

Messung transienter Konzentrationsprofile in Zeolithkristallen bei schnellen Sorptionsprozessen (Projekt 2828)

Abschlussbericht über die Forschungsergebnisse im Rahmen der Förderung durch die Max-Buchner-Forschungstiftung

Antragsteller: Prof. Jörg Kärger
Stipendiat: Dipl.-Phys. Tomas Binder

Die Etablierung der Methoden des Micro-Imaging, also der Interferenz- und der IR-Mikroskopie (IFM und IRM, siehe z.B. [1–3]), zur Beobachtung transienter Konzentrationsprofile von Gastmolekülen innerhalb der Poren- und Kanalstruktur nanoporöser Materialien, wie beispielsweise Zeolithen, Metall-Organischen Gerüstverbindungen (MOFs) oder porösen Gläsern, stellt eine wichtige Bereicherung im Methodenspektrum des Chemieingenieurwesens dar. Die zeit- und orts aufgelösten Messdaten bieten nicht nur direkten Zugriff auf die Geschwindigkeit der Diffusion, die dem Sorptionsprozess zugrunde liegt, sondern erlauben ferner auch die Bestimmung von Barrieren, die den Stofftransport an inneren oder äußeren Oberflächen eines porösen Kristalls behindern. Da mittels IRM die simultane Beobachtung der Konzentrationsprofile aller beteiligten Komponenten möglich ist, bieten diese Verfahren insbesondere auch für die Untersuchung von Mehrkomponentensystemen, z.B. bei der adsorptiven Stofftrennung und der in-situ Beobachtung chemischer Reaktionen in nanoporösen Katalysatoren, neuartige experimentelle Möglichkeiten. Im Zentrum der geförderten Arbeiten stand die Sicherung und zielgerichtete Erweiterung der experimentellen Basis für solche Experimente und deren Erprobung in speziellen Anwendungsfeldern.

1. Oberflächenbarrieren

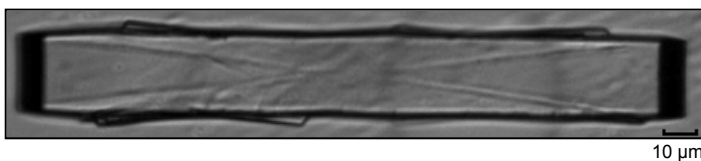


Abbildung 1: Silikalith-1 Kristall in lichtmikroskopischer Ansicht. Gut erkennbar: Interne Grenzflächen in Form eines Stundenglases als Hinweis auf den Kristallaufbau aus sechs verschiedenen Teilsegmenten.

Dies betraf im ersten Förderungs-jahr insbesondere die Untersuchung des Einflusses künstlich erzeugter Oberflächenbarrieren an Zeolithkristallen vom Typ Silikalith-1 mittels Isobutan als Modellsystem. Die Synthese und Modifizierung der Proben (Abbildung

1) erfolgte im Rahmen der von DFG, CNRF, NSF und EPSRC international geförderten Forschergruppe "Diffusion in Zeolites". Als Methode der Wahl zum Aufbau einer wohldefinierten Barriere für das Eindiffundieren von Gastmolekülen in das poröse Wirtssystem kam eine stufenweise Silanisierung zum Einsatz, bei der die in Flusssäure geätzten Kristalle ein-, zwei- oder dreifach mit Trimethylchlorosilan (TMCS) behandelt wurden. Die bereits mit IR-Mikroskopie ermittelten Geschwindigkeiten der

Adsorptionsprozesse eines solchen Systems [4] konnten mittels Interferenz-Mikroskopie reproduziert werden [5].

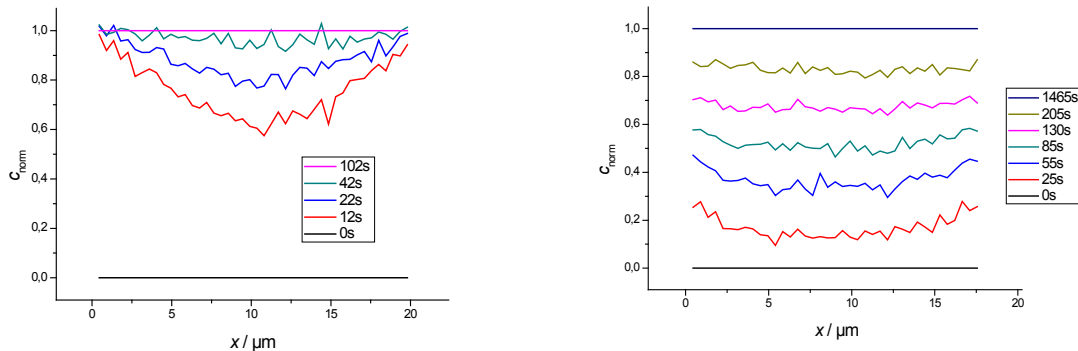


Abbildung 2: Eindimensionale Konzentrationsprofile von Isobutan in Silikalith-1 (Druckschritt: 0 auf 1 mbar). Links – unbeschichtete Referenzprobe, rechts – dreifach silanisierte Probe.

Eine systematische Untersuchung der Oberflächenbarrieren konnte dank der mittels Interferenz-Mikroskopie gewonnen Konzentrationsprofile vorgenommen werden. Dabei stehen die stark durchgebogenen Profile (Abbildung 2, links) für Kristalle ohne Barrieren, bei denen die Randkonzentration bei $x = 0 \mu\text{m}$ bzw. $x = 19 \mu\text{m}$ unmittelbar auf den Wert des Gleichgewichtes springt. Profile von Kristallen mit barriere-limitiertem Stofftransport hingegen zeigen einen abgeflachten Verlauf (Abbildung 2, rechts) und eine nahezu gleichmäßige Verteilung der Gastmoleküle im Kristall.

Die Stabilität dieser Art von Beschichtung erwies sich allerdings bei thermischer Beanspruchung sowie bei Lagerung unter Luft wie auch unter Schutzgasatmosphäre als problematisch [6]. Hinsichtlich der Stabilität von Transportwiderständen an der Kristalloberfläche zeigten die gleichfalls untersuchten Zeolithe vom Typ NaCaA dagegen weitaus günstigere Eigenschaften. Die Größe der Oberflächenbarrieren in diesen Materialien war Gegenstand umfangreicher PFG NMR-Untersuchungen [7], wobei die bemerkenswerte Beobachtung gemacht wurde, dass bei Kristallisation weiterer Kristallschichten auf die äußere Oberfläche sogar ein Abbau der Oberflächenbarriere beobachtet wurde. Diese Beobachtung lässt sich zwanglos mit der Annahme erklären, dass der Transportwiderstand an der Oberfläche im Ausgangsmaterial nicht durch eine quasi-homogene Oberflächenschicht stark verminderter Permeabilität (also mit stark verminderten Gastkonzentrationen und – beweglichkeiten [8–10]) verursacht wird, sondern dadurch zustande kommt, dass die Oberfläche über große Bereiche hin völlig undurchlässig ist und nur an vereinzelt „Fehlstellen“ ein Durchtritt von Gastmoleküle überhaupt möglich ist. In vergleichenden Diffusions- und Oberflächenpermeationsexperimenten [11,12] an Einkristallen des MOFs Zn(tbip) konnte die Existenz genau dieses Typs von Oberflächenbarriere nachgewiesen werden [13,14]. Entsprechend den Beobachtungen am NaCaA-Zeolith müsste die anschließende Behandlung also dazu geführt haben, dass sich die Anzahl der Fehlstellen, über die Gastmoleküle in das Kristallinnere eindringen können, vergrößert hat, während es natürlich unerheblich ist, dass – im Prozess der Aufkristallisation – die Dicke der ohnehin

undurchdringlichen Schichten auf der äußeren Oberfläche weiter gewachsen ist. Leider zeigte sich bei der Untersuchung dieser Systeme mittels Micro-Imaging, dass – im Unterschied zu den Messungen am MOF Zn(tbip) – aufeinanderfolgende Ad- und Desorptionsschritte innerhalb experimentell realisierbarer Zeitspannen nicht zum Ausgangspunkt zurückführen und damit auf diesem Wege keine verlässlichen Ergebnisse zur intrakristallinen Diffusion und Oberflächenpermeation gewonnen werden können. Dies ist eine Folge der Existenz der (zweiwertigen!) Kationen und ihrer besonderen Sorptionsstärke, die bei Einzelkristall-Experimenten dazu führt, dass selbst geringste Mengen allgegenwärtiger „Schadstoffe“ (deren Existenz unter den relativ „milden“ Aktivierungsbedingungen, die die besondere Technik mit sich bringt, niemals ausgeschlossen werden kann) im Sorptionsvorgang zur irreversiblen Blockierung solcher Sorptionszentren führen. Durch den Einsatz kationenfrier Zeolithe vom Typ LTA [15–17] konnte diese Beschränkung überwunden werden. Untersuchungen dieser Art stehen im Zentrum der Dissertation meines Kollegen Florian Hibbe [18].

Im Zentrum meiner weiteren Arbeiten standen als Wirtssysteme die Zeolithe vom Typ MFI und damit insbesondere zwei Herausforderungen, nämlich zum einen die Frage, bis zu welchem Grade die Anisotropie der Gitterstruktur und die damit verbundene Diffusionsanisotropie [19–24] in Micro-Imaging-Experimenten am Einzelkristall nachgewiesen werden kann, und zum anderen, ob sich mit den Möglichkeiten des Micro-Imaging zugleich auch ein neuer Zugang zur Untersuchung der Mechanismen ergibt, die zu Phasenumwandlungen in nanoporösen Wirt-Gast-Systemen führen, und damit zu deren Erklärung. Je nach System (Wirt, Gast) und „äußeren“ Bedingungen (Temperatur, Beladung) können Phasenumwandlungen gleichermaßen im Wirtsgitter und in der Sorbatphase auftreten. Befunde dieser Art sind insbesondere für aromatische Moleküle gefunden worden, und zwar sowohl in NaX-Zeolithen [25] als auch in Silikalith/ZSM-5 [26, 27].

2. Diffusions-Anisotropie

Abbildung 3 zeigt einen Silikalith-Einkristall als typischen Vertreter für die Wirtssysteme, die in unseren Untersuchungen zur Diffusionsanisotropie in Zeolith-Einkristallen vom Strukturtyp MFI zum Einsatz kamen [28–30]. Gleichfalls gezeigt werden die (unterschiedlichen) Kanäle in zwei kristallographischen Richtungen, deren Existenz zur Diffusionsanisotropie führt. Diffusion senkrecht zu diesen Kanalrichtungen kann nur durch Wechsel von einem in den anderen Kanaltyp an deren Kreuzungspunkten erfolgen und ist entsprechend deutlich langsamer.

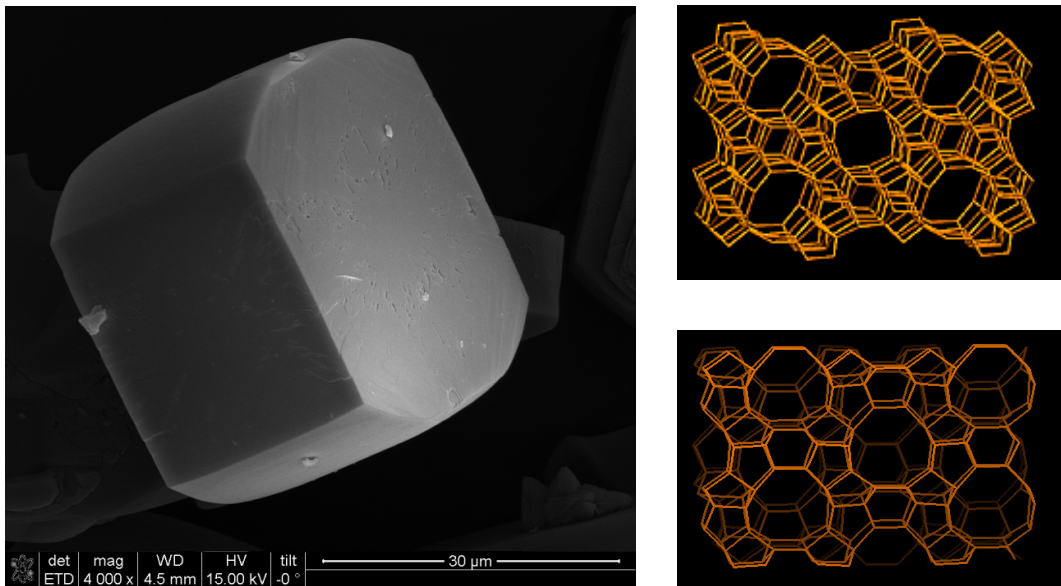


Abbildung 3: Beispiel eines typischen, hinsichtlich ihrer Diffusions-Anisotropie untersuchten Zeolith-Kristalls vom Typ Silikalith und Modell der beiden Kanaltypen

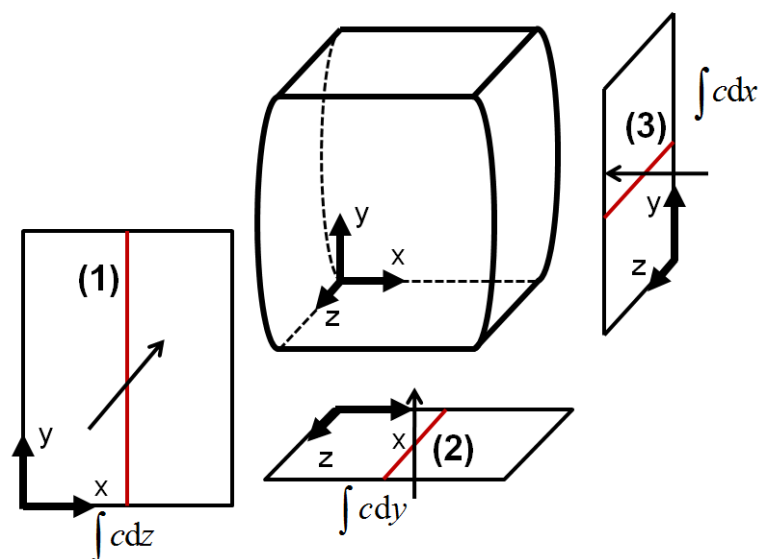


Abbildung 4: Die unterschiedlichen Beobachtungsrichtungen bei der Bestimmung der Konzentrationsintegrale mittels Micro-Imaging und Orientierung der in Abbildung 5 betrachteten Profile in der Beobachtungsebene

Wie von Abbildung 4 illustriert wird, kann mittels IR-Micro-Imaging für jeden Punkt in der Beobachtungsebene (mit einer Ortsauflösung von ungefähr $0.5 \mu\text{m}$) das Konzentrationsintegral in Beobachtungsrichtung gemessen werden. In den vorliegenden Untersuchungen konnten solche Integrale zum Teil in allen drei Kristallrichtungen aufgenommen werden. Messungen dieser Art sind an drei Voraussetzungen gebunden:

(i) eine Kristallform, die eine Positionierung in allen drei Beobachtungsrichtungen ermöglicht,

(ii) absolute Reproduzierbarkeit der Sorptions- bzw. Desorptionskurven in einem Adsorptions-Desorptions-Zyklus, da die Messungen in unterschiedlichen Richtungen natürlich nur nacheinander erfolgen können und

(iii) Fingerspitzengefühl und Glück, damit sich bei vorsichtigem Klopfen an das Sorptionsgefäß der beobachtete Kristall von einer Seite auf eine gewünschte andere dreht – und dabei nicht aus dem Blickfeld des Mikroskops verschwindet.

Nachdem bereits Micro-Imaging-Experimente mit Zeolith-Einkristallen bei Beobachtung in zwei Orientierungsrichtungen durchgeführt worden sind [31], sind uns mit den hier untersuchten Systemen erstmalig Beobachtungen in allen drei Kristallorientierungen gelungen. Beispiele für diese Untersuchungen sind in Abbildung 5 zusammengestellt. Sie lassen sich wie folgt zusammenfassen:

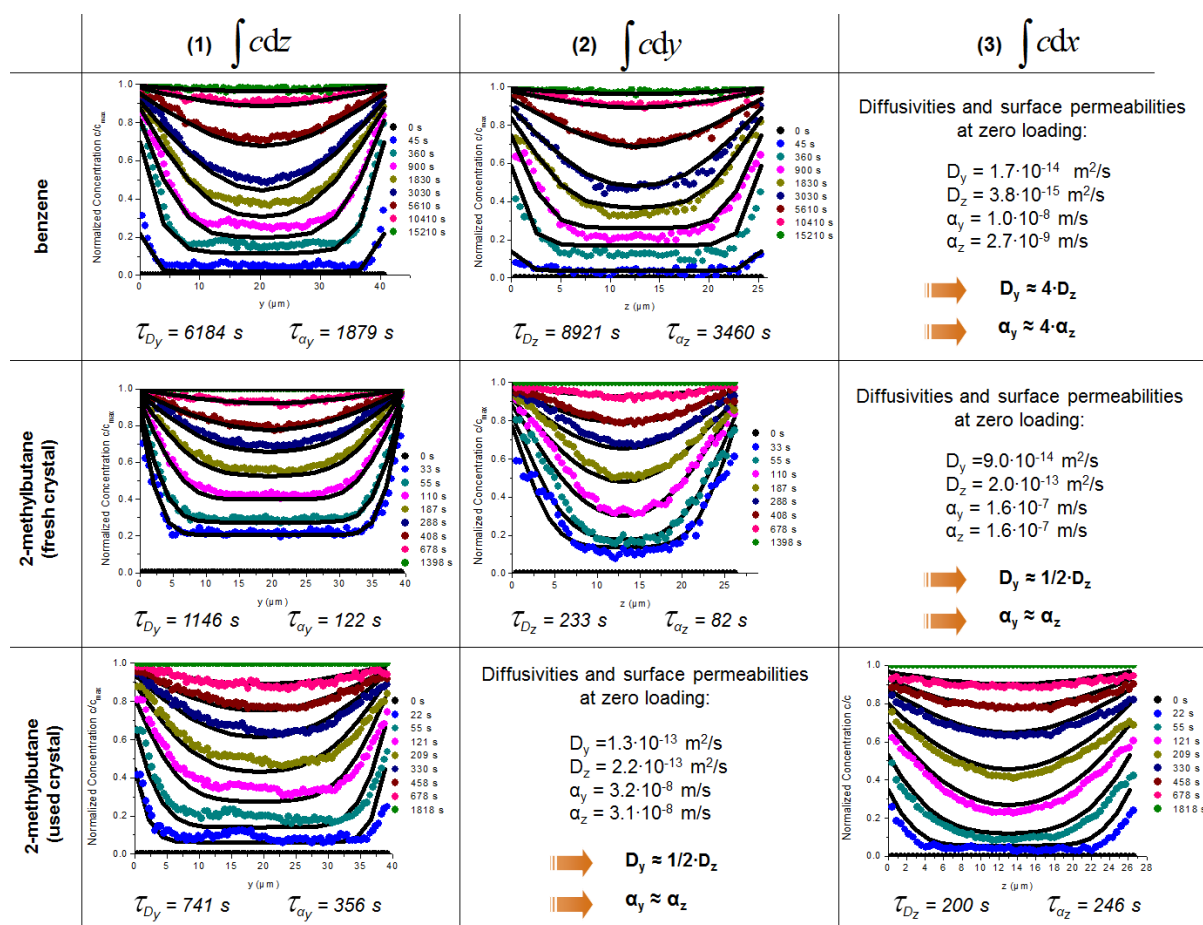


Abbildung 5: Beispiele für transiente Konzentrationsprofile für zwei Gastmoleküle (Benzol und Methylbutan) in „frischen“ und „gelagerten“ Zeolithen vom Typ Silikalith in drei Beobachtungsrichtungen sowie die aus ihnen abgeleiteten Werte zur intrakristallinen Diffusion und Oberflächenpermeation.

(i) Alle gemessenen Konzentrationsprofile sind invariant in Richtung der x -Koordinate des Kristalls (siehe Abb. 4), so dass in dieser Richtung während der beobachteten Sorptions- und Desorptionsprozesse auch kein (messbarer) Stofftransport erfolgt. Die nächstliegende Erklärung hierfür ist die Annahme, dass die Kristall- x -Richtung mit der $\{001\}$ -Richtung der MFI-Struktur zusammenfällt, also der Richtung, in der keine Kanäle verlaufen (Abbildung 3) und die Diffusion entsprechend langsam verläuft. Alternativ kann das gleiche Verhalten aber

auch dadurch hervorgerufen werden, dass die entsprechenden Grenzflächen (die, in den Abbildungen 3 und 4 deutlich sichtbaren, gewölbten Kristallbegrenzungsflächen) große Oberflächenbarrieren darstellen.

(ii) Obwohl von Kristall zu Kristall durchaus Unterschiede zwischen den Diffusionskoeffizienten in den Kristall $-y$ und $-z$ -Richtungen beobachtet wurden (wie auch exemplarisch in Abbildung 5 gezeigt), lagen all diese Werte innerhalb einer gemeinsamen Fehlergrenze, so dass mit vorliegenden Messungen keine Aussagen zum Vorhandensein einer Anisotropie des Stofftransportes bezüglich der Kristall- y und $-z$ -Richtungen der untersuchten Zeolithe getroffen werden können. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen an MFI-Zeolith-Kristallen anderer Morphologie [32,33] (siehe Abbildung 1) und lässt sich, wie dort erläutert, einfach als Folge entsprechender Verzwilligungen deuten. Ebenso kann der beobachtete Befund aber auch darauf zurückzuführen sein, dass sich die Diffusionskoeffizienten in Richtung der beiden Kanaltypen gar nicht entsprechend signifikant unterscheiden, wie dies auch für eine Reihe von Gastmolekülen [20,24] in der Tat beobachtet werden kann.

(iii) Für die untersuchten Kristalle ist der Einfluss der Oberflächenbarrieren auf die Geschwindigkeit von Adsorption und Desorption im Vergleich zur intrakristallinen Diffusion in der Regel vernachlässigbar. (Es ist gerade einer der Vorzüge des Micro-Imaging, dass auch unter solchen Bedingungen die Größe der Oberflächenbarrieren, also die Oberflächenpermeabilität, quantitativ erfasst werden kann).

(iv) Die Oberflächenbarrieren an den untersuchten Kristallen verstärken sich mit der Zeitdauer der Lagerung.

(iv) Die Diffusionskoeffizienten von Methylbutan liegen um etwa einer Größenordnung über den entsprechenden Werten für Benzol und bestätigen damit einen entsprechenden Befund, der sich bei Mittelung über die Aussagen von Untersuchungen mit „klassischen“ Diffusionsmessverfahren ergibt (vgl. hierzu Kapitel 17 in Ref. [3]).

3. Phasenumwandlungen

Micro-Imaging-Experimente zur Untersuchung von Phasenübergängen in zeolithischen Wirt-Gast-Systemen wurden mit Benzol als Gastmolekül an Silikalith-Kristallen der in Abbildung 1 gezeigten Morphologie durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einem Druckbereich von 0.1 bis 100 mbar bei Zimmertemperatur unter Einsatz beider Micro-Imaging-Techniken

(IFM und IRM). In der Tat erwies sich hierbei die Interferenz-Mikroskopie (IFM) als ein Instrument, mit dem qualitativ neuartige Einsichten über die bei den Phasenumwandlungen ablaufenden Vorgänge gewonnen werden können. [34].

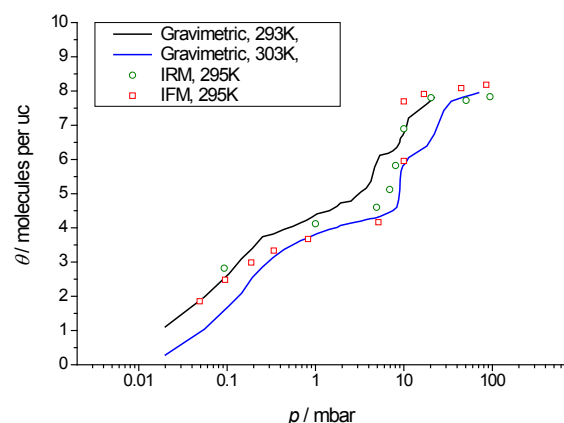


Abbildung 6: Adsorptionsisothermen von Benzol in Silikalith

In Abbildung 6 werden aus der Literatur bekannte Adsorptionsisothermen für Benzol in Silikalith [35] mit den Werten verglichen, die wir an diesem System mittels IRM und IFM erhalten haben. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung, wobei in beiden Untersuchungen im Bereich von etwa 5 bis 10 mbar eine deutliche Stufe in den Messwerten beobachtet wird. Neben der Bestätigung eines bereits bekannten Verhaltens ergaben die IFM-Messungen aber ein neues und völlig überraschendes Ergebnis: Bei Druckerhöhung in diesem Bereich erfolgt die Veränderungen im Sorptionsprofil (oder, genauer gesagt, im Profil der optischen Dichten,

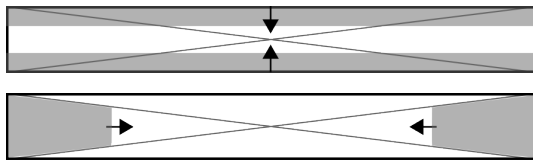


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Diffusionsfront (oben) und Voranschreiten der Phasenumwandlung (unten)

nämlich der unmittelbar zugänglicher Messgröße, aus der dann direkt auf die Konzentration geschlossen wird) in einem Zwei-Stufen-Prozess: Während der ersten Minuten lässt sich ein normaler Sorptionsprozess, so wie er z.B. auch im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, beobachten, bei dem die Sorptionsfront, von den vier langen seitlichen Begrenzungsflächen ausgehend, nach innen wandert. Dieses Verhalten ist schematisch im oberen Teil von Abbildung 7 dargestellt. Ohne dass im Folgenden der Druck in der umgebenden Atmosphäre verändert würde, zeigt sich nun im Verlauf von ein bis zwei Stunden eine weitere signifikante Änderung, nämlich eine Änderung in der optischen Dichte des Wirt-Gast-Systems, die nun (unterer Teil von Abbildung 7) von den schmalen Seitenflächen ausgeht, also in einer Richtung verläuft, in der keinerlei Transport der Gastmoleküle zu beobachten ist. Diese Änderung kann daher nur auf eine Änderung im Phasenzustand des Wirt-Gast-Systems zurück zu führen sein. Dieses Phänomen steht im Zentrum weiterführender Untersuchungen, insbesondere im Zusammenwirken mit entsprechenden Untersuchungen mittels Röntgenstruktur-Analyse sowie molekulardynamischer Simulationen.

References

- [1] C. Chmelik, L. Heinke, R. Valiullin, and J. Kärger, New view of diffusion in nanoporous materials, *Chem. Ing. Tech.* **82** (2010) 779–804.
- [2] C. Chmelik, and J. Kärger, In-situ Study on Molecular Diffusion Phenomena in Nanoporous Catalytic Solids, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 4864–4884.
- [3] J. Kärger, D.M. Ruthven, and D.N. Theodorou, Diffusion in zeolites and other microporous solids, Wiley - VCH, Weinheim, 2012.
- [4] C. Chmelik, A. Varma, L. Heinke, D.H. Shah, J. Kärger, F. Kremer, U. Wilczok, and W. Schmidt, Effect of surface modification on uptake rates of isobutane in MFI crystals: an infrared microscopy study, *Chem. Mat.* **19** (2007) 6012–6019.
- [5] T. Binder, C. Chmelik, L. Heinke, F. Hibbe, J. Kärger, T. Titze, and D. Tzoulaki, The Wealth of Information from Transient Guest Profiles, in: C. Chmelik, N.K. Kanellopoulos, J. Kärger, D. Theodorou (Eds.), Diffusion Fundamentals III, Leipziger Universitätsverlag, Leipzig, 2009, pp. 205–221.

- [6] F. Hibbe, T. Binder, C. Chmelik, L. Heinke, J. Kärger, W. Schmidt, and T. Titze, Surface Barriers Monitored and Systematically Studied Based on Data from Transient Concentration Profiles, in: , 22. Deutsche Zeolith-Tagung 2010, Konferenzband, p. 57.
- [7] T. Binder, B.-C. Krause, M. Krutyeva, J. A. Huang, J. Caro, and J. Kärger, Surface Permeability on Zeolite NaCaA Enhanced by Layer Deposition, *Microp. Mesop. Mat.* **146** (2011) 151–157.
- [8] J. Caro, Diffusion in porous functional materials: Zeolite gas separation membranes, proton exchange membrane fuel cells, dye sensitized solar cells, *Micro. Mesopor. Mater.* **125** (2009) 79–84.
- [9] J. Caro, Neue nanoporöse Molekularsiebmembranen: Zeolithe contra MOFs - Gewinner und Verlierer, *Chemie Ingenieur Technik* **82** (2010) 837–847.
- [10] H. Bux, C. Chmelik, J. van Baten, R. Krishna, and J. Caro, Novel MOF-membrane for molecular sieving predicted by IR diffusion studies and molecular modeling, *Advanced Materials* **22** (2010) 4741–4743.
- [11] D. Tzoulaki, L. Heinke, J. Li, H. Lim, D. Olson, J. Caro, R. Krishna, C. Chmelik, and J. Kärger, Assessing surface permeabilities from transient guest profiles in nanoporous materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 3525–3528.
- [12] F. Hibbe, C. Chmelik, L. Heinke, J. Li, D.M. Ruthven, D. Tzoulaki, and J. Kärger, Guest microdynamics in the boundary of nanoporous solids, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 2804–2807.
- [13] L. Heinke, and J. Kärger, Correlating diffusion and surface permeation in nanoporous host systems, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 74501.
- [14] D.S. Sholl, A porous maze, *Nature Chemistry* **3** (2011) 429–430.
- [15] A. Corma, J. Kärger, and C. Krause, PFG NMR Measurement of Molecular Diffusion in Cation-Free Zeolites of Type LTA, *Diffusion Fundamentals (Online)* **2** (2005) 87.
- [16] J. Kärger, Comment on "PFG NMR self-diffusion of small hydrocarbons in high silica DDR, CHA and LTA structures"[*Micropor. Mesopor. Mater.* 109 (2008) 327], *Microporous Mesoporous Mater.* **116** (2008) 715–717.
- [17] A. Huang, and J. Caro, Preparation of large and well-shaped LTA-type AlPO₄ crystals by using crown ether Kryptofix 222 as structure directing agent, *Micro. Mesopor. Mater.* **129** (2010) 90–99.
- [18] F. Hibbe, Leipzig, 2012.
- [19] J. Kärger, Random Walk through Two-Channel Networks: A Simple Means to Correlate the Coefficients of Anisotropic Diffusion in ZSM-5 Type Zeolite, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 5558–5560.
- [20] U. Hong, J. Kärger, R. Kramer, H. Pfeifer, G. Seiffert, U. Müller, K.K. Unger, H.B. Lück, and T. Ito, PFG NMR Study of Diffusion Anisotropy in Oriented ZSM-5 Type Zeolite Crystallites, *Zeolites* **11** (1991) 816–821.
- [21] J. Kärger, and H. Pfeifer, On the Interdependence of the Principal Values of the Diffusion Tensor in Zeolites with Channel Networks, *Zeolites* **12** (1992) 872–873.
- [22] D. Fenzke, and J. Kärger, On the Correlation between the Step Rates and the Diffusivities of Guest Molecules in Microporous Crystals, *Z. Phys. D* **25** (1993) 345–350.
- [23] J. Caro, M. Noack, F. Marlow, D. Peterson, M. Griepenstrog, and J.J. Kornatowski, Selective Sorption Uptake Kinetics of n-Hexane on ZSM-5. A New Method for Measuring Anisotropic Diffusivities, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 13685–13690.

- [24] H. Jobic, and D. Theodorou, Quasi-elastic neutron scattering and molecular dynamics simulations as complementary techniques for studying diffusion in zeolites, *Microporous Mesoporous Mat.* **102** (2007) 21–50.
- [25] O.H. Tezel, and D.M. Ruthven, *J. Coll. Interf. Sci.* **139** (1990) 581–583.
- [26] H. van Koningsveld, F. Tuinstra, H. van Bekkum, and J. C. Jansen, “The Location of p-Xylene in a Single Crystal of Zeolite H-ZSM-5 with a New, Sorbate-Indueed, Orthorhombic Framework Symmetry,” *Acta Cryst.*, **B45**, pp. 423 – 431, 1989.
- [27] R. Q. Snurr, A. T. Bell, and D. N. Theodorou, “Prediction of Adsorption of Aromatic Hydrocarbons in Silicalite from Grand Canonical Monte Carlo Simulations with Biased Insertions,” *J. Phys. Chem.*, **97**, pp. 13742 – 13752, 1993.
- [28] L. Gueudré, E. Jolimaîte, N. Bats, and W.T. Dong, in: , Proc. 5th Pacific Basin Adsorption Conference, Singapore, May 2009.
- [29] L. Gueudré, E. Jolimaîte, N. Bats, and W. Dong, Diffusion in zeolites: is surface resistance a critical parameter?, *Adsorption* **16** (2010) 17–27.
- [30] T. Binder, C. Chmelik, L. Gueudré, J. Kärger, and D.M. Ruthven, Exploring the orientation dependence of guest diffusion in silicalite single crystals by micro-imaging, *Materials, in preparation for "Diffusion in Micropores" (spec. issue)* **2012**.
- [31] D. Tzoulaki, L. Heinke, M. Castro, P. Cubillas, M.W. Anderson, W. Zhou, P. Wright, and J. Kärger, Assessing nanoporous materials by interference microscopy: remarkable dependence of molecular transport on composition and microstructure in the silicoaluminophosphate zeotype STA-7, *J. Amer. Chem. Soc.* **132** (2010) 11665–11670.
- [32] D. Tzoulaki, L. Heinke, W. Schmidt, U. Wilczok, and J. Kärger, Exploring crystal morphology of nanoporous hosts from transient guest profiles, *Angew. Chem., Int. Ed.* **47** (2008) 3954–3957.
- [33] D. Tzoulaki, W. Schmidt, U. Wilczok, and J. Kärger, Formation of surface barriers on silicalite-1 crystal fragments by residual water vapour as probed with isobutane by interference microscopy, *Microporous Mesoporous Mat.* **110** (2008) 72–76.
- [34] T. Binder, C. Chmelik, J. Kärger, D.M. Ruthven, and W. Schmidt, The potentials of micro-imaging for exploring sorbate-generated phase-transitions in nanoporous host-guest systems, *J. Am. Chem. Soc.*, in preparation (2012).
- [35] C.-K. Lee and A. S. T. Chiang, “Adsorption of aromatic compounds in large MFI zeolite crystals,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, pp. 3445 – 3451, 1996.