

Ein Meilenstein in der Strukturaufklärung nanoporöser Festkörper: Kombination dreier komplementärer Methoden**

John Meurig Thomas* und Rowan K. Leary

Cracken · Heterogene Katalyse · Hierarchische
Zeolithe · Nanoporöse Materialien ·
Strukturaufklärung

Die kürzlich beschriebene Strukturaufklärung^[1] eines neu entwickelten mesostrukturierten Zeolith-Y, der sich als exzellenter Cracking-Katalysator bewährt hat,^[2] durch Garcia-Martinez et al. stellt einen Meilenstein in der Charakterisierung von nanoporösen Feststoffen im Allgemeinen und insbesondere von industriell bedeutsamen Katalysatoren dar. Der entscheidende Aspekt dieser Studie war die geschickte Kombination dreier komplementärer Verfahren, von denen zwei bereits bestens bekannt waren und ein drittes kürzlich vorgestellt wurde. Diese Verfahren sind: 1) eine erweiterte Analyse von Gasadsorptionsisothermen mittels nicht-lokaler Dichtefunktionaltheorie einschließlich Hysterese-Scanning, was eine indirekte, aber quantitativ aufschlussreiche Untersuchungsmethode ist,^[3] 2) Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)^[4] einschließlich hochauflösender bildgebender Tomographie und Elektronentomographie (ET)^[5] sowie 3) Rotationsselektronenbeugung (RED; auch Elektronenbeugung an rotierender Probe) als eine weitere direkte Methode, welche eine schnelle Aufzeichnung des reziproken Gitters erlaubt und strukturelle Details nanometergroßer Materialien liefert.^[6]

Der zum Cracken von Rohöl verbreitet eingesetzte Zeolith-Y hat den Nachteil einer langsamen Diffusion der Edukt- und Produktmoleküle in das Innere des mikroporösen Zeolithkatalysators hinein und aus ihm heraus. Um diesen Nachteil zu beseitigen, entwickelten Garcia-Martinez et al.^[2] eine Strategie, um die Größe der Mesoporen gezielt einzustellen. Dies wird durch sogenannte Tensid-Templatierung erreicht, ein postsynthetischer Prozess, der zu hierarchischen Zeolithen führt, die also nicht nur Mikroporen (so wie die ursprüngliche Probe) enthalten, sondern auch Mesoporen (20–500 Å) oder sogar Makroporen (≥ 500 Å). Dieser Auf-

bau ermöglicht ein einfaches Eindringen von Reaktanten in das Innere und die Freisetzung von Produktmolekülen aus dem Inneren heraus. Die daraus resultierenden Verbesserungen in der katalytischen Leistung sind markant, und man erhält beim Cracken einen deutlich erhöhten Anteil an Kraftstoffen, wie z. B. Benzin und Leichtöl.^[1,2]

In ihrer quantitativen Untersuchung des mesostrukturierten Zeolith-Y, der bereits kommerzialisiert und mit hervorragender Leistungsfähigkeit bei Raffinationsprozessen eingesetzt worden ist,^[2] konnten Garcia-Martinez et al.^[1]

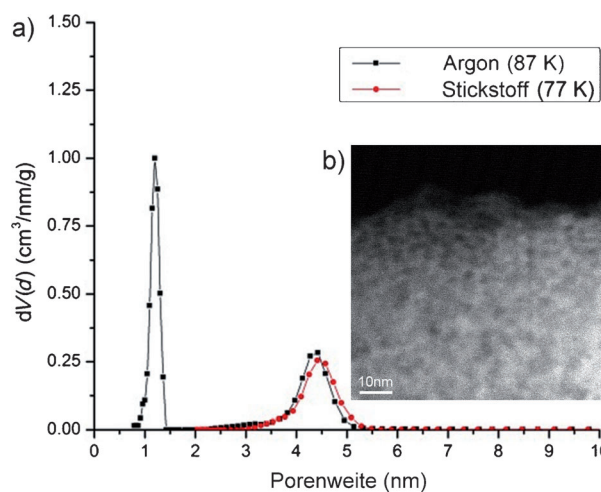


Abbildung 1. a) Eine quantitative Analyse^[1] der gezielt eingestellten Mesoporosität im Zeolith-Y: Die Porengrößenverteilung, die die bimodale Natur der Porosität anzeigt, wurde durch die Anwendung von nicht-lokaler Dichtefunktionaltheorie^[3] auf die Argon- und Stickstoff-Adsorptionsisothermen erhalten. b) TEM-Bild im annularen Dunkelfeld; die Mesoporen sind als dunkle Flecken dargestellt.

nicht nur die duale Natur der Mikro- und Mesoporosität aufzeigen (Abbildung 1), sondern auch die Volumina der Mikro- und Mesoporen ermitteln. Unter anderem konnten sie den Anteil an uneingeschränkt zugänglichen (offenen) Mesoporen (64 %) und eingeschnürten Mesoporen (36 %) bestimmen. Eine Kombination dieser Analyse mit Rotationsselektronenbeugung (als kristallographische Methode) und

[*] Prof. Sir J. M. Thomas, R. K. Leary
Department of Materials Science and Metallurgy
University of Cambridge
27 Charles Babbage Road, Cambridge, CB3 0FS (Großbritannien)
E-Mail: jmt2@cam.ac.uk
rkl26@cam.ac.uk

[**] Wir danken P. A. Midgley für wertvolle Diskussionen. R.K.L. dankt dem European Research Council im Rahmen des European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013; ERC 291522-3DIMAGE) für finanzielle Unterstützung.

Elektronentomographie (als direktes dreidimensionales Bildgebungsverfahren) lieferte ein umfassendes und quantitativ interpretierbares Bild von mesostrukturiertem Zeolith-Y.

Hochauflösende TEM (sowohl im Hellfeld als auch im annularen Dunkelfeld) und ET ergaben ein klares Bild der Konnektivität der Mikro- und Mesoporen im mesostrukturierten Zeolith. Des Weiteren erlaubt die RED-Methode nach Zou et al.^[6] eine Erfassung des reziproken Raums eines Kristalls und liefert in Verbindung mit ET die kristallographische Struktur, die Porenarchitektur und die Konnektivität der Mesoporen (Abbildung 2).

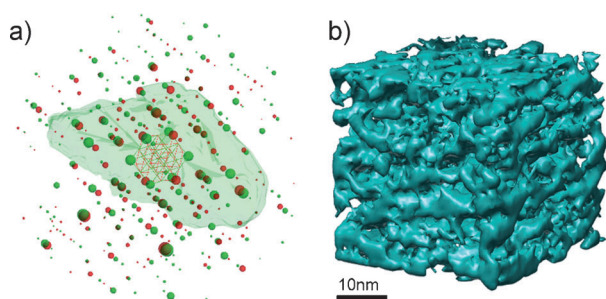


Abbildung 2. Rotationselektronenbeugung (RED) und Elektronentomographie (ET) an mesoporösem Zeolith-Y.^[1] a) Dreidimensionales reziprokes Gitter (erhalten durch RED), überlagert mit der dreidimensionalen Morphologie des Partikels (erhalten durch ET). Das Bild verdeutlicht, dass das Partikel die Struktur von hochkristallinem Zeolith-Y mit zwei Zwillingsdomänen (Gitter sind rot oder grün dargestellt) und einer gemeinsamen [111]-Achse aufweist. b) Ausschnitt aus der ET-Rekonstruktion zur Darstellung der Konnektivität der Mesoporen.

Die Kombination der drei komplementären Untersuchungsmethoden kann unmittelbar auf andere mesostrukturierte Zeolithe angewendet werden, insbesondere auch auf solche, die in industriellen Reaktoren eingesetzt werden. Der interessante Aspekt der Arbeit von Garcia-Martinez et al.^[1] betrifft die schier unüberschaubare Zahl an anorganischen, organischen und metallorganischen Festkörpern sowie kovalenten organischen Gerüstmaterialien, die als Adsorbentien, Sensoren, Katalysatoren, Protonenleiter und zur Speicherung und Trennung von Gasen eingesetzt werden können (siehe unter anderem Arbeiten von Furukawa,^[7] Mitchell,^[8] Cooper,^[9] Jones^[10] und Thomas^[11]). Die von Garcia-Martinez et al.^[1] verwendete Kombination der drei komplementären Untersuchungsmethoden bietet sich insbesondere auch für die Strukturanalyse von mesoporösen Metall-organischen Gerüstmaterialien (MOFs) mit großen Hohlräumen (wie z. B. SUMOF-5 mit 23.3 Å großen Poren)^[12] sowie als Hilfsmittel für die Entwicklung neuartiger Katalysatoren aus multifunktionellen MOFs an. Bei solchen nanoporösen, stark organischen Festkörpern ist die für RED und ET benötigte

Aufnahme von Tilt-Serien oft erschwert, da es zu Elektronenstrahlverlusten kommen kann (jüngste Fortschritte bei diesen Techniken, z. B. durch Reduzierung der Elektronenstrahlexposition,^[5b] können hilfreich sein und außerdem eine robuste quantitative Behandlung^[5a,b] der 3D-Strukturdaten erlauben),^[4,13] dennoch ist das Potential des von Garcia-Martinez et al.^[1] beschriebenen Ansatzes enorm.

Eingegangen am 5. August 2014

Online veröffentlicht am 26. September 2014

- [1] J. Garcia-Martinez, C. Xiao, K. A. Cychosz, K. Li, W. Wan, X. Zou, M. Thommes, *ChemCatChem* **2014**, DOI: 10.1002/cctc.201402499.
- [2] a) K. Li, J. Valla, J. Garcia-Martinez, *ChemCatChem* **2014**, 6, 46–66; b) J. Garcia-Martinez, K. Li, G. Krishnaiah, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11841–11843; c) B. Speronello, J. Garcia-Martinez, A. Hansen, R. Hu, *Refin. Oper.* **2011**, 2, 1; d) J. Garcia-Martinez, M. M. Johnson, L. Valla, US20100196263, **2010**.
- [3] a) C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4786–4796; b) F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, **2013**; c) J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark, *Colloids Surf. A* **2013**, 437, 3–32.
- [4] a) J. M. Thomas, O. Terasaki, P. L. Gai, W. Zhou, J. Gonzalez-Calbet, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 583–594; b) J. M. Thomas, C. Ducati, R. Leary, P. A. Midgley, *ChemCatChem* **2013**, 5, 2560–2579.
- [5] a) J. Zečević, C. J. Gommers, H. Friedrich, P. E. de Jongh, K. P. de Jong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4213–4217; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 4289–4293; b) R. Leary, P. A. Midgley, J. M. Thomas, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 1782–1791; c) T. J. V. Yates, J. M. Thomas, J.-J. Fernandez, O. Terasaki, R. Ryoo, P. A. Midgley, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 418, 540–543.
- [6] a) W. Wan, J. Sun, J. Su, S. Hovmöller, X. Zou, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, 46, 1863–1873; b) J. Su, E. Kapaca, L. Liu, V. Georgieva, W. Wan, J. Sun, V. Valtchev, S. Hovmöller, X. Zou, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 189, 115–125.
- [7] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, 341, 1230444, zit. Lit.
- [8] L. Mitchell, B. Gonzalez-Santiago, J. P. S. Mowat, M. E. Gunn, P. Williamson, N. Acerbi, M. L. Clarke, P. A. Wright, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 606–617.
- [9] A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 996–998; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1028–1030.
- [10] J. T. A. Jones, T. Hasell, X. Wu, J. Bacsá, K. E. Jelfs, M. Schmidtman, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. Trewin, F. Schiffrman, F. Cora, B. Slater, A. Steiner, G. M. Day, A. I. Cooper, *Nature* **2011**, 474, 367–371.
- [11] Eine umfassende Abhandlung von nanoporösen Festkörpern in der Katalyse: J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, 2ednd edWiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [12] Q. Yao, J. Su, X. Zou, *Z. Kristallogr.* **2013**, 228, 323–329.
- [13] S. Turner, O. I. Lebedev, F. Schröder, D. Esken, R. A. Fischer, G. Van Tendeloo, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5622–5627.