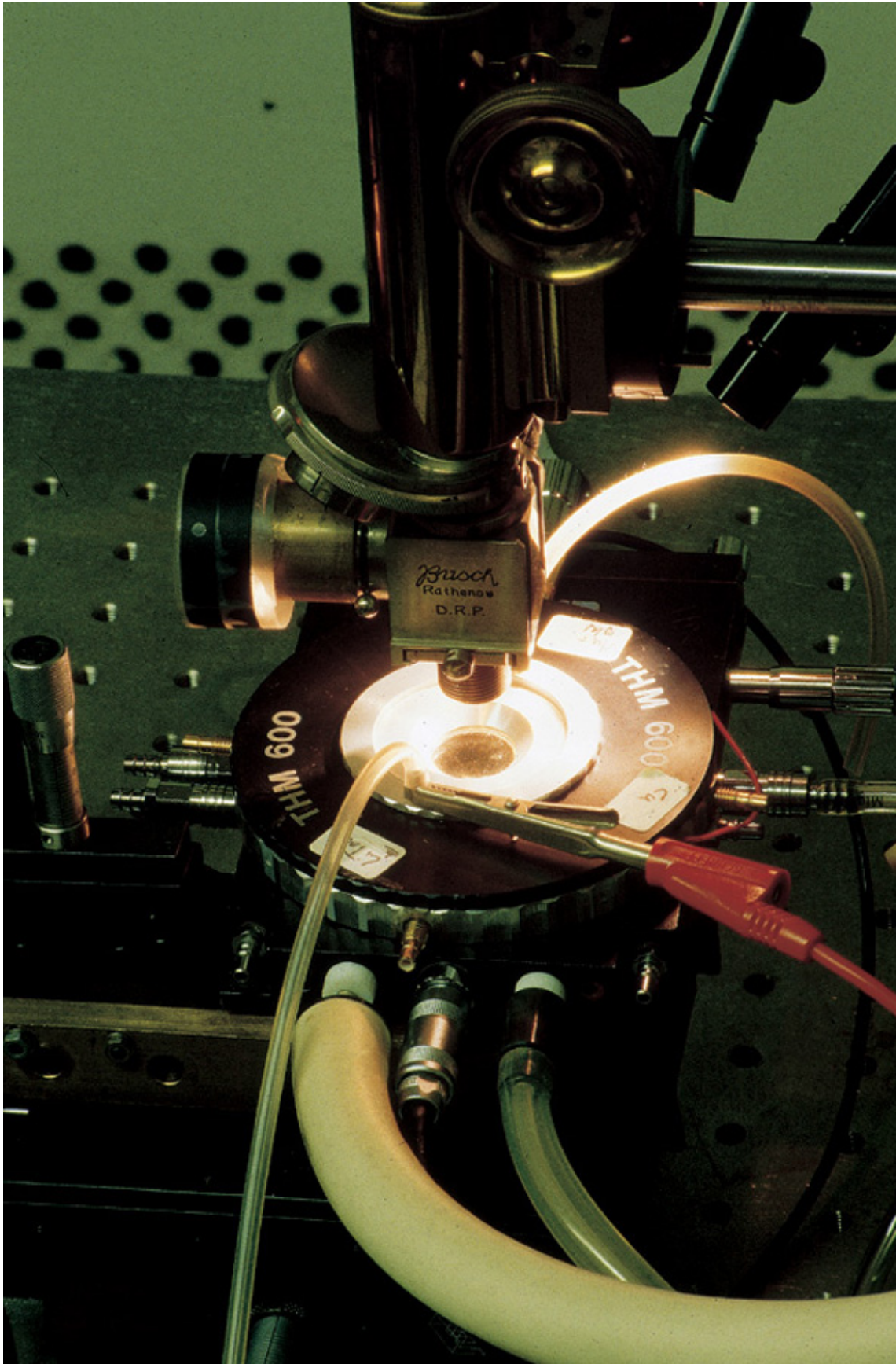


Venster op de nieuwe wereld

*Ziedende stenen
lonken naar nano-elektronica*



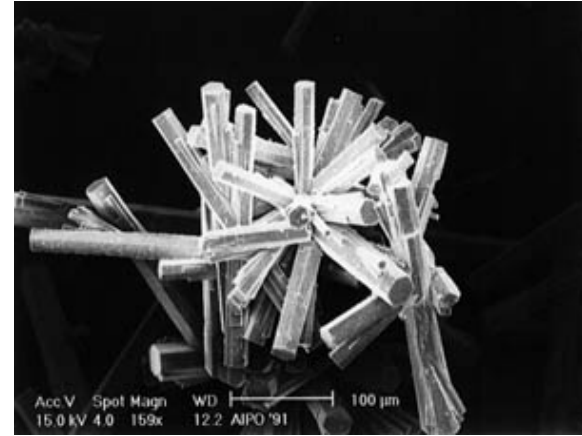
DOOR ARNO SCHRAUWERS

Zeolieten (ziedende stenen) worden al langer gebruikt bij het versnellen van chemische reacties zoals die bijvoorbeeld nodig zijn in de olieraffinage. Maar met deze poreuze materialen valt meer te doen. Zo zouden zeolieten dienst kunnen doen als «mal» voor polymeerketens die stroom kunnen geleiden of als nullen en enen fungeren voor de opslag van digitale gegevens. Promovendus Guido Klap onderzocht de mogelijkheden met behulp van een splinternieuw aan de tu delft ontwikkeld type microscoop, de pyro-elektrische microscoop, waarmee je ook in een monster kunt kijken. Een fundamentele speurtocht.

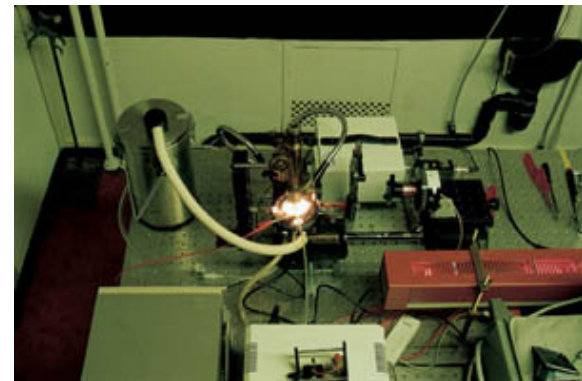
Niet voor iedereen zullen begrippen als zeolieten, polymeren en polarisatie gesneden koek zijn. Zeolieten is Grieks voor ziedende stenen, zo genoemd omdat bij verhitting zeolieten het opgenomen vocht weer vrijgeven. Daardoor lijkt het alsof de steen kookt. Het zijn ook in de natuur voorkomende gesteenten, meestal aluminosilicaten, met een poreuze regelmatige structuur die tegenwoordig veel als 'drager' voor katalysatoren (stoffen die chemische reacties versnellen) of als waterontharder worden gebruikt. Zo bevatten de meeste moderne wasmiddelen zeolieten.

Het prettige van zeolieten is dat ze een zeer gelijkmatige poriestructuur en poriegrootte hebben (in de orde van éénmiljoenste millimeter), waarvan weer gebruik kan worden gemaakt bij het katalyseren (het versnellen met katalysatoren)

Close-up van de temperatuurcel met monsterhouder van de pyro-elektrische microscoop. De slangen voeren stikstof aan zodat metingen kunnen worden verricht bij temperaturen variërend van -150 tot 200 °C. De optische microscoop (met drp = Deutsches Reich Patent en dus wel zo'n 70 jaar oud) wordt alleen gebruikt voor het instellen en focuseren van de laser op het zeolietkristal.



Opname van een cluster zeolietkristallen van aluminofosfaat (AFI) gemaakt met een elektronenmicroscoop.



Het optisch deel van de pyro-elektrische microscoop. Op het zwarte blok (links) is een laserdiode gemonteerd die via de spiegel in de microscoop op het zeolietkristal wordt gericht. De intensiteit van de bundel uit de pulserende laser kan worden gevarieerd met het ronde variabele grijsfilter (midden). De temperatuurcel kan worden gekoeld met stikstof die uit de container (rechts) wordt aangezogen. Met een weerstandsverwarming binnenin de houder zijn ook metingen tot 200 °C mogelijk. Met behulp van een computergestuurde X-Y-tafel kan het zeolietkristal met een resolutie van minimaal 10 micrometer worden gescand. Rechts op de voorgrond is nog net een deel zichtbaar van de versterker van het door het kristal veroorzaakte stroompje.

van chemische reacties.

In feite vinden bij zo'n proces de chemische reacties in de poriën zelf plaats (daarin zitten namelijk de katalysatoren) en daarmee zijn de afmetingen en de vorm van de poriën bepalend voor het verloop en de aard van de reacties. Die poriestructuur en poriegrootte zijn te beïnvloeden door de atomen anders te rangschikken of door andere atomen in de kristalstructuur in te bouwen. Daardoor is de zeoliet voor weer andere, vrij nauwkeurig te bepalen, chemische reacties te gebruiken als drager van een katalysator. Het manipuleren van de kristalstructuur is een «liefhebberij» waaraan ook bij Scheikundige Technologie in Delft driftig wordt gewerkt.

Geleidende ketens

Guido Klap was niet in eerste instantie geïnteresseerd in de katalytische toepassing van zeolieten, maar meer in het gebruik van de poriestructuur van zeolieten als mal voor elektriciteit of warmte geleidende polymeerketens. Die polymeerdraden zouden dan weer kunnen worden toegepast bij de nano-elektronica; de weer verder (duizend keer) verkleinde versie van de micro-elektronica. Dat onderzoek is vrij fundamenteel, Klaps speurwerk wordt dan ook betaald door fom, de organisatie die fundamenteel onderzoek aan materie financiert. Aangezien de ontwikkelingen pas aan het begin staan, komt bij het begrip nano-elektronica in combinatie met zeolieten nog wel wat fantasie kijken, maar men moet natuurlijk ergens beginnen.

Klap heeft niet alleen naar aluminosilicaten gekeken, de «oer-zeoliet», maar ook naar aluminofosfaten.

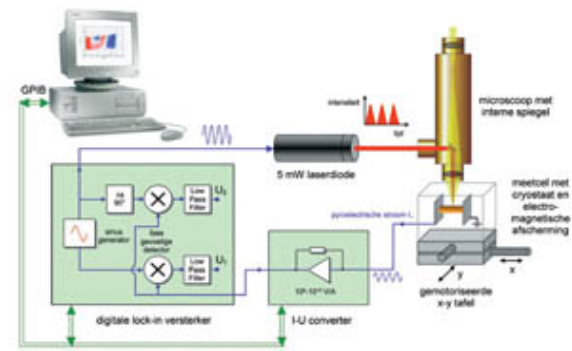
Het aardige bij dit type zeoliet is dat de poriën bestaan uit lange rechte gangen met een diameter in de orde van enkele tienden nanometers ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Zo'n lange smalle gang is prima geschikt als «mal» voor een lange polymeerketen, die voor een elektrische toepassing bijvoorbeeld, stroom kan geleiden.

Antieke microscoop

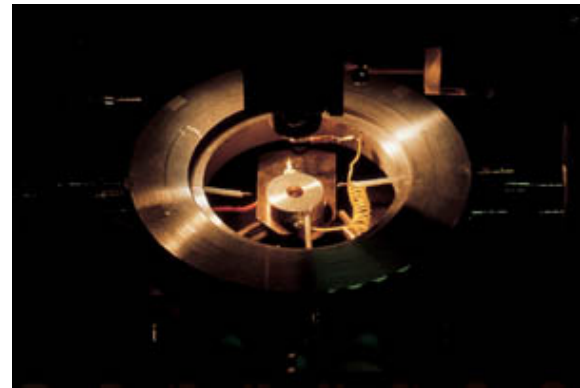
Maar Klap is natuurlijk een onderzoeker die eerst en vooral geïnteresseerd is in hoe de processen in de zeolietporiën verlopen en wat de rol van het zeoliet daarbij is. Dan is het natuurlijk handig als je daarbij een instrument hebt waarmee je, op microschaal, in die zeolietstructuur kunt «kijken». Met de huidige microscopische technieken is dat niet eenvoudig, vooral omdat daarmee meestal alleen het oppervlak wordt bekeken. De Delftse chemisch technoloog gebruikte voor zijn onderzoek aan de zeolieten een geheel nieuw type microscoop, dat is bedacht door zijn begeleider dr. Michael Wübbenhorst. Met deze microscoop meet je in feite de polarisatie in een klein gebied van het monster (een zeolietkristal van minder dan een halve millimeter) van zo'n 10 micrometer ($1 \text{ mm} = 10^{-6} \text{ m}$). Dat meten doe je puntgewijs waardoor je een beeld van de polarisatieverdeling in het monster krijgt en daarmee van de structuur van het monster.

Polarisatie heeft betrekking op het ontstaan van polen in een materiaal, molecuul of wat dan ook. Dat kunnen magnetische polen zijn, maar in dit geval zijn het elektrische polen: er zijn stukjes materiaal of molecuul met een positieve en stukjes met een negatieve lading. Met de pyro-elektrische microscoop kunnen die positieve en negatieve gebiedjes worden gemeten en daarmee ontstaat inzicht over de microstructuur van het gemeten zeolietkristal.

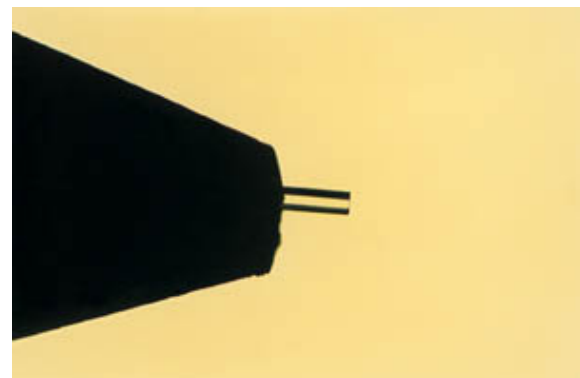
Eigenlijk is het nog wat ingewikkelder. De microscoop heeft een pulserende vastestoflaserdiode als energiebron. Die laserbundel wordt via een optische microscoop (gevonden in de kelder en



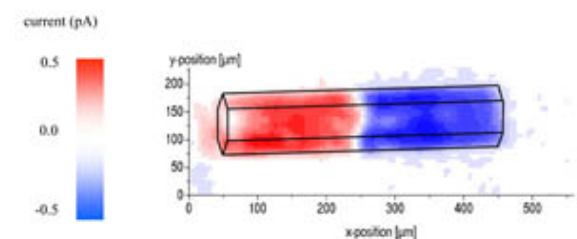
Schematische weergave van de opstelling



Opengewerkte temperatuurcel met monsterhouder van verzilverd koper. De cel is standaard voorzien van aantal elektrische verbindingdraden, maar bij deze opstelling worden slechts twee benut.



Opname van een elektrode met een zeolietkristal, gemaakt met een optische microscoop (vergroting 50x). Het kristal moet nog zwart worden geverfd om optimale absorptie van het laserlicht te bewerkstelligen.



zeker 70 jaar oud) en een interne spiegel op het minuscule monster gericht; dat plekje dus van 10 mm. De laserbundel verwarmt dat plekje en daardoor verandert de polarisatie. Die verandering van polarisatie (die komt neer op een verschuiving van elektrische lading) brengt een uiterst klein elektrisch stroompje teweeg. En die hele kleine stroompjes, in de orde van 10-12 à 10-15 ampère, worden geregistreerd en daarmee krijgt Klap een beeld van de microstructuur van het monster. Door nu te spelen met de frequentie van de laserpuls kan dieper of minder diep in het kristalletje worden gekeken, waardoor met deze pyromicroscop uiteindelijk een driedimensionaal beeld kan worden verkregen.

Merkwaardig

Met zijn microscoop kon Klap dus in het kristal kijken en hij constateerde dan ook, op het eerste oog, uiterst merkwaardige gedragingen. Zo blijkt dat bepaalde polaire moleculen (moleculen met een plus- en een minkant) altijd op één en dezelfde manier de poriën van het zeoliet binnengaan: met de kop en niet met de staart. Dat zou je nog kunnen verklaren uit de aanwezigheid van polaire gebiedjes in het zeolietkristal. Het curieuze is echter dat wanneer de temperatuur boven de ongeveer 60°C komt, zoals tijdens het inbrengen van de polaire moleculen, de onderzochte aluminofosfaatzeoliet zijn polarisatie verliest. Er moet dus een andere verklaring zijn. Klap constateerde tijdens zijn onderzoek dat vooral de molecuulgroepen die aan de buitenkant van de zeolietstructuur zitten, bepalend zijn voor de manier waarop een polair molecuul de poriën in gaat.

Zo'n onderzoeksresultaat is voor onderzoekers die zich met katalyse bezighouden een belangrijk gegeven. Want wanneer een molecuul alleen maar met de kop de zeoliet ingaat en de kop is juist het niet-reactieve gedeelte van een molecuul, dan kunnen er in de poriën van het zeolietkristal de prachtigste, meest werkzame katalysatordeeltjes zitten, maar dan gebeurt er chemisch weinig of niks.

Klap: 'Van deze wetenschap kan je in de katalyse gebruik maken. Je zou, als een reactie met behulp van een bepaald zeoliet als katalysator (drager) niet loopt, bijvoorbeeld de groepen aan de buitenkant kunnen veranderen zodat het molecuul dat je wilt laten reageren niet met de kop, maar met de staart de poriën induikt en er wél een reactie plaatsvindt.' Een belangrijke gevolgtrekking uit het verdwijnen van de polarisatie van zeolieten is dat de kristalstructuren van zeolieten kennelijk niet zo star zijn als altijd is aangenomen. Polarisation ontstaat doordat een ongelijke ladingsverdeling als het ware wordt «ingevroren». De verklaring voor het verdwijnen van die polaire gebiedjes is dan dat de kristalstructuur vervormt. Daardoor verdwijnt de ladingsverdeling, is polarisatie.

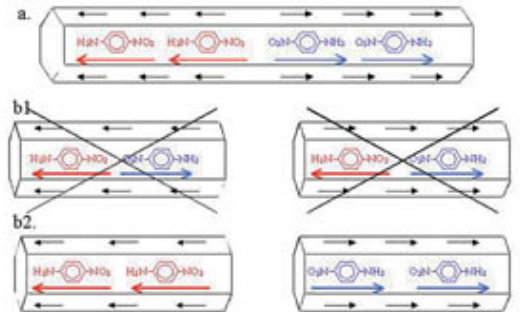
'Daar was', zegt Klap, 'nog nooit op deze schaal naar gekeken.'

Nano-elektronica

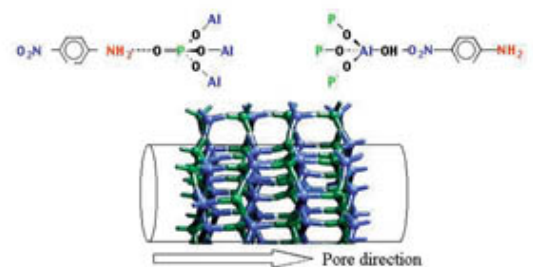
Het oorspronkelijke idee van Klap en zijn promotoren prof. Jan van Turnhout en prof. Herman van Bekkum was dus om de zeolieten als mal voor een polymeer te gebruiken. Een voorbeeld van zo'n geleidend polymeer is polyethyn (meestal aangeduid met polyacetyleen).

Klap: 'Daar ben ik ook mee begonnen, maar het risico van defecten in zo'n keten is groot. Als zich ergens in de lange polymeerketen geen binding vormt, dan is daar al een barrière voor elektrische geleiding. Stel je voor: in macroscopische termen vertaald heeft zo'n porie in aluminofosfaat de afmetingen van een autotunnel met een lengte van zo'n 500 km. Op moleculschaal praten we over een polymeerketen van honderdduizenden monomeerbouwstenen; in ons geval dus

Opname van een leeg aluminofosfaatkristal met behulp van de pyro-elektrische microscoop bij kamertemperatuur. Uit deze opname kon voor het eerst worden vastgesteld dat deze zeolieten opgebouwd zijn uit helften met verschillende polarisatie-richtingen. De kleuren geven zowel de stroomsterkte als de richting van de stroom aan.



Schematische weergave van een zeolietkristal van aluminofosfaat. De zwarte pijlen onder en boven geven de polarisatie van het kristal aan. De rode en blauwe pijlen geven de polarisatie en daarom ook de richting van de polymeerketens (p-nitroaniline-moleculen) in de poriën van het kristal weer. (a) De verwachting was dat wanneer slechts de helft van een kristal werd gevuld met een polymeer er twee situaties zouden kunnen optreden: b1, er worden weer tegengestelde ketens gevormd, of, b2 de ketens liggen één kant op. Uit de metingen bleek dat alleen situatie b2 optrad. De oorzaak werd toegedicht aan de polarisatie van het zeolietkristal. Dat bleek echter niet juist, want bij de temperatuur waarbij polymeren in zeolieten worden aangebracht (150 °C) verliezen de kristallen hun polarisatie.



De correcte verklaring voor de oriëntatie van de polymeerketens is dat de bouwstenen ervan worden beïnvloed door de interactie met het buitenste kristalvlak van de zeolieten. Die beïnvloeding bestaat uit de vorming van een waterstofbrug tussen de fosfaatkant (groen, links) en het aluminaat (rechts, blauw).

acetyleen oftewel ethyn. En de kans dat dat ergens misgaat is groot.'

Omdat het risico van defecten in een enkele polymeerketen groot is, zou je kunnen werken met zeolietstructuren waarbij meerdere polymeerketens in één «tunnel» passen. Klap heeft dat idee onderzocht, maar is daar mee opgehouden omdat bij meerdere polymeerketens bij elkaar het risico bestaat dat die «spaghetti» gaan vormen en dat is niet bevorderlijk voor de geleidende eigenschappen.

Klap: 'Er zijn mensen mee bezig om zo'n polymeerketen in een zeolietstructuur te krijgen, maar tot op heden is daar niet zo veel uit gekomen. De grote vraag is of zo'n enkele keten van een geleidend polymeer inderdaad ook een goede geleidbaarheid geeft. Ik verwacht het wel, maar heb daar zelf niet aan gemeten.'

Klap heeft zich bij zijn onderzoek dan ook niet bediend van echte polymeren, maar van ketens van polaire moleculen (moleculen met een positieve kop en een negatieve staart dus), waar de verbinding tussen de moleculen wordt verzorgd door waterstofatomen, de zogeheten «waterstofbruggen», die aan de kop en de staart zitten.

De thermische geleidbaarheid van een zeoliet gevuld met die ketens van polaire moleculen, die dus kop/staart via waterstofbruggen verbonden zijn, is vrij moeilijk te meten, maar het lijkt er sterk op dat je op zo'n manier, sterk richtingsafhankelijke, warmtegeleiders op nano-schaal kunt maken.

Dat is van belang want in de elektronica wordt alles steeds kleiner en daarbij wordt het afvoeren van de ontstane warmte een steeds groter probleem. Het meten van de elektrische geleiding heb ik niet kunnen uitvoeren omdat, zoals gezegd, het maken van lange polymere ketens zonder defecten erg moeilijk is. Ik verwacht echter dat die elektrische geleiding goed zal zijn op voorwaarde natuurlijk dat men er in slaagt ketens in de zeolietporiën te synthetiseren zonder defecten.' Polyacetyleen is één van de weinige polymeren die elektriciteit redelijk geleidt, maar polyacetyleen is chemisch tamelijk instabiel. Klap verwacht dat het opsluiten van zo'n polyethyndraad in een zeolietgang de stabiliteit van het instabiele polymeer ten goede zal komen.

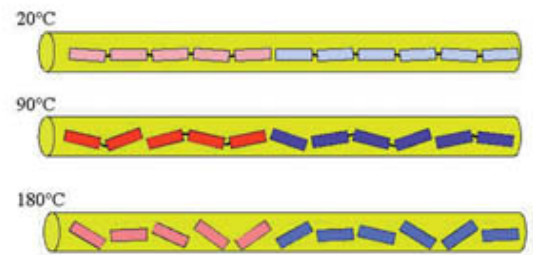
De netjes geordende polaire draden hebben nog iets opmerkelijks: optisch gezien zijn ze niet-lineair. Dat is een prettige eigenschap want daarmee kunnen ze als lichtschakelaar dienst doen of rood licht in blauw omzetten. Dat laatste heeft weer voordelen bij het - optisch afleesbaar - opslaan van digitale gegevens: je kunt dan meer bitjes kwijt op eenzelfde oppervlak.

Toekomst

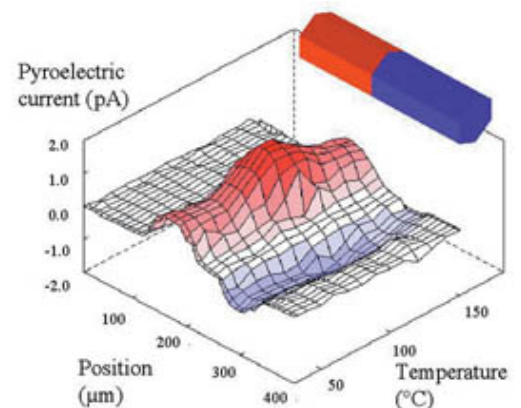
De chemisch technoloog heeft wat piketpaaltjes gezet op weg naar elektronica en optica op moleculaire schaal. Maar hij erkent dat de toepassing nog in de verre toekomst ligt. 'Met enige inspanning zijn bepaalde componenten - je kunt denken aan lichtschakelaars, geheugencomponenten, geleiders - wel te maken, maar om die componenten op een juiste manier aan elkaar te koppelen, zal voorlopig wel stuiten op nog veel onopgeloste problemen. Zo blijken ketens in een zeolietgang die in de naastliggende gang te beïnvloeden en dat wil je natuurlijk niet als je elke polymeerketen in een zeolietporie als afzonderlijke geleidende draad zou willen gebruiken.'

Maar problemen zijn er om opgelost te worden. De basis lijkt gelegd.

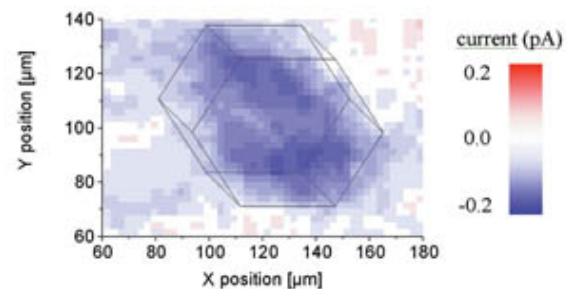
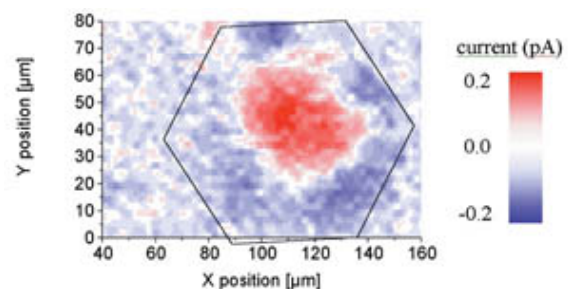
Voor nader



Onderzoeker Klap verklaart de stroompiek bij 90 °C door het losbreken van de moleculen van de polymeerketens. Het is een omkeerbaar proces: bij afkoeling vormt zich opnieuw een keten.



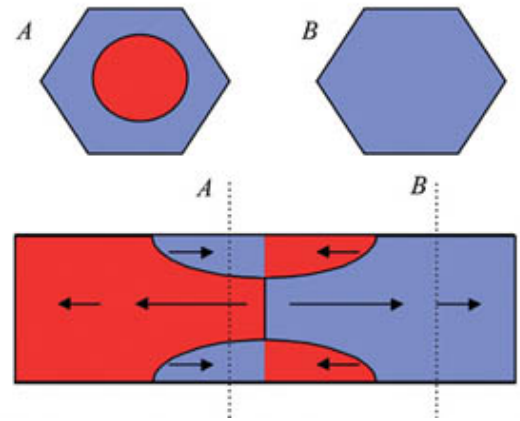
Pyro-elektrische meting van aluminofosfaatkristal met een p-nitroaniline-molecuul. De grootste stroom in deze temperatuurafhankelijke meting wordt waargenomen bij 90 °C.



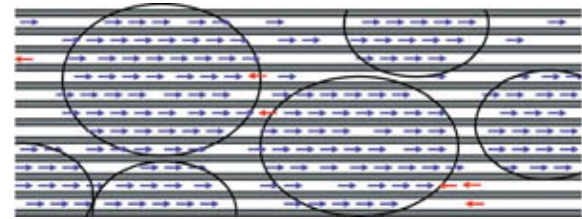
informatie over
dit onderwerp
kunt u contact
opnemen met
ir. G.J. Klap,
tel. (015)
278 2691,
fax (015) 278
4700,
e-mail g.

[j. _____](mailto:klap@tnw.tudelft.nl), of
klap@tnw.tudelft.nl

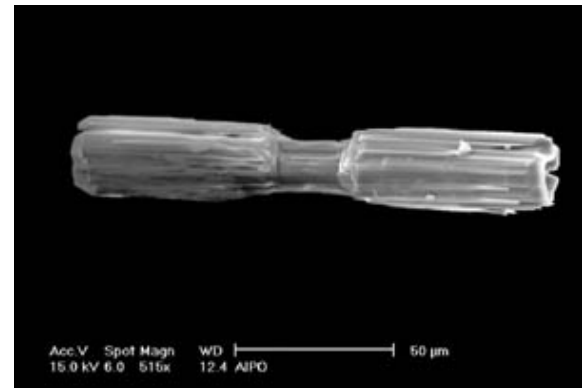
met
dr. M.
Wübbenhorst,
tel. (015)
278 6940,
fax 278 6415,
e-mail
wuebbenhorst@tnw.tudelft.nl



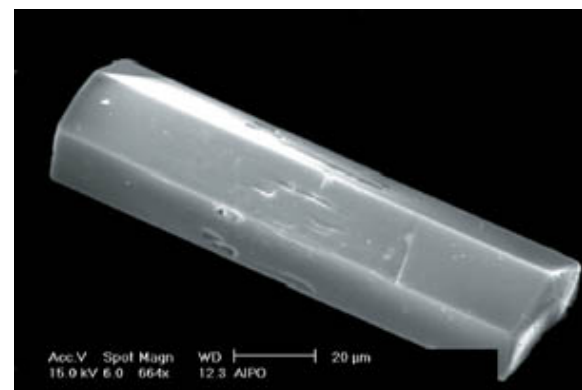
Metingen aan aluminofosfaatkristallen die met een andere productiemethode zijn gemaakt, toonden afwijkende domeinstructuren aan. Uit metingen aan doorsneden (A en B) bleek dat de kristallen een complexe polarisatiestructuur hebben (C).



Door metingen met de pyro-elektrische microscoop te combineren met diëlektrische metingen, kon Klap aantonen dat de polymeerketens elkaar met elektrische velden beïnvloeden. Voor moleculaire elektronica zijn dergelijke invloeden bepaald niet gewenst.



EM-opnamen van een zeolietkristal in opeenvolgende stadia van groei. Dit proces speelt zich meestal af in een waterige oplossing, bij 180 ° C en een druk van zo'n tien bar. Eerst wordt een haltervormig kristal gevormd.



Pas in een later stadium wordt de insnoering opgevuld met omgekeerde polarisatie. Dat verklaart de complexe polarisatiestructuur. Een scan met de pyro-elektrische microscoop biedt de mogelijkheid om achteraf de groeiwijze van het kristal te herleiden.



Za P P W aR K