

Untersuchungen der Protonen-Beweglichkeit in H-Zeolithen mit Hochtemperatur-MAS NMR

Johanna Kanellopoulos und Dieter Freude
Universität Leipzig, Abteilung Grenzflächenphysik

Abstract

Die Protonenbeweglichkeit in dehydratisierten H-Zeolithen des Faujasit- und Pentasiltyps wurde mit ^1H MAS-, ^2H MAS- und ^1H EXSY NMR-Spektroskopie bei Temperaturen zwischen $-110\text{ }^\circ\text{C}$ und $517\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Die Messergebnisse zeigten dass der H-Zeolith ein Ammoniumionenleiter ist. Es wurde ein Protonenaustausch zwischen den zwei Typen struktureller OH-Gruppen beobachtet, die sich an unterschiedlichen AlO_4 -Tetraedern befinden. Restammonium oder Restwasser können als Protonen-Vehikel den Protonenaustausch zwischen den strukturellen OH-Gruppen erklären.

Strukturelle Hydroxylgruppen in einer $\equiv\text{SiO}^{\text{H}}\text{Al}\equiv$ -Anordnung stellen Brønsted-Zentren in den H-Formen von Zeolithen dar und sind damit die säurekatalytisch aktiven Zentren in diesen Molekularsieben. Sie werden gebildet, wenn die durch einen AlO_4 -Tetraeder erzeugte negative Ladung des Zeolithgerüsts durch das Proton einer so genannten strukturellen OH-Gruppe neutralisiert wird. Dieses zur Struktur des Gerüsts eines H-Zeoliths gehörende Wasserstoffatom ist Grundlage der Protonen-Donator-Eigenschaft des Zeolithgerüsts. Der Übergang des Protons an ein im Zeolith adsorbiertes Molekül ist stets der erste Elementarschritt der sauren Zeolithkatalyse [1]. Diese Protonen sind ebenfalls für eine Protonenleitfähigkeit des Materials substantiell, die sowohl für Anwendungen als chemische Sensoren [2] als auch für grundlegende Untersuchungen der Eigenschaften von festen Protonenleitern [3] im Hinblick auf den Einsatz in Brennstoffzellen eine Rolle spielt.

In dem vergangenen Jahrzehnt hat sich die Hochtemperatur-NMR-Technik verbessert, so dass spektroskopische Untersuchungen mit ^1H MAS NMR (*magic-angle spinning nuclear magnetic resonance*) an OH-Gruppen bis etwa $500\text{ }^\circ\text{C}$ möglich sind. Ernst et al. [4] beobachteten eine NMR-Linienverschmälerung um fast zwei Größenordnungen im Temperaturbereich von $-110\text{ }^\circ\text{C}$ bis $517\text{ }^\circ\text{C}$, die nicht allein mit einer Bewegung zwischen benachbarten Sauerstoffatomen eines AlO_4 -Tetraeders erklärt werden kann. Es erhebt sich jedoch die Frage, ob die beobachtete Verschmälerung durch Sprünge von H^+ -Ionen zwischen über SiO_4 -Tetraedern benachbarten AlO_4 -Tetraedern, oder aber durch einen Protonenvehikel-Mechanismus mittels Ammoniumionen (NH_4^+) oder Hydroxoniumionen (H_3O^+) zustande kommt. Geringe Mengen von Ammoniumionen sind in H-Zeolithen nicht auszuschließen, wenn die H-Form über die Ammonium-Form hergestellt worden ist. Geringe Mengen von Wasser, die Hydroxoniumionen bilden können, verbleiben auch nach einer Aktivierung im Zeolith.

Die vorliegende Arbeit ist Bestandteil der Dissertation von J. Kanellopoulos [5]. Sie widmet sich folgenden Fragestellungen: Erstens wurde der Unterschied einer Beweglichkeit des Protons um ein Aluminiumatom zur translatorischen Bewegung zwischen benachbarten Brønsted-Zentren NMR-spektroskopisch aufgeklärt. Zweitens wurde untersucht, wie sich unterschiedliche Restwasser- oder Restammonium-Anteile auf die Protonenbeweglichkeit auswirken. Dazu wurden dehydratisierte H-Zeolithe des Faujasit- und Pentasiltyps, die teilweise mit geringen Mengen Ammoniak oder Wasser beladen sind, im Temperaturbereich zwischen $-170\text{ }^\circ\text{C}$ und $+280\text{ }^\circ\text{C}$ mit ^1H MAS NMR untersucht, die Austauschpektroskopie EXSY [6] zwischen Raumtemperatur und $100\text{ }^\circ\text{C}$ sowie die ^2H MAS NMR-Spektroskopie im Temperaturbereich zwischen $-170\text{ }^\circ\text{C}$ und $+110\text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzt.

Der Zeolith H-Y entstand durch Aktivierung von $\text{Na}_2\text{NH}_4\text{-Y}$ (UOP) mit einem Si/Al-Verhältnis von 2,4, bei dem 85 % der Kationen Ammoniumionen und 15 % der Kationen Natriumionen sind. Der Zeolith H-ZSM-5 entstand durch Aktivierung eines Templat-frei synthetisierten Zeoliths $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (TRICAT). Für das Si/Al-Verhältnis konnte mit ^{29}Si MAS NMR-Spektroskopie der Wert von 13,2 bestimmt werden. Mit einer Aufheizrate von 10 K h^{-1} wurde der Zeolith auf eine Endtemperatur von 400 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur innerhalb von ca. 24 h bis zu einem Enddruck von kleiner als 1 Pa abgepumpt. Ammoniak- und Wasserbeladungen der Proben erfolgten durch volumetrisch eingestelltes Überdestillieren bei Raumtemperatur. Die mit Ammoniak und Wasser beladenen Proben wurden meist bei 280 °C für 1 h getempert.

Eindimensionale Austausch-Experimente zwischen adsorbierten Molekülen und aciden OH-Gruppen wurden durchgeführt, indem die freie Induktion nach einer Impulsgruppe gemessen wurde, die aus drei $\pi/2$ -Impulsen bestand (Abb. 1). Diese Impulsgruppe ist in der NMR für die *Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy* (NOESY) (S 516 ff. in Ref. [7]) etabliert worden. Es hat sich für die Austausch-Untersuchungen auch die Bezeichnung EXSY (*exchange spectroscopy*) eingebürgert [8].

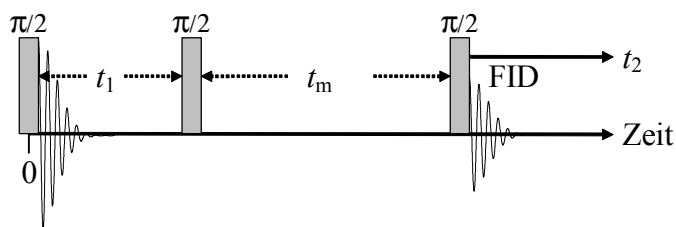


Abb. 1. Die als NOESY-Gruppe bekannte Impulsfolge zur Aufnahme von Austauschspektren (EXSY). Die Entwicklungszeit t_1 ist die zweite Zeitskala für die Aufnahme zweidimensionaler Spektren. Für eindimensionale Spektren wird $t_1 = 1/4 \Delta\nu$ gesetzt, wobei der Frequenzabstand zwischen den Signalen zweier Spezies $\Delta\nu$ ist. Die Mischzeit t_m wird als zusätzlicher Parameter variiert.

Ein Ergebnis solcher Untersuchungen zeigen die Abbildungen 2 und 3 sowie Tabelle 1.

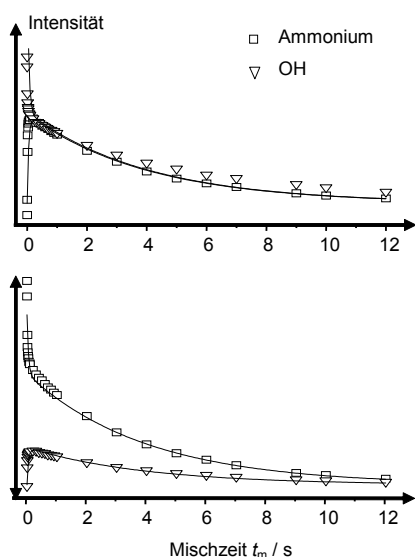


Abb. 2. ^1H MAS NMR-Amplituden der Ammonium- und OH-Gruppen-Signale in Abhängigkeit von der Mischzeit t_m der EXSY-Impulsgruppe für den mit 1,5 Ammoniakmolekülen pro Hohlraum beladenen Zeolith.

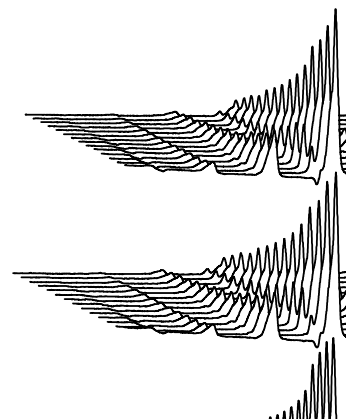
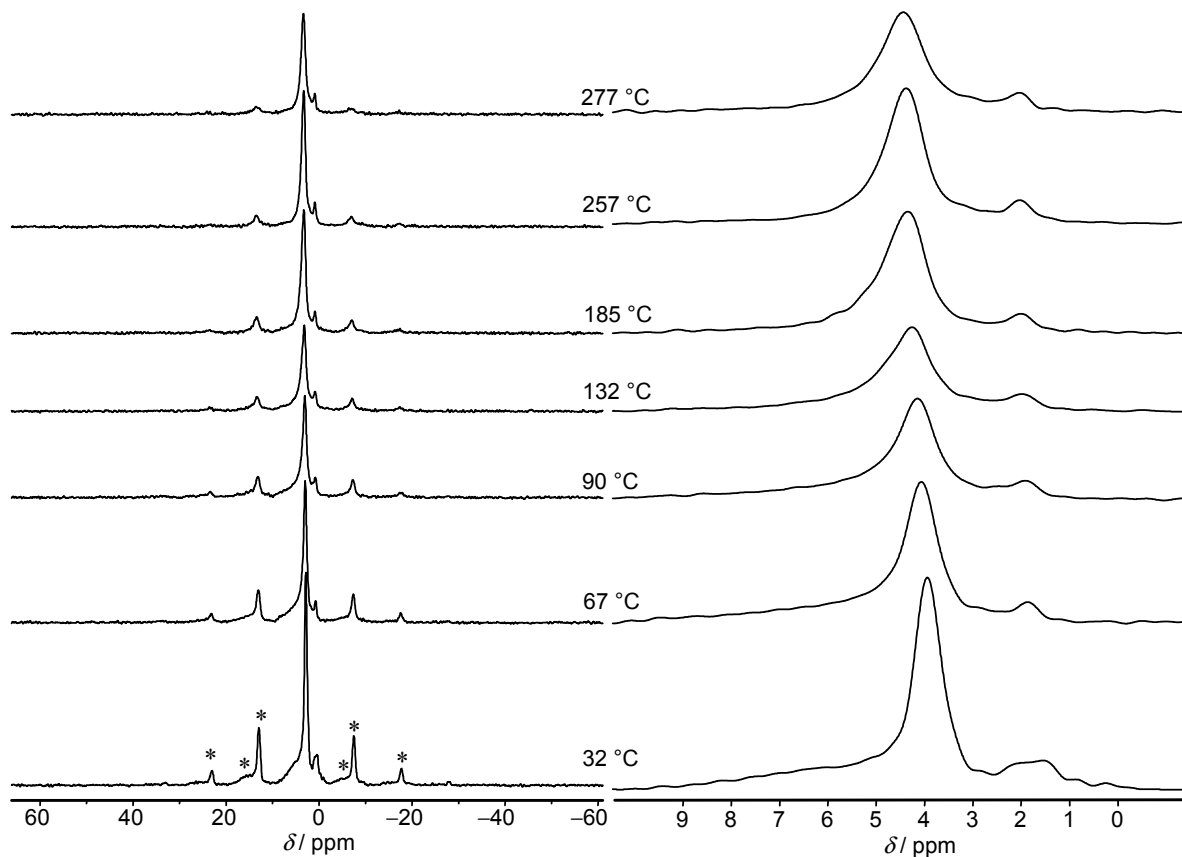


Abb. 3. ^1H MAS NMR Spektren des H-Y Zeoliths beladen mit 0,35 Ammoniakmolekülen pro Hohlraum. Gemessen mit einer NOESY-Impulssequenz in Abhängigkeit von der Mischzeit $t_m = 3 \mu\text{s}, 20 \text{ ms}, 200 \text{ ms}, 600 \text{ ms}, 2 \text{ s}, \dots, 15 \text{ s}$ im Feld von 9,4 T.

Tab. 1. Mit ^1H MAS NMR und eindimensionaler EXSY bestimmte Verweilzeiten und Austauschraten des ammoniakbeladenen Zeoliths H-Y bei unterschiedlichen Messtemperaturen, gemessen im Feld von 9,4 T. Für die in der Anpassung verwendeten longitudinalen Relaxationszeiten ist $T_{1\text{OH}} = T_{1\text{Ammonium}} = T_1$ festgelegt worden.

Temperatur/°C	Beladung/HR	T_1/s	$\tau_{\text{OH}}/\text{s}$	$\tau_{\text{Ammonium}}/\text{s}$	k/s^{-1}
24	1,5 NH ₃	4,0	0,30	0,65	4,9
	0,35 NH ₃	6,0	2,2	0,6	2,1
	0,1 NH ₃	10,0	6,0	0,65	1,7
87	1,5 NH ₃	4,0	0,08	0,17	18,4
	0,35 NH ₃	6,0	0,60	0,16	7,9
97	1,5 NH ₃	3,0	0,05	0,10	30,0
	0,35 NH ₃	6,0	0,40	0,10	12,5
	0,1 NH ₃	6,0	1,00	0,10	11,0

Die Ergebnisse eines Hochtemperatur-MAS-Experiments zeigt Abbildung 4.



	32 °C	67 °C	90 °C	132 °C	185 °C	257 °C	277 °C
$\delta_{V_{1/2}}$ OH/Hz	4700	4100	3600	3400	2700	2300	2000
Linienbreite OH/Hz	310/2000	320/1550	390/1900	390/1900	430/1800	390/1640	400/1650
Position OH/ppm	4,1/5,2	4,2/5,1	4,3/5,1	4,4/5,1	4,6/5,0	4,6/4,7	4,6/4,7

Abb. 4. ^1H MAS NMR-Spektren des unbeladenen Zeoliths H-ZSM-5. Gemessen mit einer MAS-Frequenz von 4 kHz im 9,4 T-Feld.

Die wichtigsten Ergebnisse der NMR-Untersuchungen zur Protonenbeweglichkeit sind:

- 1.1 Ammoniumionen in Zeolithen sind so beweglich, dass sich bei Temperaturen von $-105\text{ }^{\circ}\text{C}$ und darüber die Rotationsachse des Ions innerhalb von etwa $30\text{ }\mu\text{s}$ mehrfach umorientiert. Jedoch bleibt die Anlagerung des Ions an *einen* Sauerstoffring des Zeoliths (der das negativ geladene AlO_2^- -Ion enthält) erhalten. Bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur finden im Zeitraum von etwa $30\text{ }\mu\text{s}$ Sprünge zwischen unterschiedlichen Sauerstoffringen des Zeolithgerüsts statt. In diesem Verhalten unterscheiden sich die Zeolithe ZSM-5 und Y nicht signifikant. Zum Beispiel ergibt sich bei der Temperatur von $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ für den mit 0,6 Ammoniakmolekülen pro Hohlraum beladenen Zeolith H-Y aus den temperaturabhängig gemessenen ^1H -Spektren eine Verweilzeit von etwa $20\text{ }\mu\text{s}$.
- 1.2 ^1H Austausch-Spektroskopie (EXSY) an ammoniakbeladenen Y-Zeolithen beschreibt den Wasserstoffaustausch zwischen strukturellen Hydroxylgruppen und Ammoniumionen. Es ist bemerkenswert, dass die mittlere Verweilzeit eines Wasserstoffkerns im Bereich der Ammoniumionen, τ_{Ammonium} , für um etwa eine Größenordnung unterschiedliche Beladungen des Zeoliths mit Ammoniakmolekülen den gleichen Wert hat. Es wurden $0,10\text{ s}$ bei $97\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $0,16\text{--}0,17\text{ s}$ bei $87\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen und eine scheinbare Aktivierungsenergie von $50\pm 10\text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt. Für $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergibt sich daraus ein Mittelwert von $\tau_{\text{Ammonium}} = 40\text{ ms}$.
- 1.3. Aus dem Unterschied zwischen der in These 1.1 genannten Verweilzeit von $20\text{ }\mu\text{s}$ und der in These 1.2 angegebenen Verweilzeit von 40 ms im ammoniakbeladenen H-Y-Zeolith ergibt sich eine wichtige Aussage der vorliegenden Arbeit. Da nur jeder zweitausendste Platzwechsel mit einem Wasserstoffaustausch verbunden ist, stellt der H-Zeolith einen Ammoniumionenleiter dar. Der Protonentransport findet also bei den ammoniakbeladenen Proben über die wandernden Ammoniumionen statt. Den Protonenaustausch kann man sich so vorstellen, dass im Mittel nach zweitausend Sprüngen des Ammoniumions ein Ammoniakmolekül unter Zurücklassung einer OH-Gruppe entsteht und mit der nächsten strukturellen OH-Gruppe wieder ein Ammoniumion bildet. Dieses Modell revidiert frühere Vorstellungen von Simon et al. [9, 10], wonach Ammoniak als Lösungsmittel dient, nur beim Loslösen eines Hydroxylprotons behilflich ist und ständig im Zustand eines Moleküls bleibt.
- 1.4. In den oberhalb Raumtemperatur bis zu $277\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessenen ^1H MAS NMR-Spektren der ammoniakbeladenen Zeolithe beobachtet man eine Verschmelzung der Ammoniumsignale mit den Signalen der strukturellen OH-Gruppen. Die so genannte Koaleszenztemperatur (Zusammenlaufen, engl. *coalescence*) lässt sich experimentell nur mit geringer Genauigkeit bestimmen. Aus dem Linienabstand von etwa 3 ppm bzw. 1200 Hz erhalten wir eine Austauschrate von 424 s^{-1} bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei Beladungen von $0,3\text{--}0,6$ Ammoniakmolekülen pro Hohlraum im H-Y-Zeolith. Ein Vergleich mit auf $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ extrapolierten Werten der ^1H EXSY-Experimente $k = 362\text{--}1440\text{ s}^{-1}$ (die große Streuung folgt aus der mit ^1H EXSY bestimmten Aktivierungsenergie von $50\pm 10\text{ kJ mol}^{-1}$) folgt einerseits, dass wir für die Erklärung der Koaleszenz der OH- und Ammonium-Signale im Bereich von $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ und für die Erklärung der ^1H EXSY-Experimente unterhalb von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ den gleichen Mechanismus heranziehen können: Protonenaustausch zwischen im Zeolith den Stofftransport bestimmenden Ammoniumionen und strukturellen OH-Gruppen. Anderer-

seits zeigt sich, dass die Extrapolation der Austauschzeiten unter einer Verwendung von $50 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ vernünftige Werte ergibt.

- 1.5. Ammoniakbeladene H-ZSM-5-Zeolithe haben kürzere longitudinale Relaxationszeiten als H-Y-Zeolithe, wodurch EXSY-Untersuchungen nicht möglich waren. Der Austausch im Zeolith H-ZSM-5 wird an der Koaleszenz der Linien des Ammoniumions und der OH-Gruppen beobachtet. Es ergibt sich zum Beispiel eine Austauschrate $k = 368 \text{ s}^{-1}$ für die Beladung von 0,45 Ammoniakmolekülen pro Kreuzung bei 235 °C. Bei höherer Beladung mit 1,2 Ammoniakmolekülen pro Kreuzung ist davon auszugehen, dass bereits bei 140 °C ein Anteil der Spezies eine Austauschrate von 4000 s^{-1} hat.
- 1.6. Mit zunehmender Beladung des Zeoliths H-Y mit Wasser verschiebt sich der Schwerpunkt des Hydroxylsignals im ^1H MAS NMR-Spektrum zu höheren ppm-Werten. Wir erklären sie in Übereinstimmung mit Hunger et al. [11] durch schnellen Austausch zwischen OH-Gruppen, Wassermolekülen und Hydroxoniumionen. Für 1 Wassermolekül pro Hohlraum des H-Y-Zeoliths resultiert eine Austauschrate (der strukturellen OH-Gruppen untereinander unter Einschluss von Wasser-Hydroxonium-Komplexen) von etwa 283 s^{-1} für 67 °C. Für 0,33 H_2O pro Kreuzung im Zeolith H-ZSM-5 lässt die starke Verbreiterung des Signals der strukturellen OH-Gruppen bei 4 ppm darauf schließen, dass bei 67 °C für die strukturellen OH-Gruppen eine Austauschrate k in der Größenordnung von 600 s^{-1} vorliegt. Die Größenordnung der Austauschrate $k_{\text{Wasserkomplex}}$ liegt bei 67 °C für den H-Y-Zeolith bei 200 s^{-1} und für den H-ZSM-5-Zeolith bei 400 s^{-1} . Der Unterschied ist mit der bekannten größeren Acidität des Zeoliths H-ZSM-5 [1] im Einklang. Ein Vergleich mit dem ammoniakbeladenen H-Y-Zeolith, der bei einer Temperatur von 67 °C eine Austauschrate k_{Ammonium} in der Größenordnung von 2 s^{-1} hat, zeigt die deutlich höhere Austauschrate des Protonenvehikels Wasser im Vergleich zum Protonenvehikel Ammoniak.
- 1.7. Aus der Temperaturabhängigkeit der ^1H MAS NMR-Spektren der unbeladenen Zeolithe lässt sich sehr deutlich für H-ZSM-5 und andeutungsweise für H-Y ein Protonenaustausch zwischen den zwei Typen struktureller OH-Gruppen beobachten, die sich an unterschiedlichen AlO_4 -Tetraedern befinden. Beim Zeolith H-ZSM-5 lässt sich eine Austauschrate von 156 s^{-1} bei 277 °C abschätzen. Für beide Zeolithe können Restammonium oder Restwasser als Protonen-Vehikel den Protonenaustausch zwischen den strukturellen OH-Gruppen erklären.

Literatur

- [1] J. Weitkamp, L. Puppe, Catalysis and Zeolites, Springer, Berlin Heidelberg, 1999.
- [2] M. E. Franke, U. Simon, 14. Deutsche Zeolith-Tagung, Frankfurt aM (2002).
- [3] K. D. Kreuer, Solid State Ionics 136 (2000) 149-160.
- [4] H. Ernst, D. Freude, T. Mildner, H. Pfeifer, Proc. 12 Int. Zeol. Conf., Mater. Res. Soc., Warrendale, 1999, p. 2955-2962.
- [5] J. Kanellopoulos, Dissertation, Universität Leipzig, Leipzig, (2006)
- [6] J. Kanellopoulos, A. Unger, W. Schwieger, D. Freude, J. Catal. 237 (2006) 416-425.
- [7] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions, Oxford Univ. Press, London/New York, 1987.
- [8] T. Mildner, D. Freude, J. Catal. 178 (1998) 309-314.
- [9] U. Simon, U. Flesch, W. Maunz, R. Muller, C. Plog, Microporous Mesoporous Mater. 21 (1998) 111-116.
- [10] U. Simon, M. E. Franke, Microporous Mesoporous Mater. 41 (2000) 1-36.
- [11] M. Hunger, D. Freude, H. Pfeifer, Faraday Trans. 87 (1991) 657-662.