

***Präparation und Charakterisierung von
geordneten mesoporösen Materialien für
Anwendungen in Katalyse und Stofftrennung***

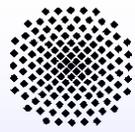
Michael Hunger

Institut für Technische Chemie, Universität Stuttgart

Treffen der Weggefährten von Klaus Müller

Tagungszentrum Stuttgart-Hohenheim, 22. Oktober 2011





Präparation und Untersuchung geordneter mesoporöser Materialien als aktuelle Forschungsaufgabe:

Kamalakannan Kailasam, Klaus Müller

Physico-chemical characterization of MCM-41 silica spheres made by the pseudomorphic route and grafted with octadecyl chains

Journal of Chromatography A, **2008**, 1191, 125-135

Kamalakannan Kailasam, Alexander Fels, Klaus Müller

Octadecyl grafted MCM-41 silica spheres using trifunctionalsilane precursors – preparation and characterization

Microporous and Mesoporous Materials, **2009**, 117, 136-147

Tahira Yasmin, Klaus Müller

Synthesis and surface modification of mesoporous MCM-41 silica materials

Journal of Chromatography A, **2010**, 1217, 3374

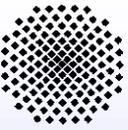
Mesoporöse Materialien:

ungeordnete (Röntgen-amorph) oder geordnete Feststoffe (z.B. MCM-41, MCM-48, SBA-15) mit Porendurchmessern von 2 bis 50 nm

Anwendungen:

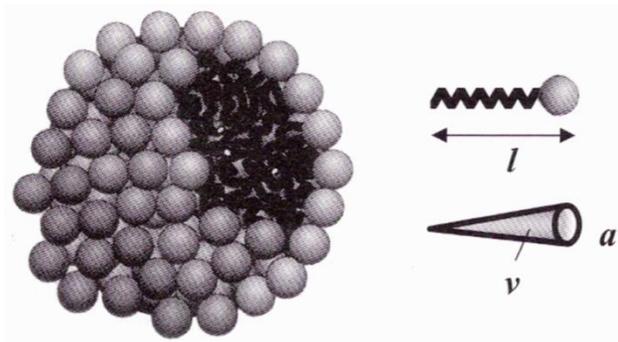
heterogene und Biokatalyse, adsorptive Stofftrennung, Chromatographie, Sensorik etc.





Entstehung geordneter mesoporöser Materialien:

Mizellen der Länge l und mit Volumen v
sowie mit einer polaren Kopfgruppe der Fläche a



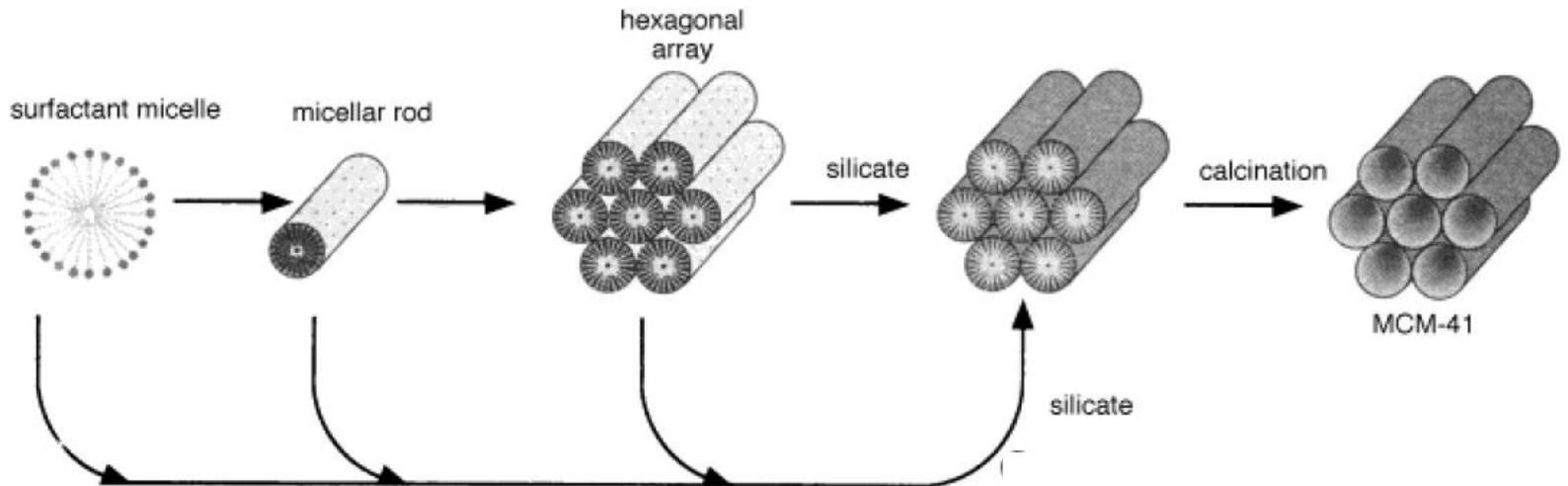
Selbstordnung von Mizellen in Lösungen zu

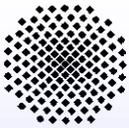
Kugeln: $a = 3v / l$

Zylindern: $a = 2v / l$

Schichten: $a = v / l$

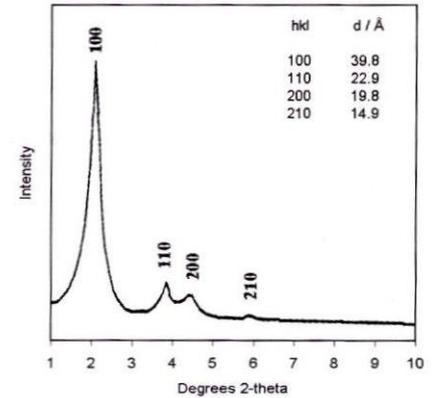
Konzentration der Salzlösung und Temperatur
steuern ebenfalls die Mizellenanordnung



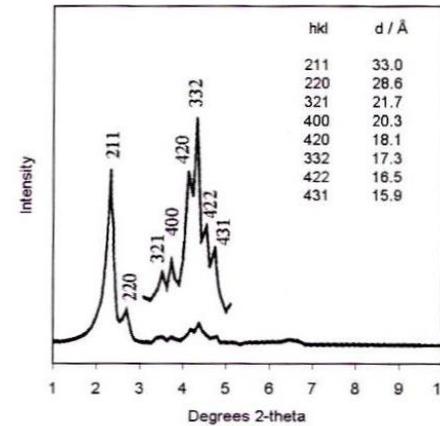
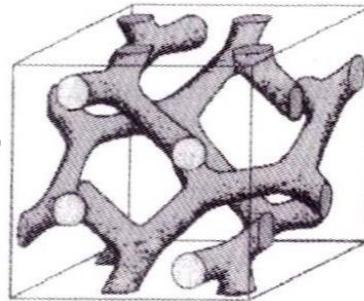


Charakteristische Anordnungen von Mesophasen und deren Röntgen-Diffraktogramme

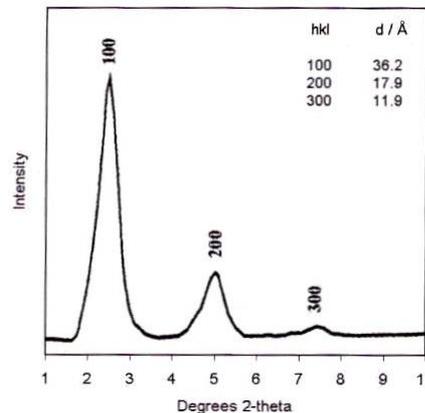
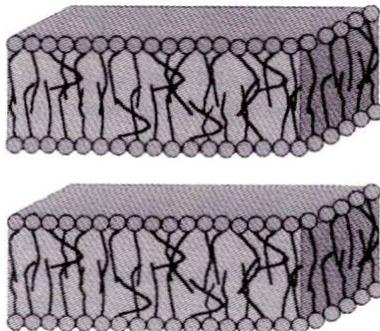
hexagonale Phasen,
z.B. MCM-41, SBA-15



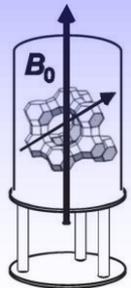
kubische Phase,
z.B. MCM-48

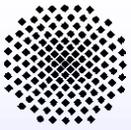


lamellare Phasen



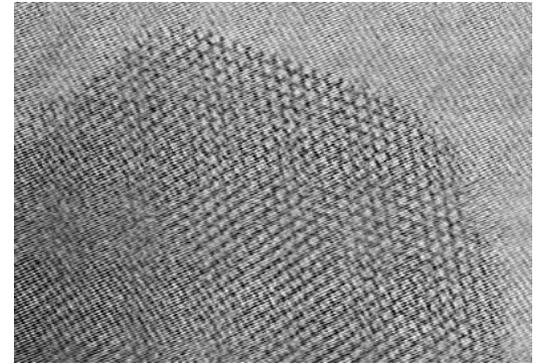
F.D. Di Renzo et al., in: Handbook of Porous Solids, F. Schüth et al. (eds.), Wiley, Weinheim, 2002, p. 1311.



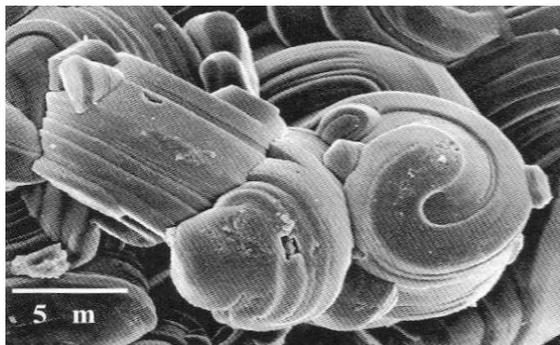
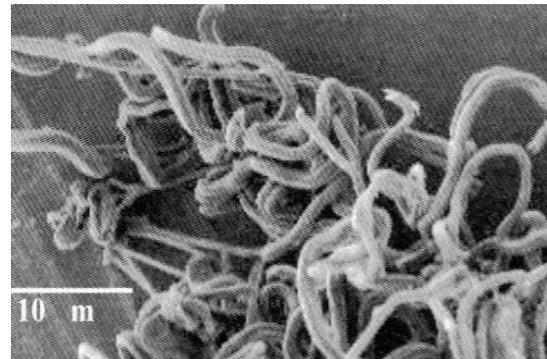


Textur und Morphologie von Mesophasen

MCM-41-Fläche mit hexagonal angeordneten Mesoporen

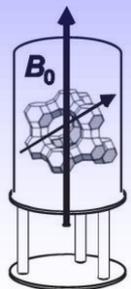


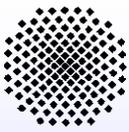
nadelartige Formen von MCM-41 durch bevorzugtes Wachstum entlang der Röhrenachse in übersättigten Lösungen



Bildung stark gekrümmter Oberflächen bei niedrigem pH-Wert (SBA-3)

F.D. Di Renzo et al., in: Handbook of Porous Solids, F. Schüth et al. (eds.), Wiley, Weinheim, 2002, p. 1311.





Geschichte der Mizellen-dirigierten Synthese geordneter mesoporöser Materialien:

1971:

geordnete hexagonale Silicaten werden mittels einer Alkyltrimethylammoniumlösung und TEOS präpariert (Sylvania Electric Products Inc., USA).

keine detaillierte Charakterisierung, daher wird Potential des Materials wird nicht erkannt.

1990:

Präparation eines lamellaren Silicates aus einer Alkyltrimethylammoniumlösung und Kanemit.

1991:

Synthese von hexagonal und kubisch geordneten mesoporösen Materialien und deren detaillierte Charakterisierung.

Beginn der gezielten Untersuchung von Mizellen-dirigierten Syntheserouten.

1994:

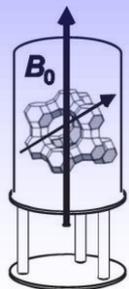
Synthese von geordneten mesoporösen Materialien unter sauren Bedingungen und von nicht-silicatischen Mesophasen.

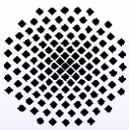
1999:

Präparation der Kohlenstoffrepliken von geordneten mesoporösen Silicaten und Entstehung von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien mit unerwartet schmalen Porendurchmesserverteilungen.

1999:

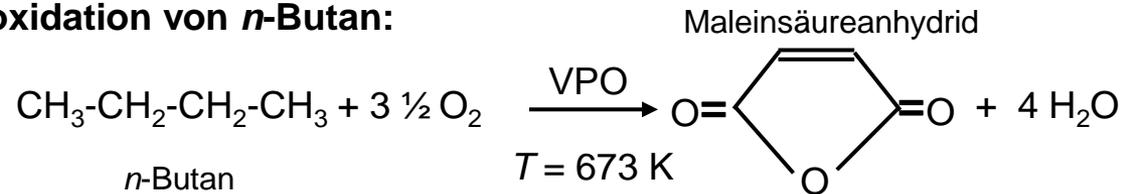
Entwicklung von Routen für die pseudomorphe Umwandlung von Silicatkugeln in geordnete Mesophasen





Dispergierung von Vanadylphosphatkatalysatoren auf mesoporösem SBA-15

Selektivoxidation von *n*-Butan:



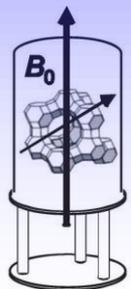
Präparation von VPO/SBA-15-Katalysatoren:

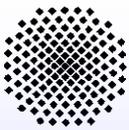
- SBA-15 + Lösung von Isobutylalkohol und Benzylalkohol (1 : 1) mit V_2O_5 , einem Coblockpolymer (PEG 6.000) und H_3PO_4
- VPO-Beladung des SBA-15 von 20 und 60 Ma.% Aktivierung in einem Strom von synthetischer Luft mit 1,5 Vol.% *n*-Butan bei 673 K für 15 h

N_2 -Adsorption:

Probenbezeichnung	BET-Oberfläche m^2 / g	Mesoporengröße nm	Mesoporenvolumen cm^3 / g
SBA-15	1164	6.0	1.25
20%VPO/SBA-15	662	5,1	0.80
60%VPO/SBA-15	456	4,8	0.54

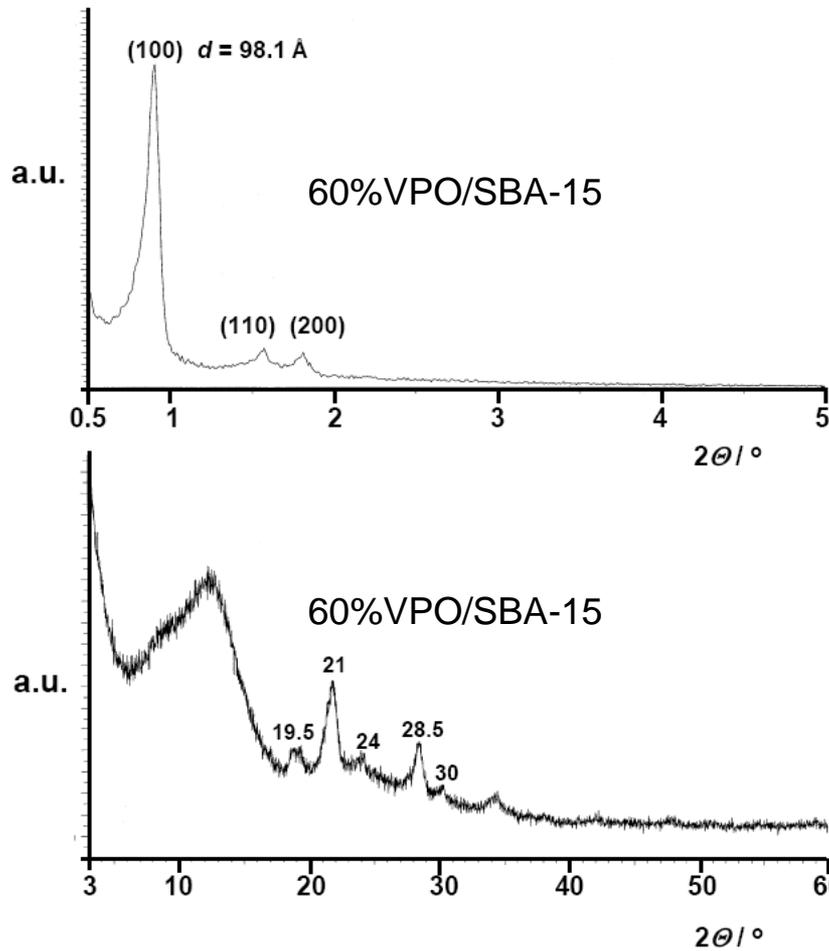
J. Frey, Y.S. Ooi, B. Thomas, V.R. Reddy Marthala, A. Bressel, T. Schoelkopf, T. Schleid, M. Hunger, Solid State Nucl. Magn. Reson. **2009**, 35, 130-137.



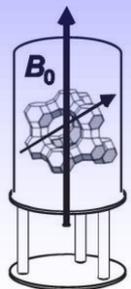
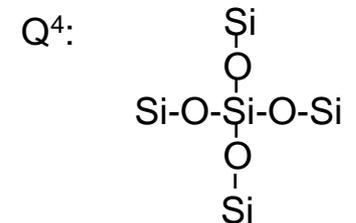
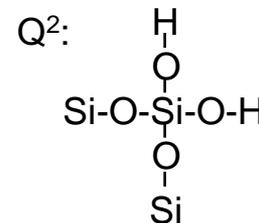
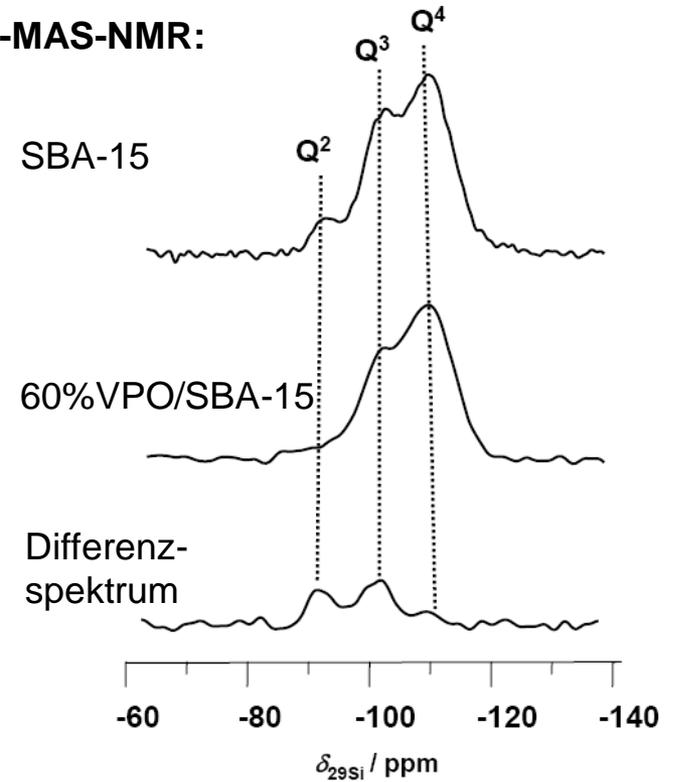


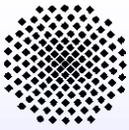
Charakterisierung von mesoporösen VPO/SBA-15-Materialien

Röntgen-Diffraktion:



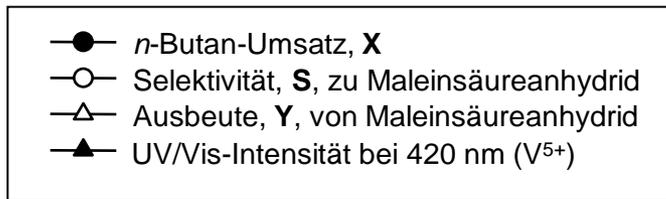
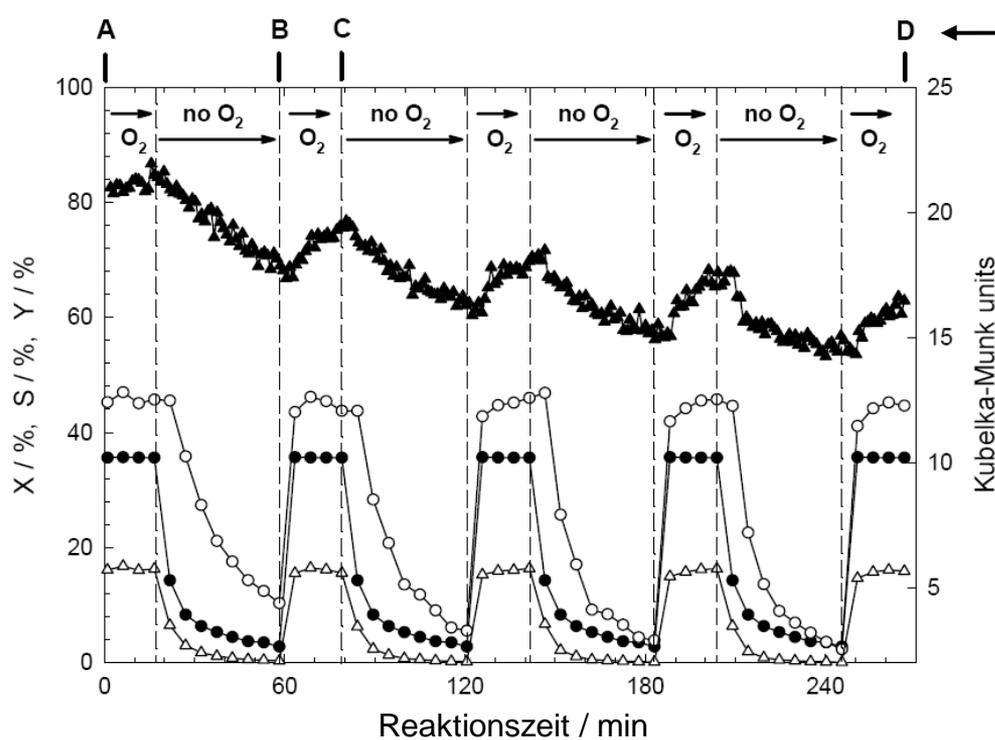
²⁹Si-MAS-NMR:





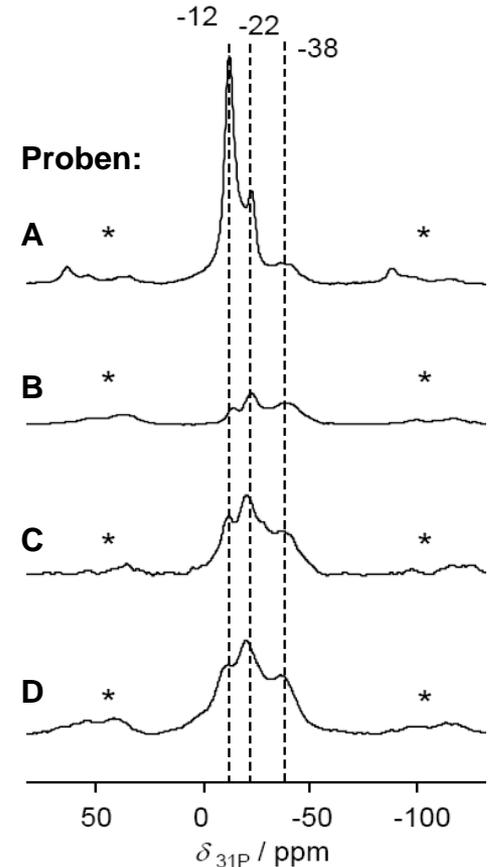
Katalytische Untersuchungen an mesoporösen VPO/SBA-15-Materialien

Selektivoxidation von *n*-Butan bei 678 K:

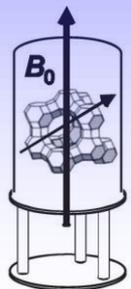


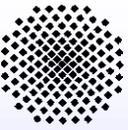
Entnahme der VPO/SBA-15-Proben A bis D für MAS-NMR-Untersuchungen

^{31}P -MAS-NMR-Signale von Vanadylorthophosphaten:



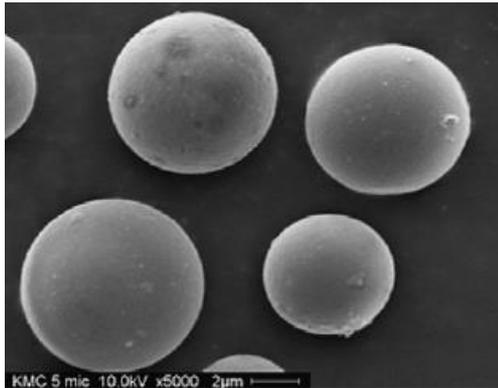
J. Frey, C. Lieder, Th. Schölkopf, Th. Schleid, U. Nieken, E. Klemm, M. Hunger, J. Catal. **2010**, 272, 131-139.





Synthese von Mesophasen durch pseudomorphe Umwandlung von Silikatkugeln

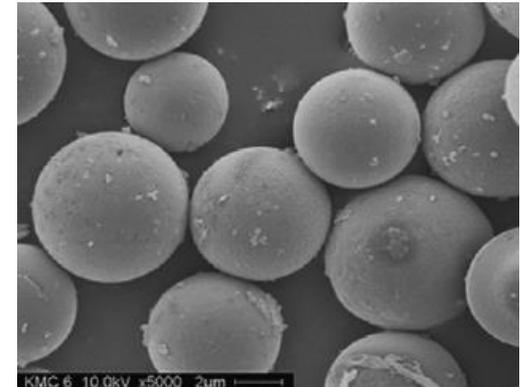
pseudomorph: Beibehaltung der Morphologie



Kromasil in alkalischer Lösung von Cetyltrimethylammoniumbromid

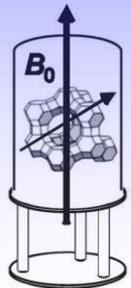


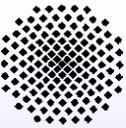
im Autoklav bei 388 K für 6 Tage



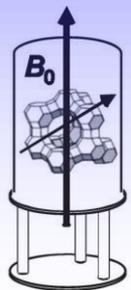
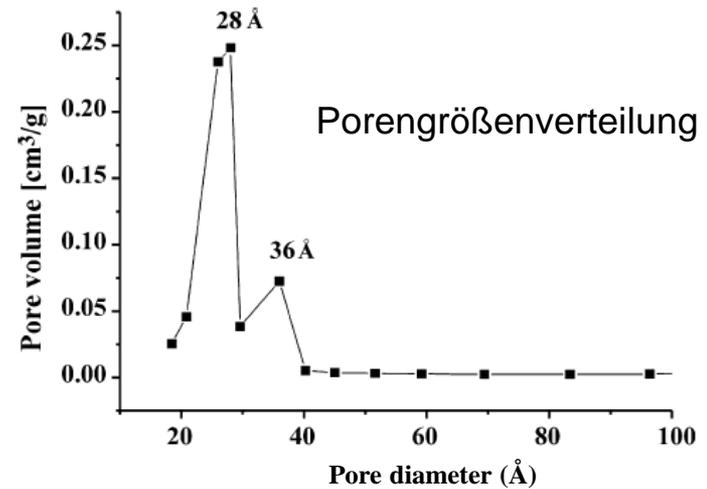
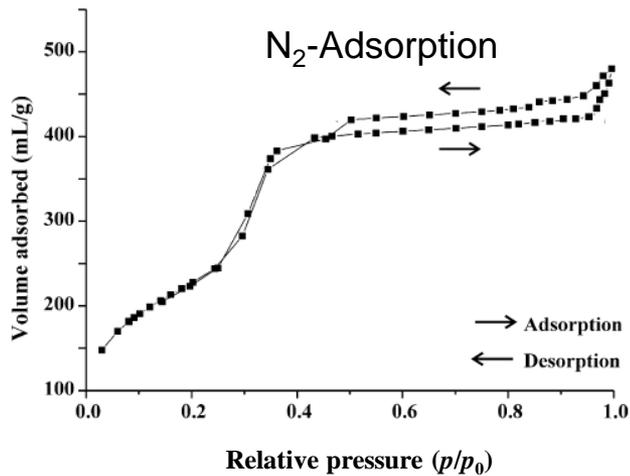
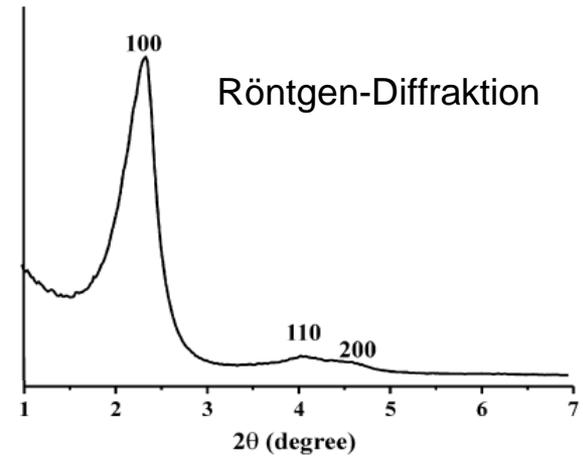
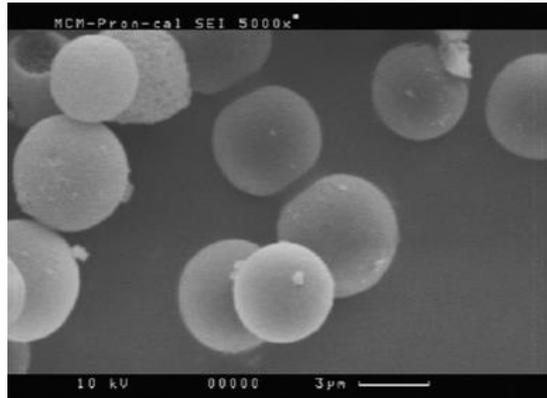
Kromasil: Silikatkugel von Akzo-Nobel mit $A_{\text{spez.}} = 300 \text{ m}^2/\text{g}$ und Durchmesser von ca. $5 \mu\text{m}$

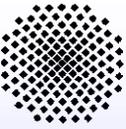
MCM-41-Kugeln mit $A_{\text{spez.}} = 850 \text{ m}^2/\text{g}$ und Durchmesser von ca. $5 \mu\text{m}$



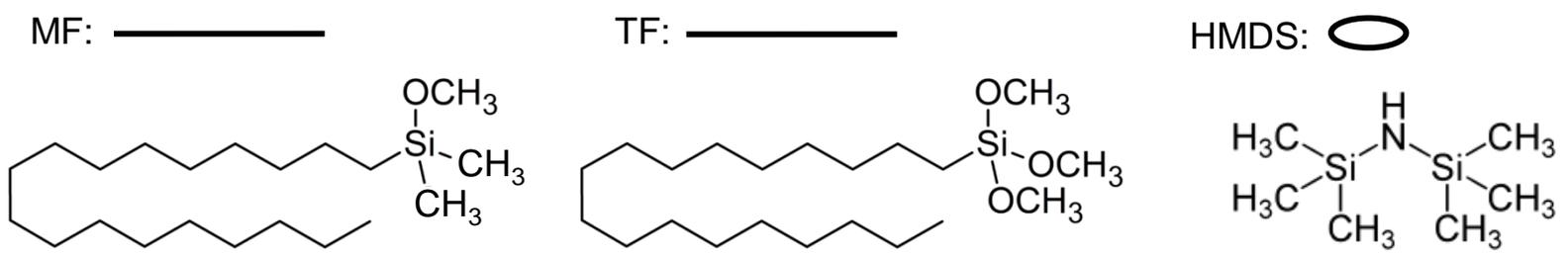
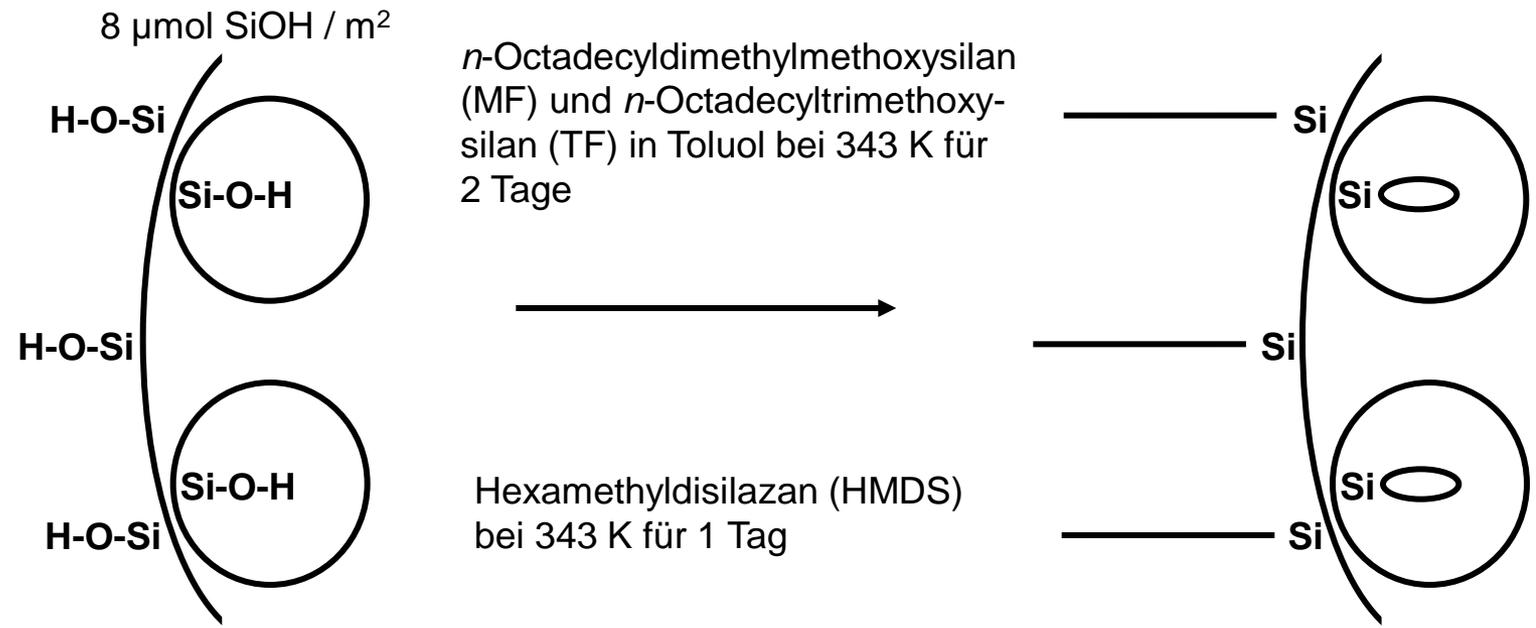


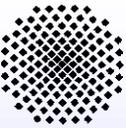
Charakterisierung von MCM-41-Kugeln, gewonnen durch pseudomorphe Umwandlung von Silicatkugeln (ProntoSIL, Bischoff Chromatography)





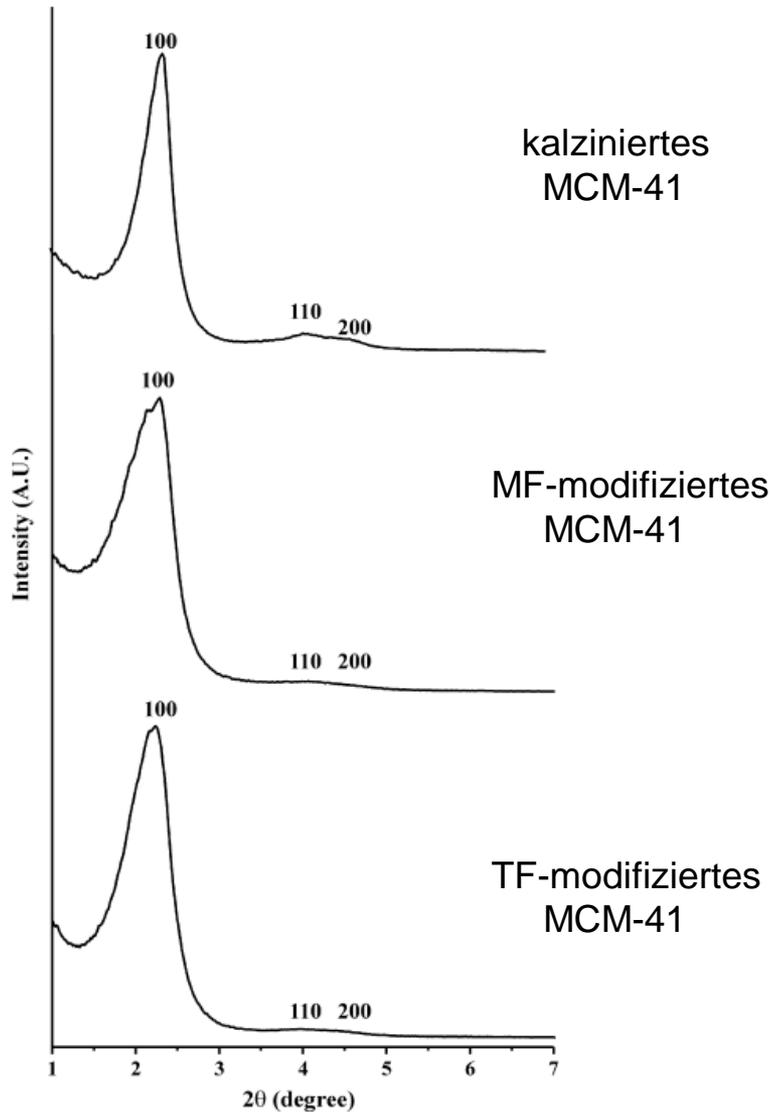
Modifizierung der Oberflächeneigenschaften der MCM-41-Kugeln



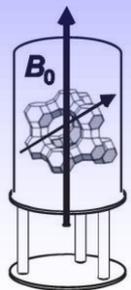
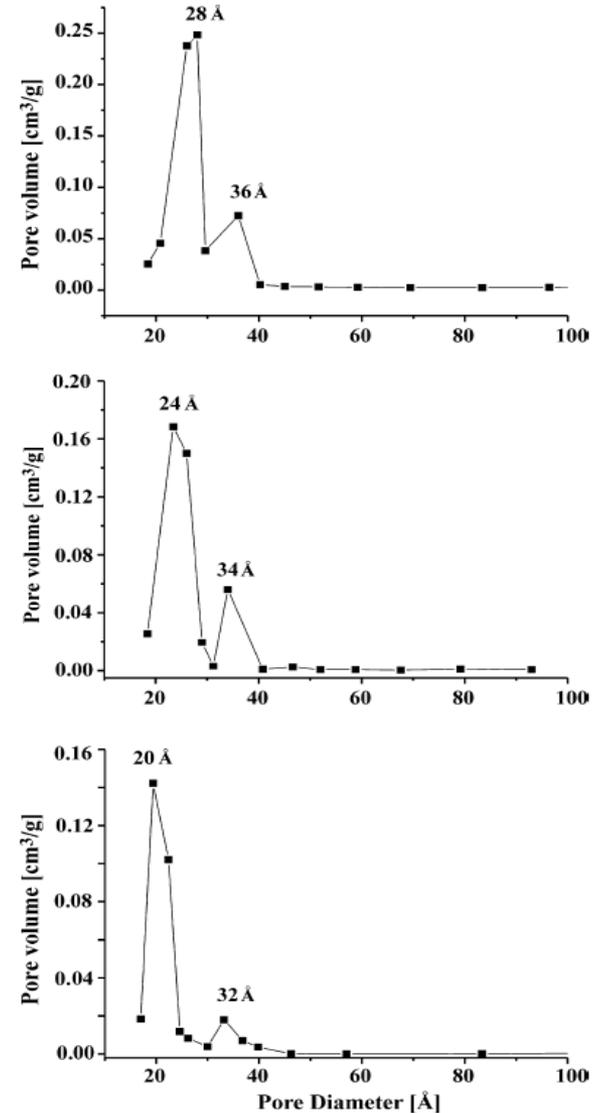


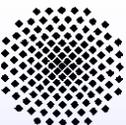
Charakterisierung der oberflächenmodifizierten MCM-41-Kugeln

Röntgen-Diffraktion



Porengrößenverteilung



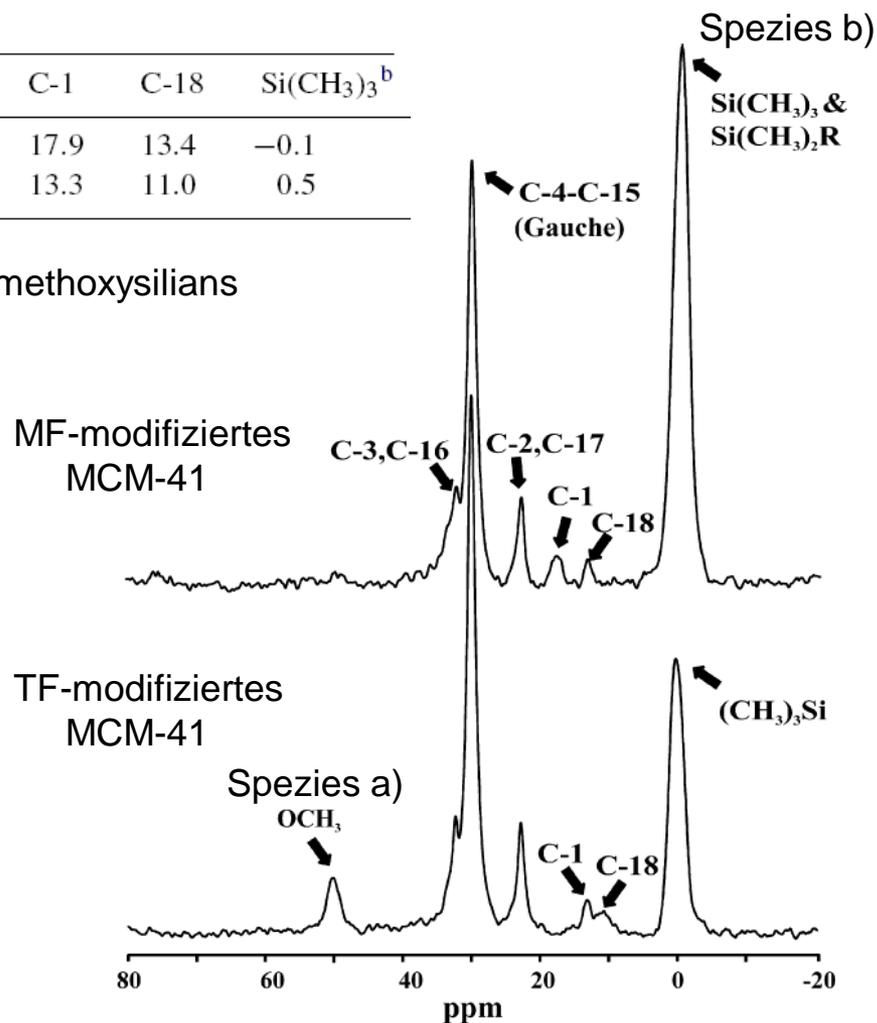
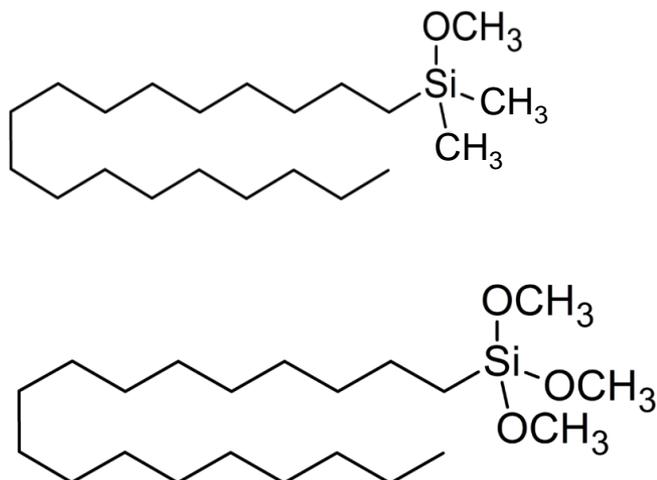


^{13}C -CP/MAS-NMR an oberflächenmodifizierten MCM-41-Kugeln

^{13}C , δ (ppm)

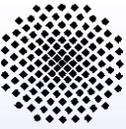
OCH_3^a	C-3 and C-16	C-4-C-15	C-2 and C-17	C-1	C-18	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^b$
–	32.4	30.1	23.0	17.9	13.4	–0.1
50.3	32.5	30.2	23.0	13.3	11.0	0.5

- a) nicht reagierte Methoxy-Gruppen des Trimethoxysilians
 b) Trimethylsilyl-Gruppen von HMDS

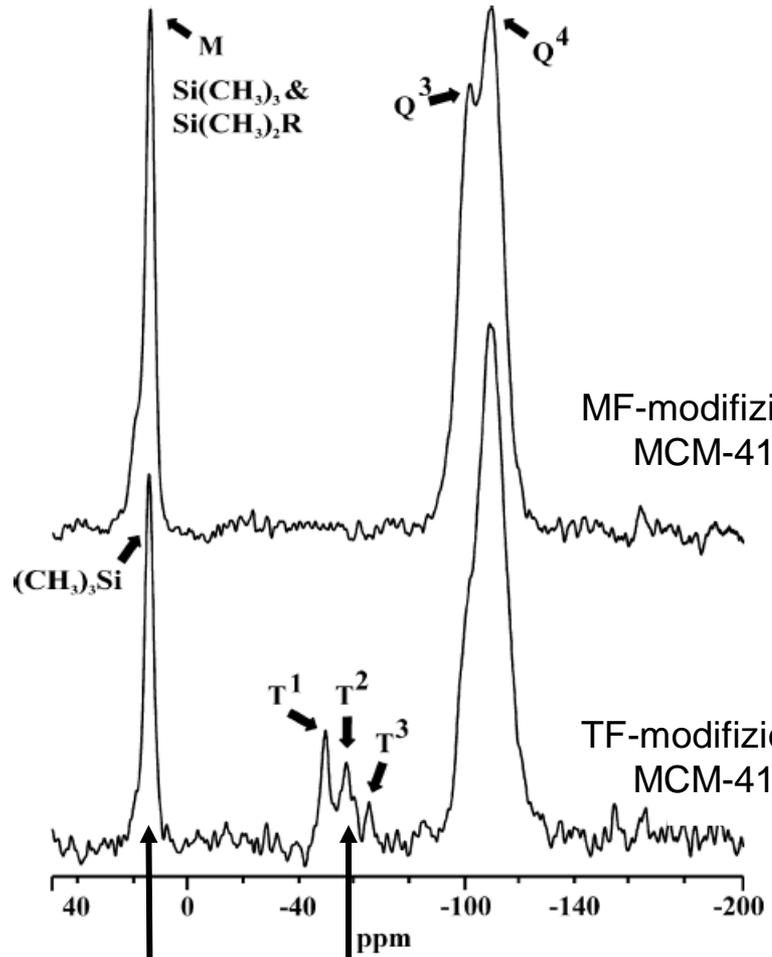


Kamalakkanan Kailasam, Klaus Müller,
 Journal of Chromatography A, **2008**, 1191, 125.



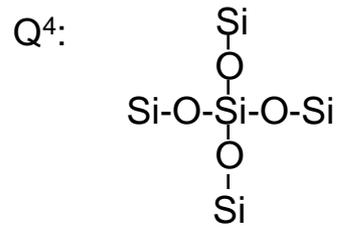
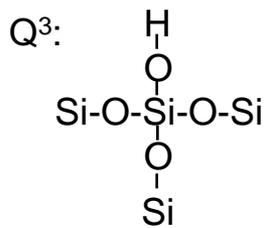


²⁹Si-CP/MAS-NMR an oberflächenmodifizierten MCM-41-Kugeln

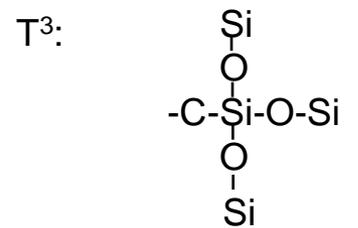
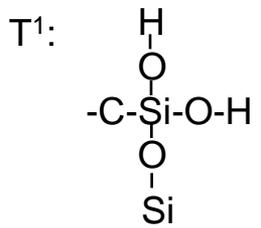


²⁹ Si, δ (ppm)					
Q ⁴	Q ³	T ³	T ²	T ¹	M
-109.0	-101.1	-	-	-	14.5
-108.3	-100.9	-64.5	-56.5	-48.9	15.0

MF-modifiziertes MCM-41



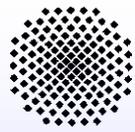
TF-modifiziertes MCM-41



Silicium-Spezies mit angekoppelten Alkylsilanketten

am „Endcapping“ mit HMDS beteiligte Silicium-Spezies





Weitere Arbeiten zu oberflächenmodifizierten MCM-41-Kugeln

Octadecyl grafted MCM-41 silica spheres using trifunctionalsilane precursors – preparation and characterization

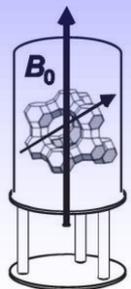
Microporous and Mesoporous Materials, **2009**, 117, 136-147

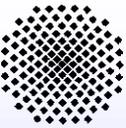
- Vergleich unterschiedlicher silikatischer Ausgangsmaterialien (Silikatkugeln) für die pseudomorphe Umwandlung zu MCM-41-Kugeln
- Präparation von MCM-41-Materialien mit unterschiedlich starken Oberflächenbedeckungen durch Trimethoxysilan
- Untersuchungen der Oberflächenbedeckung durch Trimethoxysilan nach Hydratisierung der Proben, die zu einer Oberflächenpolymerisation der Methoxysilane führte

Synthesis and surface modification of mesoporous MCM-41 silica materials

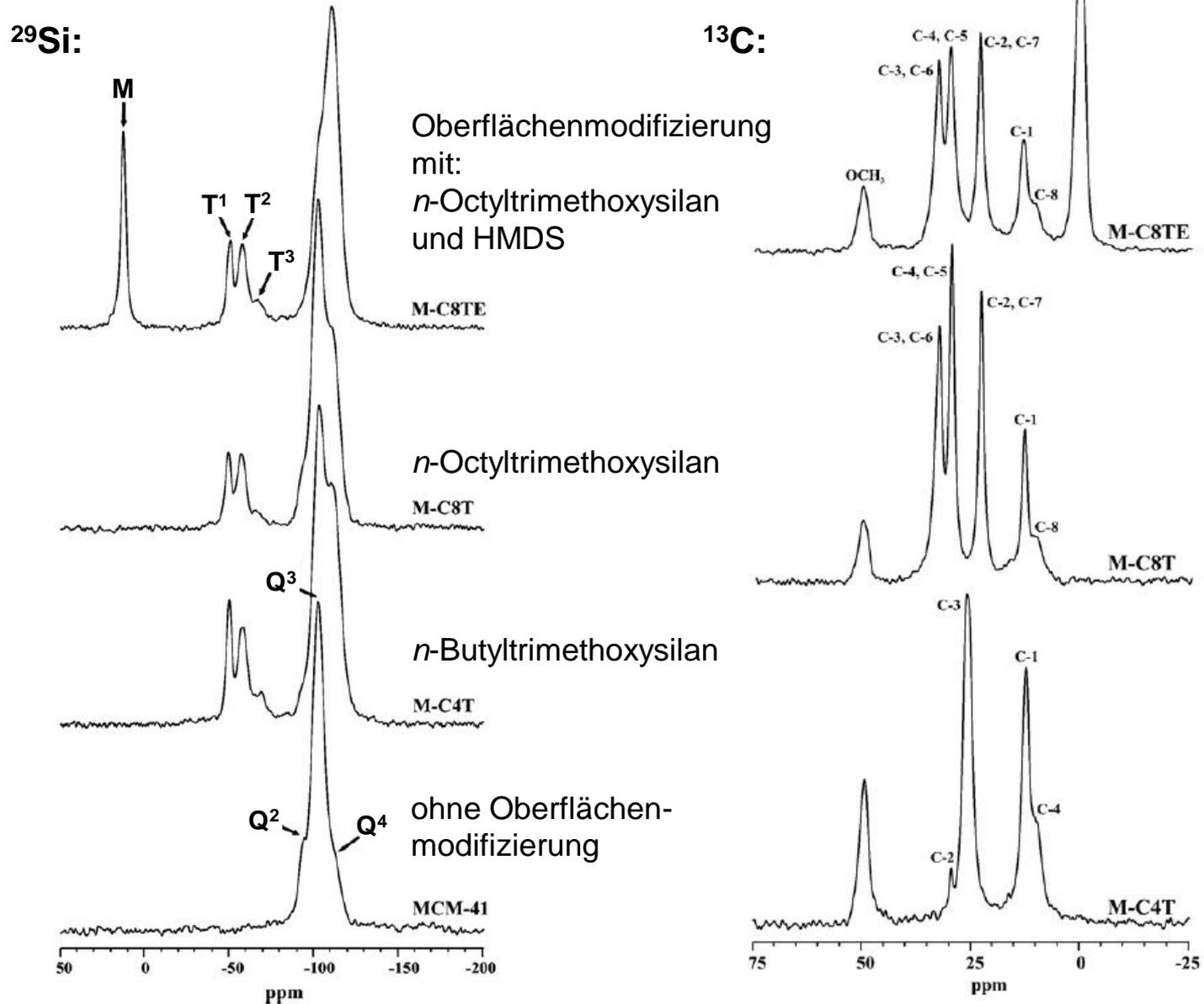
Journal of Chromatography A, **2010**, 1217, 3362-3374

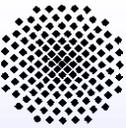
- gezielte Einstellung der Porendurchmesser und Oberflächeneigenschaften durch Modifizierung mittels Methoxysilanen mit unterschiedlich langen Kohlenwasserstoffketten
- Steuerung der Verteilung der Methoxysilane an der äußeren und inneren Oberfläche der MCM-41-Kugeln
- Verbesserung der chromatographischen Trenneigenschaften der modifizierten MCM-41-Kugeln durch Optimierung des „Endcappings“ mittels Hexamethyldisilazan





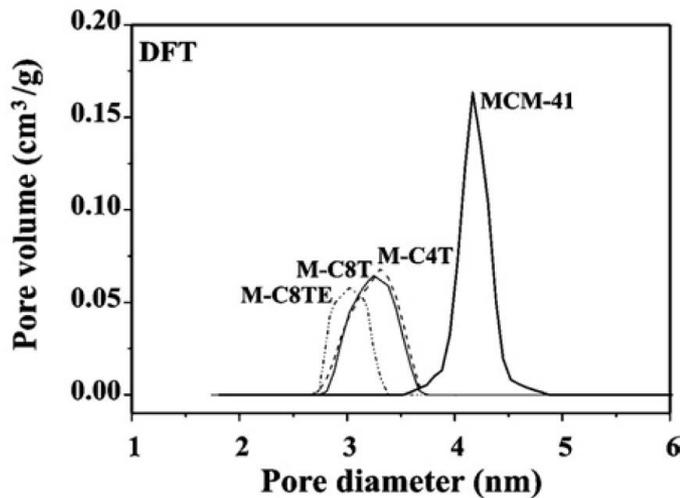
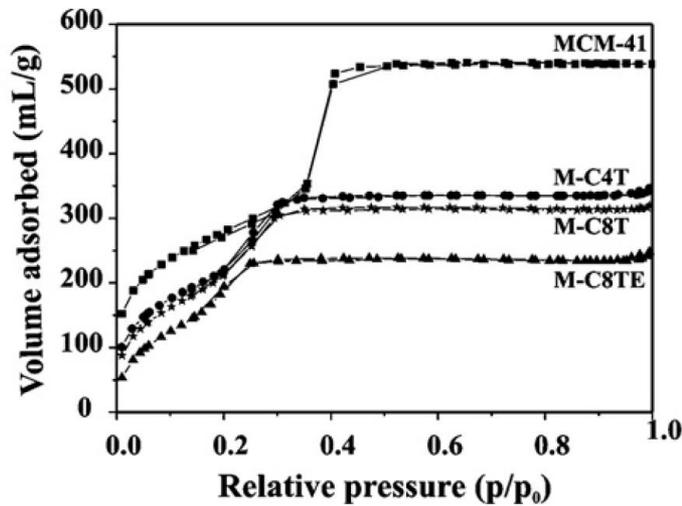
CP/MAS-NMR an oberflächenmodifizierten MCM-41-Kugeln





Porengrößenverteilung und chromatographische Testung der oberflächenmodifizierten MCM-41-Kugeln

N₂-Adsorption:



HPLC-Trennung eines Testgemisches:

