

Untersuchung von Wirt-Gast-Beziehungen an mikro- und mesoporösen Materialien mittels TG/DTA-MS-Kopplung



F. Kleitz, W. Schmidt

MPI für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr

Zeolithe oder Materialien vom M41S - Typ werden in der Regel unter Zuhilfenahme organischer, strukturdirigierender Agenzien (Template) hergestellt. Die organischen Template werden nach der Synthese dieser mikro- und mesoporösen Materialien durch Calcinierung entfernt, wodurch die jeweiligen Porensysteme für andere Moleküle zugänglich gemacht werden. Der Aufbau hexagonaler "Mesophasen" erfolgt über Micellen, die sich aus kationischen Tensiden aufbauen. Durch Wechselwirkungen zwischen den kationischen Kopfgruppen der Tenside mit den anionischen Poly-Kieselsäuren bzw. Metall-Oxo-Spezies bilden sich zwischen den Micellen anorganische Wände, die nach Abbrand der Tenside die Porensysteme ausbilden. Mesoporöse SiO_2 - Materialien vom M41S - Typ [1,2] mit hexagonal angeordneten Poren sind jedoch beim Calcinieren wesentlich stabiler als entsprechende TiO_2 - oder ZrO_2 -Phasen [3,4], d.h. ihre Strukturen werden weniger stark durch die Calcinierung angegriffen. Letztere können zwar durch Sulfatierung teilweise stabilisiert werden, ihre thermische Stabilität liegt jedoch weit unter der von SiO_2 - Materialien. Für diese Beobachtung konnte bislang keine befriedigende Erklärung gegeben werden. Die spezifischen Wechselwirkungen der organischen Gast-Moleküle mit dem anorganischen Wirts-Material während des Calcinierens können durch TG/DTA - Experimente in Kombination mit einer MS-Kopplung hervorragend untersucht werden und erlauben es so, Beobachten zu erklären, die bei der Calcinierung dieser Materialien, u.a. mittels *in situ* - Röntgenbeugung, gemacht wurden. Bei der Untersuchung von mesoporösen Materialien auf der Basis von SiO_2 , TiO_2 und ZrO_2 konnten so die unterschiedlichen Abbrand-Mechanismen identischer Template nachgewiesen und die jeweiligen Reaktionspfade aufgestellt werden.

Die Oxidation des Templats (Cetyltrimethylammoniumbromid) in der SiO_2 - Mesophase (MCM-41) erfolgt über drei Stufen. Zunächst erfolgt endotherm eine Hofmann - Eliminierung des Trimethylamins, wobei entsprechende

langkettige Alkene gebildet und die entsprechenden Amine freigesetzt werden. Die Kohlenwasserstoffketten fragmentieren dann in einem zweiten, nun aber exothermen Schritt bei höheren Temperaturen unter Freisetzung der Fragmente. In einem letzten Schritt oxidieren schließlich die noch verbleibenden Kohlenwasserstoff-Spezies zu Kohlendioxid. Völlig anders verläuft dagegen die Oxidation der Template (Cetyltrimethylammoniumbromid und Octadecyltrimethylammoniumbromid), die bei der Herstellung der TiO₂- und ZrO₂ - Mesophasen verwendet werden. Hier erfolgt die Entfernung des Templats in zwei Schritten. Das Templat wird in einem ersten Schritt vollständig zu Kohlendioxid, Wasser und kohlenstoffreichen Spezies (Koks) umgesetzt, die dann bei höheren Temperaturen in einem zweiten Schritt abbrennen. Ein endothermer Prozeß, bei dem durch Hofmann-Eliminierung bereits ein Großteil des Templats entfernt wird, findet nicht statt. Durch die starke Wärmeentwicklung bei der Umsetzung des Templats in den Übergangsmetall - haltigen Mesophasen in einem einzigen Schritt steigt die Temperatur in diesen Materialien wesentlich stärker an, wodurch die Porenwände thermisch stärker beansprucht werden als in den SiO₂ -Phasen. Dies führt zu einem Verlust der wohlgeordneten Porenstruktur dieser Materialien. Zudem konnte bei den sulfatstabilisierten ZrO₂-Phasen das Entweichen von SO₂ beobachtet werden, wodurch diese Struktur noch weiter destabilisiert wurde. Durch Substitution des Sulfats durch Phosphat konnten thermisch stabilere ZrO₂-Phasen hergestellt werden.

Die TG/DTA-MS - Kopplung hat sich als ein sehr effizientes Werkzeug zur Charakterisierung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen erwiesen. Nur durch die direkte Analyse der entweichenden Gase konnte in Kombination mit der TG/DTA die vorgelegten Ergebnisse erzielt werden.

Literatur:

- [1] T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **359** (1992) 710.
- [2] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834.
- [3] J. Blanchard, F. Schüth, P. Trens, M. Hudson, *Microp. Mesop. Mater.* **39** (2000) 163.
- [4] U. Ciesla, M. Fröba, G.D. Stucky, F. Schüth, *Chem. Mater.* **11** (1999) 227.