich sein kann.^[6] Ein Vorteil dieser Methode ist, dass man keine vorherige Kenntnis der Kristallsymmetrie benötigt, und sie wurde sogar auf nicht-periodische Strukturen angewendet.^[7] Auch ist sie, im Unterschied zu anderen direkten Methoden, schon Studienanfängern leicht zu vermitteln. Das ist deshalb von Belang, weil die Röntgenkristallographie für Synthesechemiker zwar von herausragender Bedeutung ist, aber im Detail allzu oft nur ungenügend verstanden wird.

Ein nächster bedeutender Schritt auf dem Weg zur Bestimmung von Kristallstrukturen komplexer Materialien mit PXRD war die Einführung des Histogrammabgleichs (histogram matching).^[8] Diese ursprünglich aus der Bildverarbeitung stammende Technik wurde anfangs in der Proteinkristallographie genutzt.^[9] Sie beruht darauf, dass die Histogramme der Häufigkeitsverteilung von Elektronendichten für ähnliche Materialien ebenfalls ähnlich sind. Man löst also eine Zeolithstruktur, indem man die berechneten Elektro-

[*] Prof. M. O'Keeffe
Department of Chemistry and Biochemistry
Arizona State University, Tempe, AZ 85287 (USA)
E-Mail: mokeeffe@asu.edu

nendichten solange anpasst, bis die Werte ein Histogramm ergeben, das dem berechneten Histogramm eines Zeoliths mit bekannter Struktur entspricht. Insbesondere werden die aus überlappenden Reflexen resultierenden Peaks periodisch auf die Einzelkomponenten aufgeteilt, sodass ein Abgleich der Histogramme möglich ist.

Mit diesen Methoden wurden weitere spektakuläre Ergebnisse erzielt. So gelang, in Kombination mit der Elektronenmikroskopie, die Lösung der Struktur von IM-5 (Zeolith des Strukturtyps IMF) aus PXRD-Daten,^[10] was mit anderen Verfahren zuvor lange Zeit vergeblich versucht worden war. Auch diese Zeolithstruktur enthält 24 topologisch unterschiedliche, tetraedrisch koordinierte Atome. Das gleiche Verfahren führte auch zur Lösung der Struktur des Zeoliths SSZ-74, ebenfalls mit 24 tetraedrischen Plätzen (von denen in diesem Fall aber einer unbesetzt bleibt).^[11]

Die drei genannten Zeolithe – TNU-9, IM-5 und SSZ-74 – haben unterschiedliche, sehr interessante katalytische Eigenschaften. Ihre jeweiligen Synthesen erfolgen mit sehr ähnlichen Basen als strukturdirezierenden Agentien, und die Struktureigenschaften entsprechen denen anderer bekannter Zeolithe (ausgenommen die unbesetzten Plätze im SSZ-74).

Als letztes Beispiel soll noch die Struktur eines Zeoliths (ITQ-37) erwähnt werden, für dessen Synthese ein neuartiges organisches strukturdirezierendes Agens verwendet wurde, und die ebenfalls mit einer Kombination der Elektronenmikroskopie und der „Charge-flipping“-Methode aus PXRD-Daten gelöst wurde.^[12] Es scheint erwiesen, dass diese Struktur mit keiner der anderen bekannten Methoden gelöst werden könnte. Die Gerüststruktur des Materials, eines kubischen Germanosilicats mit 10 topologisch unterschiedlichen tetraedrischen Plätzen, ist von keinem anderen Zeolith bekannt. Namentlich zeigt es von allen bekannten Zeolithen die niedrigste Gerüstdichte (tetraedrisch umgebene Atome pro Volumeneinheit) sowie die größten Porenöffnungen (30er-Ringe). Um die Struktur im Folgenden eingehender diskutieren zu können, soll zuerst kurz auf das Netz eingegangen werden, das dieser Topologie zugrundeliegt.

Das Netz hat das Symbol srs und ist das einzige dreifach koordinierte Netz, dessen Knoten eine dreifache Symmetrie aufweisen (und daher auch das einzige, in dem sämtliche Knoten äquivalent sind). Obwohl es sehr häufig in Materialien vorkommt, wird es oft nicht erkannt.^[13] Es ist chiral, und seine Links- und Rechtsformen können miteinander verwachsen (Abbildung 1a). Man stelle sich diese beiden Netze nun als ursprünglich dünne Röhren vor, die solange einheitlich aufgeblasen werden, bis sie zusammentreffen. Die periodische Fläche, an der die beiden Netze aneinanderstoßen, entspricht der bekannten Gyroid- oder G-Fläche.^[13] In der Zeolithchemie kennt man diese Fläche als die geometrische Grundlage mesoporöser Silicate des MCM-48-Typs.^[1] In diesen Materialien folgt eine Schicht von amorphem Siliciumdioxid der G-Fläche, und es wird ein bikontinuierliches Kanalsystem gebildet, dessen Topologie zwei miteinander verwachsenen srs-Netzen entspricht. In diesem Fall ist die Struktur nicht chiral, da sowohl die Links- als auch die Rechtsform des Netzes vorhanden sind. Jüngst wurde über ein geordnetes mesoporöses Germanat (SU-M) berichtet, das auf dieser Struktur beruht.^[14] Dies ist aber kein Zeolith im

herkömmlichen Sinne, da sich dieser Begriff auf Strukturen mit tetraedrisch umgebenen Gerüstatomen beschränkt (SU-M enthält zusätzlich auch sechsfach koordinierte Germaniumzentren). Hinsichtlich der Poren- und Ringgröße ist dieses Material unter den kristallinen Oxiden bisher ohne Beispiel.

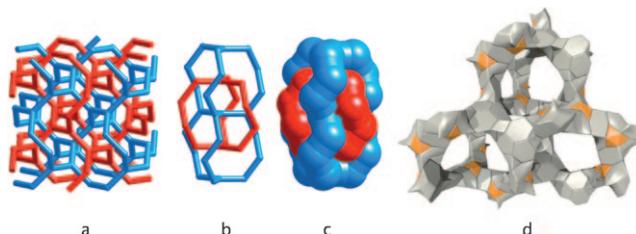


Abbildung 1. a) Zwei sich durchdringende srs-Netze mit entgegengesetzter Händigkeit. b) Ein Fragment aus (a), wobei die Grundeinheit (eine Kachel) rot eingefärbt ist. c) Das Netz aus (b) im aufgeblasenen Zustand. d) Ausschnitt der ITQ-37-Struktur; die parkettiert dargestellte Fläche entspricht topologisch der G-Fläche (Abbildung von C. Bonneau).

Die ITQ-37-Struktur stellt eine interessante Abwandlung des gleichen Motivs dar. Wiederum kann man sich zwei srs-Netze vorstellen, wobei eines der Netze nunmehr allerdings stärker aufgeblasen wird als das andere. Auch in diesem Fall hat die periodische Kontaktfläche zwischen den beiden Netzen die Topologie einer G-Fläche. Jedoch existieren jetzt „breite“ und „schmale“ Kanäle, und die resultierende Struktur ist chiral. Das Bauprinzip der Struktur von ITQ-37 ist wie folgt: Die Gerüstatome besetzen die schmalen Kanäle (Abbildung 1d), und das Poresystem entspricht den breiten Kanälen. Es existieren noch andere Zeolithe, deren Gerüste durch eine Parkettierung („tiling“) periodischer Flächen beschrieben werden können (für Beispiele siehe Lit. [3]).

Die beiden anderen bekannten Zeolithe, die auf der G-Fläche beruhen, sind Analcim (Zeolith des Strukturtyps ANA) und UCSB-7 (BSV), und diese enthalten jeweils nur tetraedrisch koordinierte Atome einer einzigen Art. Dagegen beteiligen sich im ITQ-37 acht von zehn tetraedrisch umgebenen Atomen an der Parkettierung der Flächen, und aus den 10er-Ringen des srs-Netzes werden in der Zeolithstruktur 30er-Ringe.

Unsere Kenntnis über die Zeolithgerüste wurde also durch die neuen Methoden der Analyse von PXRD-Mustern, und insbesondere durch ihre Kombination mit der Elektronenmikroskopie, auf spektakuläre Weise erweitert. Drei der hier erwähnten neuen Strukturen sind erheblich komplexer als alle zuvor bekannten, weil sie eine größere Zahl topologisch unterschiedlicher Gerüstknoten aufweisen. Die vierte Struktur hat die niedrigste Gerüstdichte und enthält die größten Ringe aller Zeolithe, und die betreffende Gerüststruktur ist durch neuartige Merkmale charakterisiert. Eine kreative Wahl der strukturdirezierenden Agentien und weitere Verbesserungen der Methoden zur Strukturbestimmung werden noch zu einigen Überraschungen führen. Nichtsdestotrotz bleibt es rätselhaft, warum von den vielen für Zeolithe

vorhergesagten Topologien bisher erst so wenige auch tatsächlich gefunden worden sind.

Eingegangen am 1. Juli 2009

Online veröffentlicht am 11. September 2009

- [1] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, H. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, Wiley, Singapore, **2007**.
- [2] C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2007**. <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [3] O. Delgado-Friedrichs, M. D. Foster, M. O'Keeffe, D. M. Proserpio, M. M. J. Treacy, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2533–2554.
- [4] F. Gramm, C. Baerlocher, L. B. McCusker, S. J. Warrender, P. A. Wright, B. Han, S. B. Hong, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2006**, *444*, 79–81.
- [5] a) G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2004**, *60*, 134–141; b) G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 123–128.
- [6] J. Wu, K. Leinenweber, J. C. H. Spence, M. O'Keeffe, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 647–652.
- [7] J. C. H. Spence in *The Science of Microscopy*, (Hrsg.: P. W. Hawkes, J. C. H. Spence), 2. Aufl., Springer, New York, **2008**.
- [8] C. Baerlocher, L. B. McCusker, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **2007**, *222*, 47–53.
- [9] K. Y. J. Zhang, P. Main, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 41–46.
- [10] C. Baerlocher, F. Gramm, L. Massüger, L. B. McCusker, Z. He, S. Hovmöller, X. Zou, *Science* **2007**, *315*, 1113–1116.
- [11] C. Baerlocher, D. Xie, L. B. McCusker, S.-J. Hwang, I. Y. Chan, K. Ong, A. W. Burton, S. I. Jones, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 631–635.
- [12] J. Sun, C. Bonneau, A. Cantin, A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, M. Moliner, D. Zhang, M. Li, X. Zou, *Nature* **2009**, *458*, 1154–1158.
- [13] S. T. Hyde, M. O'Keeffe, D. M. Proserpio, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8116–8121; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7996–8000.
- [14] X. Zou, T. Conradsson, M. Klingstedt, M. S. Dadachov, M. O'Keeffe, *Nature* **2005**, *437*, 716–719.