

Anwendung von Interferenz- und IR-Mikroskopie zur Charakterisierung und Untersuchung des Stofftransportes in nanoporösen Materialien

Hochschullehrer: Prof. Dr. Jörg Kärgel¹

Stipendiat: Dipl.-Phys. Christian Chmelik

Abstract: Mittels der Methoden der Interferenz- und IR-Mikroskopie wurden adsorptive Eigenschaften und der Stofftransport des Wirts-Gastsystems Methanol in Si-Ferrierit gründlich untersucht. Die Methode der Interferenzmikroskopie ermöglicht es, transiente, intrakristalline, am einzelnen Kristall gemessene Konzentrationsprofile mit hoher Ortsauflösung aufzunehmen. Daraus konnten erstmals lokale Diffusionskoeffizienten auf mikroskopischer Ebene bestimmt werden, ohne dabei Modellannahmen zugrunde zu legen.

Diese detaillierten Informationen über den Transportprozess sind notwendig, um Richtung und Rate des Stofftransportes einschließlich der Konzentrationsabhängigkeit eindeutig bestimmen zu können und um die Existenz und den möglichen Einfluss struktureller Defekte oder von Oberflächenbarrieren nachweisen und quantifizieren zu können. Die Interferenzmikroskopie bietet somit einen Zugang zu einzigartigen Informationen, die derzeit mit keiner anderen experimentellen Methode gewonnen werden können und hat damit das Potenzial, einen fundamentalen Beitrag zum Verständnis von Transportprozessen in nanoporösen Materialien zu liefern.

1. Einleitung

Für viele industrielle Anwendungen von Zeolithen spielt der intrakristalline Stofftransport eine entscheidende Rolle [1-5]. Trotz des Wissens um die nicht-ideale Realstruktur der Zeolithe wird für die Beschreibung der Adsorptions- und Transporteigenschaften von Zeolithen aufgrund der beschränkten experimentellen Messmöglichkeiten gewöhnlich eine ideale innere Struktur angenommen. Die Aussagekraft der auf diesem Wege erzielten Ergebnisse ist aber oft zweifelhaft, da diese Größen entscheidend von Strukturdefekten in den Kristalliten abhängen können. Für eine gezielte Optimierung, das Design neuer Materialien und das theoretische Verständnis der Transportprozesse ist es aber entscheidend zu wissen, wie der Transport der Gastmoleküle von der (nicht-idealen) Realstruktur der Zeolithe beeinflusst wird. Dieses Wissen ist zugleich auch zur Klärung der in vielen Fällen noch unbeantworteten Frage, warum die von verschiedenen experimentellen Methoden erhaltenen Ergebnisse für die intrakristalline Diffusion in gleichen Zeolithen um z.T. mehrere Größenordnungen voneinander abweichen, notwendig [3,6-8].

Um Erkenntnisse über den Einfluss der Realstruktur auf den Stofftransport zu gewinnen, wurden verschiedene Wirts-/Gastsysteme mittels der Methoden der Interferenz-Mikroskopie (IFM) und IR-Mikroskopie (IRM) hinsichtlich ihrer dynamischen Eigenschaften untersucht. Im vorliegenden Tätigkeitsbericht sollen jedoch nur die am System Methanol in Ferrierit gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst werden

IFM und IRM sind die beiden einzigen bewährten experimentellen Verfahren, die eine Beobachtung intrakristalliner Konzentrationsprofile von Gastmolekülen in Zeolith-Kristallen

¹ Universität Leipzig, Institut für Exp. Physik I, Abt. GFP, Linnéstr. 5, D-04103 Leipzig, Germany; Tel.: +49 341 9732500, Fax: +49 341 9732549, Email: kaerger@physik.uni-leipzig.de;

auch im Nicht-Gleichgewicht gestatten [2,8,9]. Das Wissen um die Verteilung der Gastmoleküle während des Sorptionsprozesses erlaubt die direkte Bestimmung der Transportparameter und wichtige Rückschlüsse auf den Einfluss der Realstruktur (wie z.B. den Einfluss von Oberflächenbarrieren oder inneren Transportwiderständen und von Strukturdefekten). So konnte z.B. bereits gezeigt werden, dass es durch die Verwendung dynamischer Monte-Carlo-Simulationen zur Anpassung und Auswertung der Messdaten möglich ist, quantitative Informationen über den Einfluss von intrakristalliner Diffusion, regelmäßigen inneren Verwachsungseffekten und Oberflächenbarrieren auf das Transportgeschehen zu erhalten [10].

2. Methoden und Experimentelles

2.1 Messmethoden

Kurz gesprochen, die Methode der IFM nutzt die Änderung der optischen Dichte eines porösen Kristalls während der Adsorption oder Desorption von Gastmolekülen. Unter Annahme von Proportionalität zwischen der lokalen Änderung der Adsorbatkonzentration und der lokalen Änderung des Brechungsindex kann aus den Messdaten eine Größe berechnet werden, die dem Integral der lokalen Konzentration in Beobachtungsrichtung proportional ist. Die Konzentrationsintegrale werden mit einer Ortsauflösung von etwa $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ aufgenommen. Die Konzentrationsintegrale können auch auf einem noch direkteren Weg gemessen werden, nämlich durch Aufnahme von IR-Absorptionsspektren der Gastmoleküle. Trotz schlechterer räumlicher Auflösung (typischerweise $\sim 20 \times 20 \mu\text{m}^2$) ist die IR-Mikroskopie ein sehr hilfreiches Werkzeug zur Untersuchung intrakristalliner Diffusion, da es möglich ist, aufgrund charakteristischer Schwingungsbanden zwischen verschiedenen Adsorbaten zu unterscheiden. Durch diese Eigenschaft der IRM werden neben einfachen Ad- und Desorptionsmessungen auch Co- oder Gegendiffusionsexperimente verschiedener Gastmoleküle oder sog. Tracer-Austauschmessungen möglich. Letztere finden in Abwesenheit eines makroskopischen Druckgradienten statt, wobei i.d.R. der Austausch deuterierte gegen nicht-deuterierte Substanz gemessen wird. Dabei wird angenommen, dass die Unterschiede im Transportverhalten zwischen deuterierter und nicht-deuterierter Substanz vernachlässigbar sind. Durch geeignete Wahl und Änderung der Randbedingungen kann so zusätzlich der Einfluss von Wärmeeffekten und die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten untersucht werden. Weiter erlaubt die genaue Lage charakteristischer Absorptionsbanden in gegebenen Fällen Rückschlüsse auf die Besetzungsdynamik verschiedener Adsorptionsplätze im Zeolithen. Eine detailliertere Beschreibung beider Methoden ist in der Literatur zu finden [10-23].

2.2 Ferrierit

Ferrierit besteht aus einem Netzwerk von sich kreuzenden Kanälen mit elliptischen Querschnitten der Durchmesser 0.42 nm und 0.54 nm („10-Ring-Kanäle“) und 0.35 nm und 0.48 nm („8-Ring-Kanäle“) [24,25]. Die Ferrierit-Kristalle (reine Si-Form) wurden in kalzinierter Form von der Arbeitsgruppe von Prof. Weitkamp (Universität Stuttgart) zur Verfügung gestellt.

2.3 Vakuumsystem und Durchführung

Zur Messung wurden jeweils einige 100 Kristallite in eine optische Vakuumküvette gefüllt und mit einem Vakuumsystem verbunden. Das Vakuumsystem (stationär, keine Flussapparatur) besteht im Wesentlichen aus Vorratsvolumen, Drucksensoren und einer Turbomolekularpumpe und ermöglicht, den Gasdruck im System gezielt und mit nahezu stufenförmigem Verlauf zu verändern. Vor Beginn der Messung wurden die kalzinierten Zeolithe unter Vakuum bei ca. 400 °C (Aufheizrate $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) für ca. 24 h aktiviert.

Die Messungen der Konzentrationsintegrale werden immer an einem ausgewählten Kristall durchgeführt. Die Beladung erfolgt aus der Gasphase des Sorptivs, wobei die Ad- und Desorptionsexperimente mit einer stufenförmigen Änderung des Gasdrucks in der Apparatur

beginnen (bei Tracer-Austauschmessungen Wechsel der Atmosphäre). Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Während der Förderperiode konnte das Vakuumsystem für IRM durch Kauf und Adaption eines fettfrei arbeitenden Turbomolekularpumpstandes und den Einbau neuer, hochwertigerer Komponenten deutlich verbessert werden.

3. Ergebnisse: Methanol in Ferrierit

3.1 Form der Ferrierit-Kristalle und Besonderheiten bei der Sorbataufnahme

Optische Untersuchungen hatten bereits erste Hinweise darauf geliefert, dass sich die untersuchten Ferrierit-Kristalle durch eine geometrische Besonderheit auszeichnen, nämlich dass die Dicke der Kristalle linear zur Mitte hin zunimmt. Mit dieser Annahme konnten die für das Sorptionsgleichgewicht gemessenen, inhomogenen Konzentrationsprofile erklärt werden. Im Rahmen der für ein neues IR-Imaging-Mikroskop notwendigen Testmessungen beim Hersteller (Firma *Bruker Optics*) konnten durch Verwendung eines FPA-Detektors (Focal Plane Array) zweidimensionale Profile der Dicke einzelner Ferrierit-Kristalle gemessen werden. Dazu wurde die Fläche einer dem Zeolithen zuzuordnenden Bande des IR-Spektrums ausgewertet und als Farbkontrast abgebildet (siehe Abb. 1a). Durch Vergleich mit den inhomogenen Konzentrationsprofilen im Sorptionsgleichgewicht konnte nun gezeigt werden, dass tatsächlich die Form der Kristalle (d.h. die unterschiedliche Dicke) die gemessenen Konzentrationsprofile erklären kann, da die Profile eine gute Übereinstimmung zeigen (siehe Abb. 1b). Die Annahme einer durch innere Verwachsungseffekte verursachten, vom Ort abhängigen Sorbatkonzentration, wie z.B. in [14-17] für Kristalle der AFI-Struktur beschrieben, ist nicht notwendig.

Die Aufnahme der Konzentrationsprofile während der Ad- und Desorption brachte ein überraschendes Resultat: Entlang der z-Richtung der größeren 10-Ring-Kanäle konnten keine für Diffusion typischen Profile (gebogene Profile mit Abnahme zur Kristallmitte) gemessen werden, dafür aber für bestimmte Randbedingungen entlang der schmalere 8-Ring-Kanäle (siehe Abb. 2).

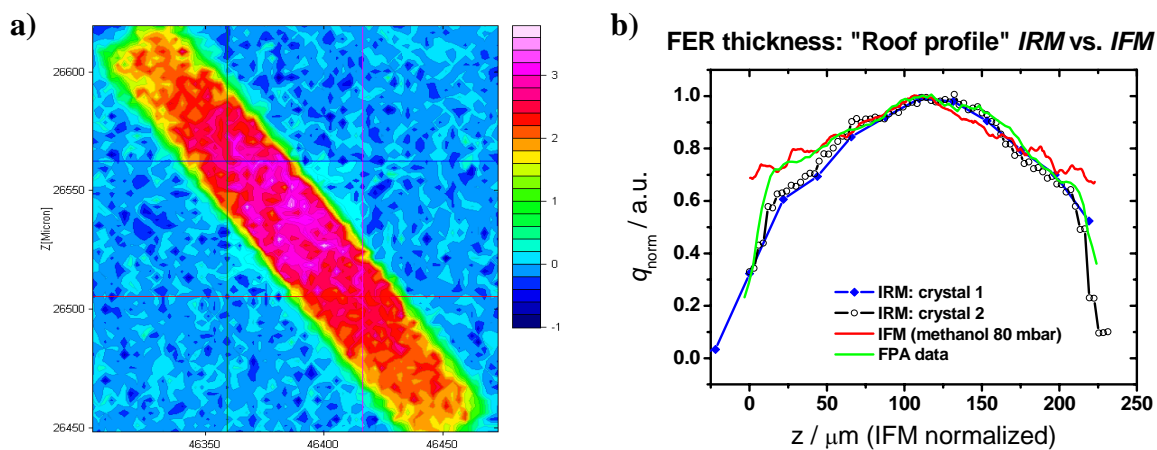


Abb. 1: **a)** Dickenprofil eines Ferrierit-Kristalls, gemessen mit dem IR-Mikroskop HYPERION 3000 (*Bruker Optics/Etlingen*). Farblich kontrastiert dargestellt ist die Intensität einer Zeolithbande. **b)** Vergleich der eindimensionalen IRM-Dickenprofile mit einem IFM-Profil der Sorbatkonzentration im Sorptionsgleichgewicht (normiert). Dicke der Kristalle und Form des Konzentrationsprofils des Sorbates zeigen gute Übereinstimmung.

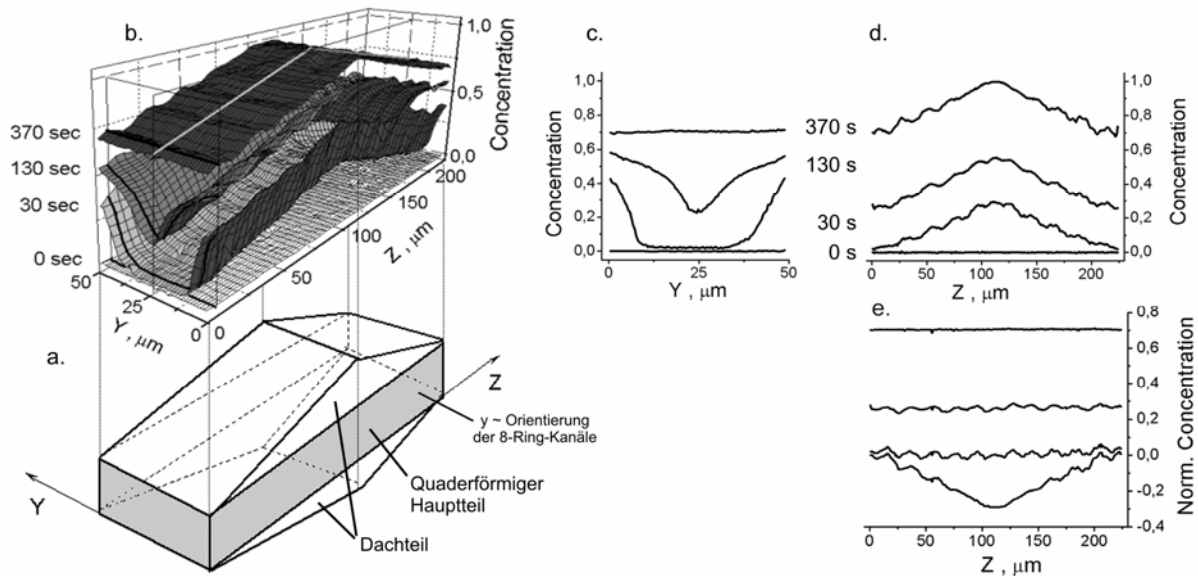


Abb. 2: a) Skizze der Form der Ferrihydrit-Kristalle. b) 2D-Konzentrationsprofile für den gesamten Kristall. c) Konzentrationsprofile entlang y-Richtung nahe des Kristallrandes, $z = 2 \mu\text{m}$ ($a \equiv$ dicke schwarze Linie in den Profilen in b). d) Konzentrationsprofile entlang z-Richtung in der Kristallmitte, $y = 25 \mu\text{m}$. e) Die normalisierten Konzentrationsprofile in z-Richtung, erhalten durch Subtraktion der „Dachprofile“. Die Konzentrationsprofile wurden mittels IFM für den Druckschritt $0 \rightarrow 80 \text{ mbar}$ gemessen, wobei die in a, b, c und e gezeigten Profile zu jeweils gleichen Zeiten nach Beginn der Sorption gemessen wurden.

3.2 Adsorptionsisotherme und Bestimmung der absoluten Konzentration

Zunächst wurde mittels IRM die Adsorptionsisotherme von Methanol in Ferrihydrit (Si-Form) gemessen. In Abb. 3 ist die gemessene Isotherme (mit Verlauf der Gleichgewichtskonzentration bei Ad- und Desorptionsschritten) mit einem Datensatz aus der Literatur für Methanol in Si-Ferrihydrit bei 303 K verglichen [26]. Der etwas steilere Verlauf der Isotherme von *Long et al.* könnte durch die Existenz einer kleineren Zahl von Kationen erklärt werden.

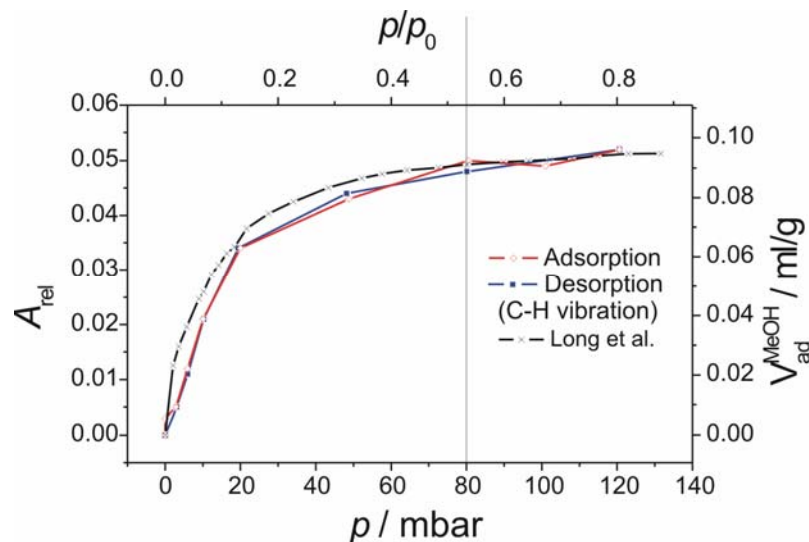


Abb. 3: Isotherme von Methanol in Si-Ferrihydrit. Zum Vergleich wurde die Isotherme für Methanol in Na-Ferrihydrit aus Ref. [26] ebenfalls und mit passender Skalierung dargestellt. Die Isotherme von *Long et al.* hat einen etwas steileren Verlauf (evtl. ein Hinweis, dass die Kristalle von *Long et al.* nicht in reiner Si-Form vorlagen).

Eine direkte Bestimmung der absoluten Konzentration durch Vergleich mit den in Abb. 3 dargestellten Literaturwerten ist nicht sinnvoll, da die mittels Stickstoffadsorption bestimmten Porenvolumina beider Kristallchargen deutlich voneinander abweichen ($> 20\%$). Jedoch konnte durch den Vergleich der Bandenintensitäten des Signals aus der Gasphase mit dem Signal sorbierten Methanols sowie der geometrischen Abmessungen der IR-Zelle und den Strukturdaten von Ferrierit [24,25,27,28] die intrakristalline, absolute Konzentration direkt abgeschätzt werden. Der ermittelte Wert der maximalen Methanolbeladung von $V_{MeOH}^{\max} \approx 0.175 \text{ cm}^3/\text{g}$ stimmt sehr gut mit dem über Stickstoffadsorption bestimmten Porenvolumen von $V_{N_2} = 0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$ überein. Da für beide Werte Übereinstimmung zu erwarten ist – dass die 8-Ring-Kanäle für Methanol zugänglich sind, wurde ja in Abb. 2c gezeigt – kann der Referenzwert des Stickstoffporenvolumens als Bestätigung der Abschätzung der absoluten Methanolkonzentration angesehen werden.

Somit konnte nun bei IRM und IFM Messungen jedem Gasdruck eine Gleichgewichtskonzentration in absoluten Einheiten zugeordnet werden. Mit den Strukturdaten der Ferrieritkristalle und den Stoffparametern von Methanol kann die absolute Konzentration auch leicht in anderen Einheiten angegeben werden, z.B. in $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ oder Molekülen pro Einheitszelle.

3.3 Einfluss von intrakristalliner Diffusion und Oberflächenbarriere auf den Stofftransport

Im Folgenden soll nun näher auf die transienten Konzentrationsprofile während verschiedener Druckschritte eingegangen werden [19].

Eine genauere Analyse der Sorptionsprofile zeigte, dass zwischen den Bereichen des Daches und dem quaderförmigen Hauptteil des Kristalls (siehe Abb. 2a) unterschieden werden muss. Die gerade Form der Konzentrationsprofile entlang z-Richtung (Abb. 2e) führt zunächst zu der Schlussfolgerung, dass sofern überhaupt Stofftransport entlang der z-Richtung erfolgt, dieser durch Transportbarrieren an der äußeren Oberfläche limitiert ist. Tatsächlich konnte anhand der Konzentrationsprofile entlang y-Richtung für große Druckschritte ($0 \rightarrow 40 \text{ mbar}$ und $0 \rightarrow 80 \text{ mbar}$) entlang z-Richtung ein kleiner Beitrag zur Stoffaufnahme nachgewiesen werden.

Entlang z-Richtung wird die Form des Gleichgewichtsprofiles schon kurz nach Beginn der Sorption erreicht ($< 30 \text{ s}$ in Abb. 2e). Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Sorbataufnahme in den Dach-Teil des Kristalls zu Beginn und viel schneller als in den quaderförmigen Hauptteil des Kristalls erfolgt. Folglich müssen dort die Oberflächenbarrieren eine, im Vergleich zum quaderförmigen Hauptteil, deutlich geringere Stärke haben, was gut mit den schrägen und somit vergrößerten Kanalöffnungen der 10-Ring-Kanäle erklärbar ist. Die große Geschwindigkeit der Sorbataufnahme im Bereich des Daches spricht dafür, dass in diesem Teil des Kristalls der Stofftransport entlang der größeren Kanäle dominiert.

Um das Sorptionsverhalten in dem quaderförmigen Teil des Kristalls einfacher analysieren zu können, wurden eindimensionale Profile entlang der y-Richtung nahe des Randes ausgewertet (siehe Abb. 2c), wo die Dicke des Dachteiles und somit auch dessen Einfluss minimal ist. Dabei wurde ein Druckschritt ausgewählt, der im Henry-Bereich der Isotherme (siehe Abb. 3) liegt, um eine Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion auszuschließen. Die eindimensionalen Konzentrationsprofile entlang der y-Richtung sind in Abb. 4 dargestellt. Wie bereits beschrieben, kann für kleine Drücke im quaderförmigen Teil des Kristalls die Sorbataufnahme entlang der z-Richtung als vernachlässigbar angesehen werden.

Im Gegensatz zu dem Dachteil spricht hier die für intrakristalline Diffusion typische Krümmung der Profile entlang der y-Richtung dafür, dass der Stofftransport entlang der 8-Ring-Kanäle erfolgt. Interessant ist hierbei, dass die Profile am Rand nicht sofort ihren Endwert erreichen, wie bei alleinigem Einfluss intrakristalliner Diffusion zu erwarten wäre. Somit ist hier zusätzlich der Einfluss von Oberflächenbarrieren zu berücksichtigen. Es ist bekannt, dass bei makroskopischen Messverfahren (z. B. bei gravimetrischen Experimenten) thermische Effekte die Existenz einer Transportbarriere vortäuschen können. Es wurde jedoch gezeigt, dass für das vorliegende System thermische Effekte als Ursache der Oberflächenbarrieren ausgeschlossen werden können [19,21].

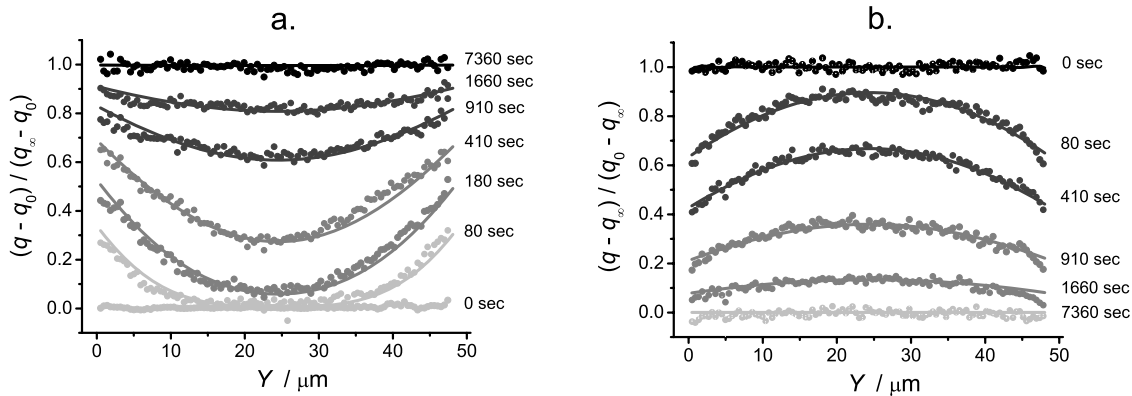


Abb. 4: IFM-Konzentrationsprofile entlang der y-Richtung für das System Methanol in Ferrierite bei **a)** Adsorption 5 → 10 mbar und **b)** Desorption 10 → 5 mbar. Die gemessenen Profile (Punkte) sind mit nach Gl. (1) simulierten Profilen (durchgezogene Linien) verglichen.

Entsprechend der Lösung der Diffusionsgleichung für diesen Fall [29]:

$$\frac{m_t - m_0}{m_\infty - m_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp(-\beta_n^2 Dt / \ell^2)}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L)} \quad \text{mit} \quad L \equiv \frac{\ell \alpha}{D} = \beta_n \tan \beta_n \quad (1)$$

konnten die Profile der Ad- und Desorption mit Werten für $D = 8,2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ und $\alpha = 4,2 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$ (D - Diffusionskoeffizient, α - Permeabilität der Oberflächenbarrieren) in guter Übereinstimmung angepasst werden (siehe Abb. 4). Dass die Profile für die Ad- und Desorption mit den gleichen Werten von D und α , über Gl. 1 beschrieben werden können, ist trotz des Arbeitens im Henry-Bereich nicht unbedingt zu erwarten, da auch der Einfluss der Konzentrationsabhängigkeit der Permeabilität der Oberflächenbarrieren beachtet werden muss. So unterschied sich z.B. für die Druckstufe 0 → 5 mbar die Form der Profile der Adsorption und Desorption deutlich voneinander. Eine Anpassung nach Gl. (1) war formal nur für die Desorptionsprofile möglich, wobei aber keine für alle Zeiten passenden Parameter D und α gefunden werden konnten. Da dies aber notwendige Bedingung für die Gültigkeit von Gl. 1 ist, muss davon ausgegangen werden, dass die zugrunde liegende Theorie den Sorptionsvorgang hier nur unzureichend beschreibt. Auf die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion und Oberflächenpermeabilität wird in Abschnitt 3.4 näher eingegangen.

Unser Modellvorschlag für den gefundenen Transportwiderstand ist eine relativ dünne Schicht an der Oberfläche mit stark verlangsamtem Stofftransport (z.B. wegen sterischen Behinderungen, verursacht durch vermehrte Strukturdefekte in der oberflächennahen Schicht).

Neben der Zielstellung, den Einfluss der Realstruktur der Zeolithe auf den Stofftransport direkt zu untersuchen, sind die Ergebnisse auch unter der noch immer bestehenden Fragestellung interessant, warum die mit unterschiedlichen Methoden für das gleiche System gemessenen Diffusionskoeffizienten um z.T. mehrere Größenordnungen voneinander abweichen [3,9]. Dazu wurden die über den gesamten Kristall gemessenen Sorptionskurven ausgewertet (siehe Abb. 5, 6). Diese Daten entsprechen in etwa den Ergebnissen, die mit einem makroskopischen Messverfahren gewonnen würden.

Bemerkenswert ist hier, dass bis auf einen kleinen Zeitverzug, die Sorptionskurven einem für intrakristalline Diffusion typischen Verlauf folgen (Kurzzeit-Darstellung - Abb. 5,6a: linear bis etwa 0,7; Langzeit-Darstellung - Abb. 5,6b: asymptotisches Verhalten für große Zeiten mit rückverlängertem Achsenschnittpunkt bei ca. 0,8 für $t = 0$).

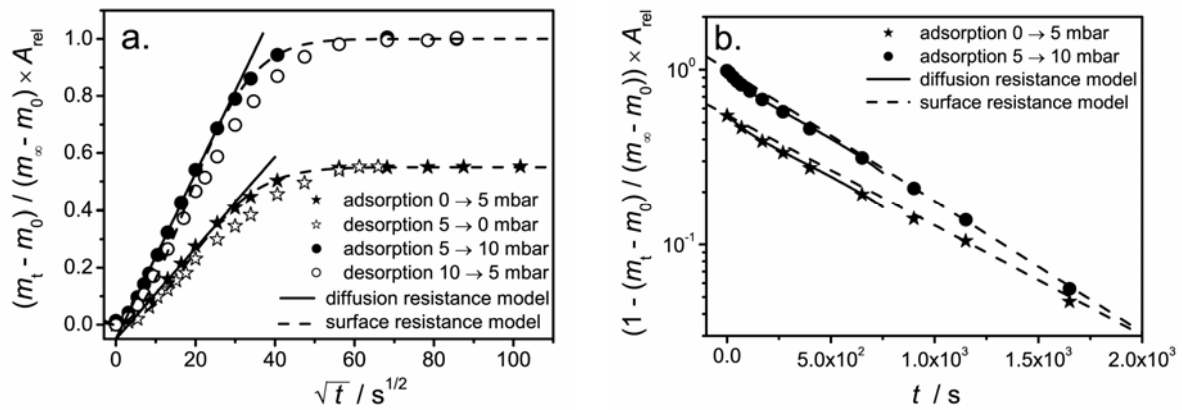


Abb. 5: IFM Sorptionskurven gemessen für den gesamten Kristall für verschiedene Druckschritte. Ebenfalls eingezeichnet sind die theoretischen Kurven die durch Anpassung nach Gl. 2 („diffusion resistance model“) erhalten wurden. Um eine Darstellung in einem Diagramm zu ermöglichen, wurden die Sorptionskurven für 5 mbar jeweils auf die relative Beladung normiert.

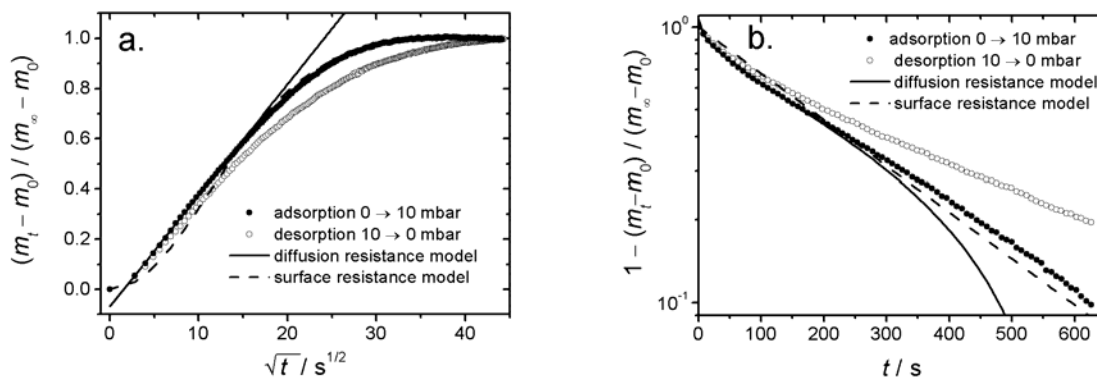


Abb. 6: IRM Sorptionskurven gemessen für den gesamten Kristall für verschiedene Druckschritte (0 → 10 und 10 → 0 mbar). Ebenfalls eingezeichnet sind die theoretischen Kurven, die durch Anpassung nach Gl. 2 („diffusion resistance model“) erhalten wurden.

Ohne Kenntnis der Konzentrationsprofile bestünde der naheliegendste Weg der Datenanalyse in einer Anpassung nach der Lösung der Diffusionsgleichung für Diffusion in einer planparallelen Platte [29]:

$$\frac{m_t - m_0}{m_\infty - m_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left[-(2n+1)^2 \pi^2 Dt / 4\ell^2\right]}{(2n+1)^2} \quad (2)$$

Entsprechend müsste angenommen werden, dass der Stofftransport im Wesentlichen entlang der größeren 10-Ring-Kanäle erfolgt (bzw. entlang der deutlich kleineren 8-Ring-Kanäle vernachlässigbar ist). Durch Anpassung der IFM-Daten für den Druckschritt 5 → 10 mbar nach Gl. 2 erhält man für den Diffusionskoeffizienten einen Wert von $D_{Pl}^z = 1,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Dieser Wert weicht um fast zwei Größenordnungen von dem aus den Konzentrationsprofilen ermittelten Wert ab.

Somit konnte gezeigt werden, dass in diesem Fall ohne die Kenntnis der Konzentrationsprofile erhebliche Unsicherheiten bezüglich des für die Datenanalyse geeigneten Modells bestehen. Es sei an dieser Stelle explizit darauf hingewiesen, dass makroskopische Messverfahren, die zur Charakterisierung der Transporteigenschaften von Zeolithen breite Anwendung finden, diese Information nicht liefern können. Diese Tatsache gilt es bei dem Vergleich mit den mittels mikroskopischen Verfahren bestimmten Diffusionskoeffizienten zu berücksichtigen. Ebenfalls

gilt es, kritisch zu bedenken, welche Rückschlüsse auf den tatsächlich stattfindenden Stofftransport möglich sind.

Die bisher vorgestellten Daten bildeten die Grundlage für weitergehende Untersuchungen, auf die im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

3.4 Mikroskopische Bestimmung der Diffusionskoeffizienten

Bisher wurden zur Berechnung der Transportparameter spezielle Lösungen der Diffusionsgleichungen verwendet. Jedoch sind mit jeder Lösung spezielle Randbedingungen verknüpft, die in der Realität nicht immer erfüllt sind (z.B. Form der Kristalle, konzentrationsunabhängiger Diffusionskoeffizient). Einige Probleme, die bei der Verwendung spezieller Lösungen auftreten können, wurden bereits im vorangegangenen Abschnitt dargestellt. Ideal wäre dagegen ein Verfahren, das eine direkte Bestimmung der relevanten Transportgrößen aus den transienten Konzentrationsprofilen gestattet. In diesem Abschnitt soll kurz eine Methode skizziert werden, die dies ermöglicht. Für eine ausführliche Beschreibung sei auf [22,23] verwiesen.

Basis für die Analyse der Konzentrationsprofile bildet das 2. Fick'sche Gesetz für ein-dimensionale Diffusion entlang y-Richtung [23]:

$$\frac{\partial c(y,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D(c(y,t)) \frac{\partial c(y,t)}{\partial y} \right) = \frac{\partial D(c(y,t))}{\partial c} \left(\frac{\partial c(y,t)}{\partial y} \right)^2 + D(c(y,t)) \frac{\partial^2 c(y,t)}{\partial y^2} \quad (3)$$

mit D als Transportdiffusionskoeffizient. Dabei hängt die Konzentration c im Kristall nur von der Zeit t und der Raumkoordinate y ab. Da diese Informationen in den transienten IFM-Profilen enthalten sind, ist die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten auf diesem Wege prinzipiell möglich.

Da der erste Term der rechten Seite in Gl. 3 aus Symmetriegründen in der Mitte der Kristalle verschwindet, wurden zunächst die Konzentrationsprofile dort analysiert, um die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in einem ersten Iterationsschritt zu bestimmen. Danach wurde dieser Zusammenhang durch Anpassung der kompletten Profile aller Druckschritte verifiziert und die Genauigkeit weiter verbessert.

Wie in [23] beschrieben ist es ebenfalls möglich, die Permeabilität der Oberfläche zu bestimmen, indem der Fluss durch eine Kristallfläche mit dem Konzentrationsunterschied zwischen Gleichgewichtswert an der Oberfläche und dem am Ende gemessenen Wert in Beziehung gesetzt werden.

Schließlich wurden die gemessenen Profile mit simulierten Profilen verglichen, die aus der numerischen Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes mit den für Diffusionskoeffizient und Oberflächenpermeabilität bestimmten Werten bzw. Zusammenhängen erhalten wurden. Dabei kam der Algorithmus der „finite difference solution“ zur Anwendung. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Profilen war für alle Druckschritte exzellent. Als Beispiel ist der Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Profilen für den Druckschritt 0 – 5 mbar in Abb. 7 dargestellt. In Abb. 8 ist die in der Mitte der Profile ermittelte Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (für alle gemessenen Druckschritte) mit der Abhängigkeit verglichen, die für den Vergleich mit den gemessenen Profilen in der „finite difference solution“ (siehe Abb. 7) verwendet wurde.

Aufgrund der hohen Orts- und Zeitauflösung der IFM-Profile konnten hier erstmals lokale, mikroskopische Diffusionskoeffizienten direkt berechnet werden, ohne dass Modellannahmen für die Berechnung notwendig waren – die transportbestimmenden Parameter konnten direkt aus den gemessenen Profilen abgeleitet werden. Solche detaillierte Informationen können derzeit mit keinem anderen experimentellen Verfahren gewonnen werden. Dies unterstreicht einmal mehr das große Potenzial der angewandten Methode der Interferenzmikroskopie bei der Charakterisierung des Stofftransportes in nanoporösen Medien.

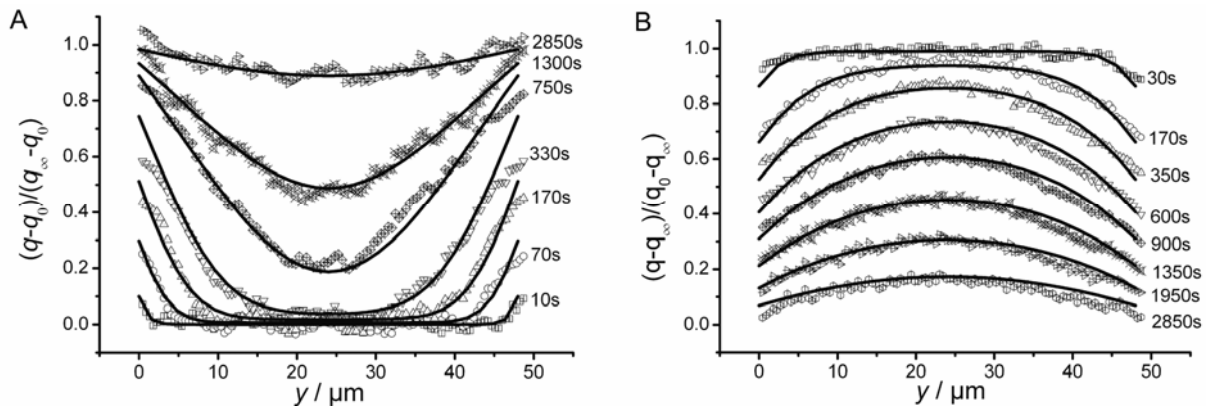


Abb. 7: Vergleich von simulierten und experimentellen Profilen für den Druckschritt 0 → 5 mbar (A) und 5 → 0 mbar (B). Die Punkte repräsentieren die gemessenen IFM Profile. Die durchgezogenen Linien wurden mit der „Finite Difference Solution“ ermittelt. Die dabei verwendete Konzentrationsabhängigkeit der Transportdiffusion ist in Abb. 8 dargestellt. Die Permeabilität der Oberfläche wurde, wie im Text beschrieben, ermittelt.

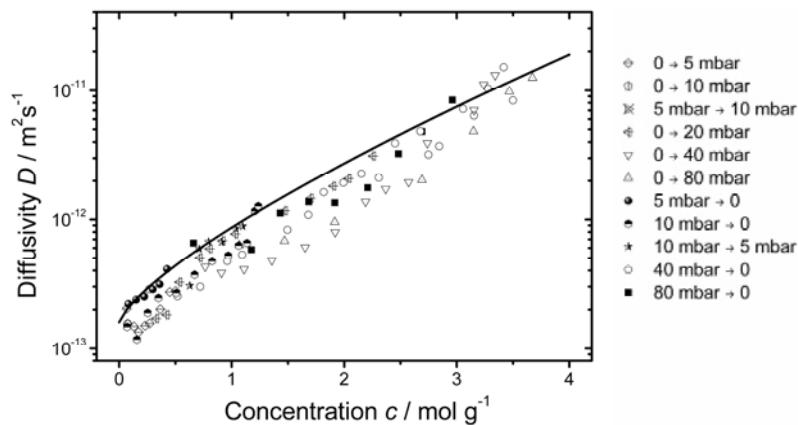


Abb. 8: Konzentrationsabhängigkeit des Transportdiffusionskoeffizienten entlang y-Richtung, ermittelt aus mehreren Druckschritten für die Mitte des Kristalls. Die durchgezogene Linie stellt die Konzentrationsabhängigkeit dar, die für die Anpassung der transienten Profile der jeweiligen Druckschritte verwendet wurde (z.B. Druckschritt 0 – 5 mbar in Abb. 7).

4. Zusammenfassung

Mittels der Methoden der Interferenz- und IR-Mikroskopie wurden adsorptive Eigenschaften und der Stofftransport des Wirts-Gastsystems Methanol in Si-Ferrierit gründlich untersucht.

Die Methode der Interferenzmikroskopie ermöglicht es, transiente, intrakristalline, am einzelnen Kristall gemessene Konzentrationsprofile mit hoher Ortsauflösung aufzunehmen. Diese detaillierten Informationen über den Transportprozess sind notwendig, um Richtung und Rate des Stofftransportes eindeutig bestimmen zu können und um die Existenz und den möglichen Einfluss struktureller Defekte oder Oberflächenbarrieren nachweisen und quantifizieren zu können.

Solche detaillierten Informationen können mittels makroskopischer Verfahren, wie sie zur Charakterisierung der Transporteigenschaften von Zeolithen breite Anwendung finden, nicht erhalten werden. Für das untersuchte System wurde gezeigt, dass in diesem Fall die Interpretation der Messdaten leicht zu falschen Schlussfolgerungen bezüglich des Stofftransportes führen kann. Wenn die für ein System mittels mikroskopischer und makroskopischer

Verfahren ermittelten Diffusionskoeffizienten verglichen werden sollen, ist folglich ein genaues Wissen um strukturelle Besonderheiten und um den Einfluss von Transportbarrieren an der Oberfläche unerlässlich.

Mit der im letzten Abschnitt vorgestellten Methode der mikroskopischen Bestimmung lokaler Diffusionskoeffizienten kann der Stofftransport in den untersuchten Systemen einschließlich des Einflusses der Realstruktur umfassend beschrieben und verstanden werden, ohne dass dabei Modellannahmen zugrunde gelegt werden müssen. Die Interferenzmikroskopie bietet somit einen Zugang zu einzigartigen Informationen, die derzeit mit keiner anderen experimentellen Methode gewonnen werden können und hat damit das Potenzial, einen fundamentalen Beitrag zum Verständnis von Transportprozessen in nanoporösen Materialien zu liefern.

Literatur

- [1] G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Chichester, 1997.
- [2] F. Schüth, K.S.W. Sing and J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Porous Materials*; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002.
- [3] J. Kärger and D.M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*; Wiley & Sons, New York, 1992.
- [4] N.Y. Chen, T.F. Degan and C.M. Smith; *Molecular Transport and Reaction in Zeolites*, VCH ed., VCH, New York, 1994, 309 p.
- [5] F. Keil; *Diffusion und Chemische Reaktion in der Gas/Feststoff-Katalyse*, Springer ed., Berlin, 1999, 340 p.
- [6] H. Jobic, J. Kärger, C. Krause, S. Brandani, A. Gunadi, A. Methivier, G. Ehlers, B. Farago, W. Haeussler and D.M. Ruthven; *Adsorption* **11** (2005) 403-407.
- [7] J. Kärger; *Adsorption* **9** (2003) 29-35.
- [8] J. Kärger, *Diffusion under Confinement*; Sitzungsberichte der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig **128** 6 (2003) 5-43.
- [9] J. Kärger, S. Vasenkov and S.M. Auerbach, "Diffusion in Zeolites", in *Handbook of Zeolite Science and Technology*; S.M. Auerbach, K.A. Carrado and P.K. Dutta (Eds.), pp. 341, Marcel-Dekker Inc., New York, 2003.
- [10] E. Lehmann, S. Vasenkov, J. Kärger, G. Zadrozna and J. Kornatowski; *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 6129-6132.
- [11] U. Schemmert, J. Kärger, C. Krause, R.A. Rakoczy and J. Weitkamp; *Europhys. Lett.* **46** (1999) 204-210.
- [12] U. Schemmert, J. Kärger, J. Weitkamp; *Microporous and Mesoporous Materials* **32** (1999) 101.
- [13] O. Geier, S. Vasenkov, E. Lehmann, J. Kärger, U. Schemmert, R. A. Rakoczy and J. Weitkamp; *J. Phys. Chem. B.* **105** (2001) 10217-10222.
- [14] E. Lehmann, C. Chmelik, H. Scheidt, S. Vasenkov, B. Staudte, J. Kärger, F. Kremer, G. Zadrozna and J. Kornatowski; *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 8690-8692.
- [15] Lehmann, E.; Vasenkov, S.; Kärger, J.; Zadrozna, G.; Kornatowski, J.; Weiss, Ö.; Schüth, F., *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003), 4685-4687.
- [16] C. Chmelik, E. Lehmann, S. Vasenkov, B. Staudte and J. Kärger; "Application of Interference and IR Microscopy for Studies of Intracrystalline Molecular Transport in AFI Type Zeolites", in *Fluid Transport in Nanoporous Materials*; W.C. Conner and J. Fraissard (Eds.), pp. 575, Springer, Dordrecht, 2006.

- [17] J. Kärger, C. Chmelik, E. Lehmann and S. Vasenkov; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **154** (2004) 1791-1796.
- [18] P. Kortunov, S. Vasenkov, C. Chmelik, J. Kärger, D.M. Ruthven and J. Wloch; *Chem. Mater.* **16** (2004) 3552-3558.
- [19] P. Kortunov, C. Chmelik, J. Kärger, R.A. Rakoczy, D.M. Ruthven, Y. Traa, S. Vasenkov and J. Weitkamp; *Adsorption* **11** (2005) 235-244.
- [20] C. Chmelik, P. Kortunov, S. Vasenkov and J. Kärger; *Adsorption* **11** (2005) 455-460.
- [21] L. Heinke, C. Chmelik, P. Kortunov, D.B. Shah, S. Brandani, D.M. Ruthven and J. Kärger; "Analysis of Thermal Effects in Infra-Red and Interference Microscopy: n-Butane-5A and Methanol-Ferrierite Systems", *Microporous Mesoporous Mat.* (2006) in Press.
- [22] J. Kärger, P. Kortunov, S. Vasenkov, L. Heinke, D.B. Shah, R.A. Rakoczy, Y. Traa and J. Weitkamp; *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 7846-7849
- [23] P. Kortunov, L. Heinke, S. Vasenkov, C. Chmelik, D.B. Shah, J. Kärger, R.A. Rakoczy, Y. Traa and J. Weitkamp; *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 23821-23828.
- [24] Ch. Baerlocher and L.B. McCusker, Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/> .
- [25] Ch. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*; 5th revised edition, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [26] Y. Long, M. Ma, Y. Sun and H. Jiang; *Jour. Incl. Phen. and Mac. Chem.* **37** (2000) 103-120.
- [27] R.E. Morris, S.J. Weigel, N.J. Henson, L.M. Bull, M.T. Janicke, B.F. Chmelka and A.K. Cheetham; *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 11849-11855.
- [28] H. Gies and R.P. Gunawardane; *Zeolites* **7**, 5 (1987) 442-445.
- [29] J. Crank, *Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, 2nd Edition, 1975.