

## MATERIALEN

# Microporeuze en Mesoporeuze Kristallijne materialen

Microporeuze en Mesoporeuze Kristallijne Materialen (MMKM) zijn samengesteld uit atomen, die volgens een welbepaalde patroon aaneengeschaald worden. Aldus ontstaat een driedimensionale structuur met een welbepaalde poriënarchitectuur. Onderzoekers kunnen door variatie van de samenstelling en synthese-omstandigheden verschillende eigenschappen in deze materialen introduceren.

ir. Bert Weckhuysen  
Prof. Dr. ir. Robert Schoonheydt  
KULeuven, Centrum voor Oppervlakte-  
chemie en Katalyse

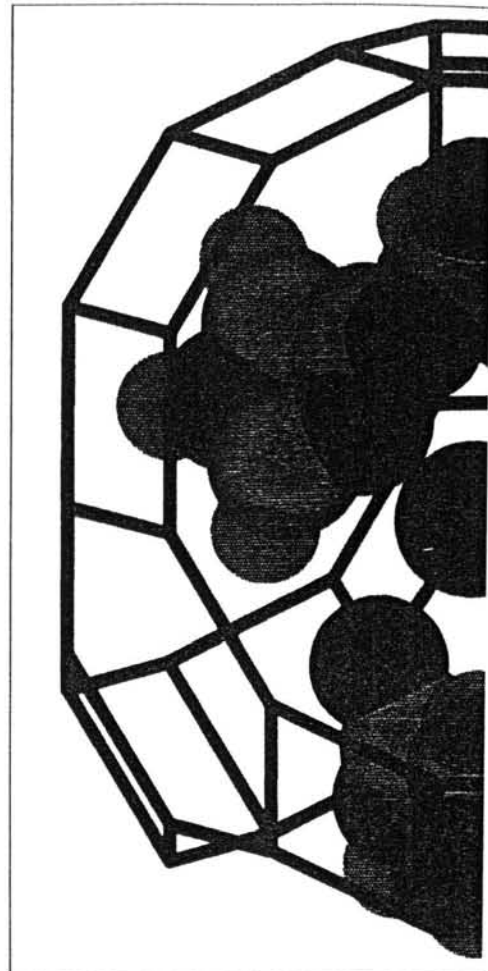
MMKM worden onderverdeeld in vier groepen: zeolieten, alumino- en siliciumalumino-fosfaten, mesoporeuze kristallijne materialen en gepilaarde kleien. Deze groepen verschillen in de structuuropbouwende eenheid. Zeolieten en mesoporeuze kristallijne materialen (MCM's) zijn voornamelijk opgebouwd uit Si- en/of Al-tetraheders ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{AlO}_4^{5-}$ ), terwijl alumino- en siliciumalumino-fosfaten (AlPO's en SAPO's) ontstaan door aaneenschakeling van Al-, Si- en P-tetraheders ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{AlO}_4^{5-}$  en  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Gepilaarde kleien zijn daarentegen opgebouwd uit gelaagde structuren bestaande uit  $\text{SiO}_4^{4-}$ -lagen en  $\text{Al}_2\text{MgO}_6$  lagen, van elkaar gescheiden door moleculaire pilaren. Uit de poriëndiameters en de dimensies van het kanaalsysteem van de verschillende vertegenwoordigers blijkt dat MMKM's sterk verschillen qua structuur en bijgevolg ook qua eigenschappen.

De grote wetenschappelijke en industriële interesse voor deze materialen hangt ongetwijfeld samen met de brede waaier van (mogelijke) toepassingen van MMKM. De welgedefinieerde poriëndiameter zorgt ervoor dat moleculen met diameter kleiner dan deze poriëndiameter toegang hebben tot de structuur, terwijl grotere de structuur niet kunnen binnentreden. Vandaar ook de naam moleculaire zeven.

Isomorfe substitutie is de vervanging van een kation in het rooster door een ander met behoud van coördinatie en structuur. Indien dit laatste kation een kleinere positieve lading heeft dan het oorspronkelijke ( $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ ;  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ;  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{P}^{5+}$ ;  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+}$  en  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ), dan wordt op het kristalijn rooster een negatieve lading gecreëerd, die gecompenseerd wordt door uitwisselbare kationen. Deze kationen zijn gelokaliseerd op de wanden van de poriën en kanalen. Door hun afmetingen kunnen ze dus de moleculaire zeefwerking beïnvloeden. Het meest drastische voorbeeld is zeoliet A in de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  en  $\text{Ca}^{2+}$ -vorm met respectievelijk 0,3, 0,4 en 0,5 nm vrije diameter van de poriën.

De uitwisselingscapaciteit (CEC) is het aantal meq kationen per g materiaal. Deze varieert tussen 0,5 en 1 voor kleien en tussen 0 en 6,3 voor zeolieten. Zeoliet A heeft een karakteristieke, grote CEC van 6,3 meq/g. Dit gegeven tesamen met het feit dat  $\text{Ca}^{2+}$  en  $\text{Mg}^{2+}$  sterker gebonden worden dan  $\text{Na}^+$ , maakt van zeoliet A een uitstekend vervanger voor de milieubelastende polyfosfaten in zeepoeders.

Het proton  $\text{H}^+$  is als een zeer speciaal uitwisselbaar kation te beschou-



Een  $\text{Cu}(\text{Histidine})_2$  complex in de

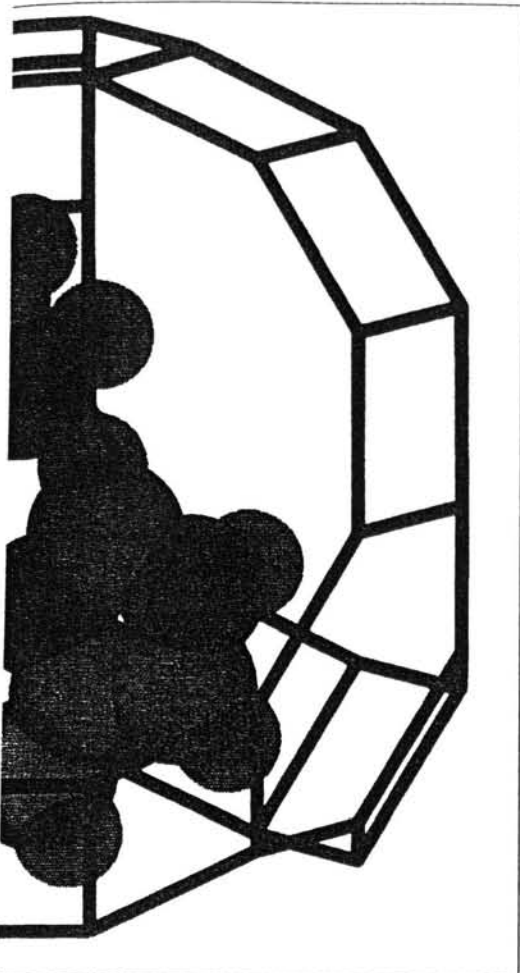
wen, omdat het covalent gebonden is aan de roosterzuurstoffen en daarnaast zure eigenschappen vertoont. Van deze laatste eigenschap wordt gebruik gemaakt in de heterogene katalyse. De combinatie van zure eigenschappen en moleculaire zeefwerking leidt tot een unieke klasse van katalysatoren, die haar potentieel bewezen heeft in de petrochemie, in volle opgang is in de fijnchemie en nu ontwikkeld wordt voor de farmaceutische chemie en voor de milieuchemie.

De poriën- en kanalenstructuur laat ook toe om moleculen op een door de structuur bepaalde wijze te assembleren in supramoleculaire entiteiten met speciale optische en geleidingseigenschappen.

## Zeolieten

Zeolieten zijn kristallijne aluminosilicaten, opgebouwd uit tetraheders van silicium en aluminium door het gemeenschappelijk stellen van een zuurstof. Hierdoor ontstaat een ruimtelijke structuur met grote holten en/of kanalen.

Er zijn tot op heden meer dan 65 structuurtypen gekend. De meeste zijn



grote kooi van zeoliet Y.

synthetisch aangemaakt; enkele zijn als mineralen in de natuur aanwezig. Het is duidelijk dat zeolieten een zeer groot soortelijk oppervlak (typisch 400-700 m<sup>2</sup>/g zeoliet) en sorptievolumen bezitten.

Bij zeolieten substitueren Al<sup>3+</sup>-ionen voor Si<sup>4+</sup>-ionen, met als enige beperking dat nooit twee Al<sup>3+</sup>-ionen in naburige tetraheders kunnen voorkomen. Bijgevolg kan men de samenstelling variëren, via de Si/Al-verhouding, van oneindig (geen Al d.w.z. een zuiver silikaat) tot 1:1.

Zoals hoger vermeld resulteert de vervanging van Si<sup>4+</sup> door Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, enz. in het zeolietrooster in extra negatieve ladingen, die dienen te worden geneutraliseerd. Dit gebeurt door kationen (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, enz.), die geen deel uitmaken van het rooster en zich nestelen op welbepaalde plaatsen tegen de wanden van de holten en kanalen. Deze kationen zijn uitwisselbaar en geven aan het zeolietrooster kationuitwisselingseigenschappen.

Zo wordt zeoliet A aangewend voor het ontharden van water en meer in het bijzonder voor het vervangen van de milieubelastende fosfaten in

waspoeders. Hierbij worden de Ca<sup>2+</sup>- en Mg<sup>2+</sup>-ionen, verantwoordelijk voor de hardheid van water, uitgewisseld voor Na<sup>+</sup>-ionen van het zeoliet. Het natuurlijk voorkomend zeoliet Clinoptiloliet kan gebruikt worden als ionenuitwisselaar voor de extractie van radioactieve elementen uit besmette waters.

Zeolieten bezitten door hun typische poriënarchitectuur ook adsorptie- en scheidingseigenschappen. Zeolieten hebben, afhankelijk van hun Si/Al-verhouding, een grote affiniteit voor moleculen. Dit komt omdat de kationen die het rooster bij isomorfe substitutie neutraal houden, een onvolledige coördinatie bezitten. Door adsorptie van moleculen wordt de coördinatie vervolledigd. Hoge Si/Al-verhoudingen geven hydrofobe zeolietroosters, terwijl een hoge graad van isomorfe substitutie van Si<sup>4+</sup> door Al<sup>3+</sup> een meer hydrofiel rooster, zoals zeoliet A, wordt industrieel als droogmiddel gebruikt. Hydrofobe zeolieten daarentegen zijn inzetbaar bij het verwijderen van koolwaterstoffen uit bvb. afvalwaters. Bijgevolg kunnen we zeolieten beschouwen als selectieve adsorbentia.

Zeolieten worden ook gebruikt voor het selectief scheiden van gassen. Dit gebeurt op basis van verschillen in grootte of door selectieve interacties tussen het gasmolecule en het zeolietrooster. Daarnaast kunnen zeolieten ingezet worden voor het verwijderen van geurcomponenten (bvb. ammoniakale verbindingen) en als additieven in veevoeders.

De kationen die het rooster elektrostatisch neutraal houden, kunnen ook uitgewisseld worden met transitie-metaalionen, zoals Cu<sup>2+</sup>- en Cr<sup>3+</sup>-ionen. Deze kationen geven aan het zeolietrooster katalytisch actieve plaatsen. Cu<sup>2+</sup>-uitgewisselde zeolieten zijn bvb. doeltreffend voor de afbraak van NO<sub>x</sub> moleculen die o.a. verantwoordelijk zijn voor luchtvervuiling.

De kationen kunnen ook vervangen worden door protonen, zodat een zuurheid in het rooster wordt gebracht. Hierbij hechten de protonen zich aan zuurstoffen ter vorming van hydroxylgroepen. Door de inbreng van deze zogenaamde "Brönsted" zure plaatsen in het rooster zijn zeolieten uitermate geschikt voor zure katalyse.

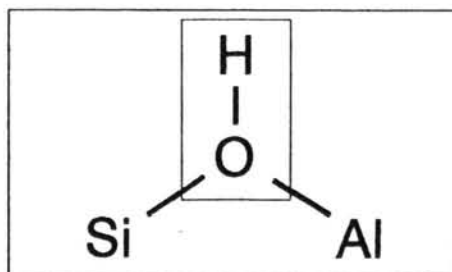
De isomorfe substitutie van transitie-metaalionen in het rooster van zeolieten gaat gepaard met zeer speciale katalytische eigenschappen. De oxydatie van koolwaterstoffen door Ti-silikaat, een titanium gesubstitueerde zeoliet, is hiervan een sprekend voor-

beeld.

Ook metaalcomplexen kunnen ingebouwd worden in de kooien van zeolieten. Men probeert hierbij de positieve eigenschappen van enzymen te combineren met deze van traditionele heterogene katalysatoren. Enzymen worden gekenmerkt door hun lage werkingstemperatuur en hoge selectiviteit, maar hebben als belangrijkste nadeel dat ze chemisch en thermisch niet stabiel zijn. Heterogene katalysatoren zijn dit wel, doch missen de selectiviteit van enzymen. Men tracht enzymen na te bootsen, door het actief centrum van deze enzymen (transitiemetaalcomplexen) te immobiliseren in de kooien van zeolieten. Dit noemt men "enzyme mimicking".

### Alumino- en Siliciumalumino-fosfaten

Alumino-fosfaten zijn kristallijne materialen ontstaan door het aaneenschakelen van aluminium- en fosfortraeders tot een driedimensionaal netwerk met karakteristieke poriën en kanalen. Voorbeelden hiervan zijn AlPO-5 en VPI-5. Beide bezitten een eendimensionale poriesysteem, maar de poriën van VPI-5 zijn beduidend groter dan deze van AlPO-5 (12,5 versus 7,3 Å). VPI-5 is een zeer speciaal aluminiumfosfaat aangezien bepaalde Al-ionen hun coördinatie verder vervolledigen (octahedrisch) door interactie met watermoleculen. Met ander woorden, VPI-5 is een gehydrateerd aluminiumfosfaat. Analoog aan zeolieten kan



Brönsted zure plaats in zeolieten.

hier isomorfe substitutie optreden. Substitutie van Al door Ga leidt tot de vorming van Galliumfosfaten. Een voorbeeld is Cloveriet, een materiaal met zeer grote poriën van 29-30 Å. Daarnaast kunnen ook andere elementen zoals Co<sup>2+</sup> substitueren voor Al<sup>3+</sup>, waarbij het tekort van ladingen gecompenseerd wordt door een proton. Een ander soort van isomorfe substitutie is deze waarbij Si<sup>4+</sup> de plaats inneemt van het P<sup>5+</sup> en/of Al<sup>3+</sup>-ion, waardoor siliciumalumino-fosfaten ontstaan.

Omwille van hun typische poriën-

narchitectuur hebben deze materialen adsorptie- en scheidingseigenschappen. Alumino-fosfaten zijn, in vergelijking met zeolieten, neutrale en licht hydrofiele structuren. Door isomorfe substitutie (bvb.  $\text{Co}^{2+}$  voor  $\text{Al}^{3+}$  of  $\text{Si}^{4+}$  voor  $\text{P}^{5+}$ ) kan men in deze materialen wel zuurheid introduceren. De inbreng van transitiemetaalionen (TMI) zoals  $\text{Cr}^{3+}$ -ionen verleent aan deze materialen eveneens redoxeigenschappen en maakt ze geschikt voor katalytische toepassingen. Een probleem van deze materialen is hun stabiliteit: de TMI hebben de neiging uit het rooster te komen o.i.v. verschillende behandelingen.

### MCM's

MCM's (Mesoporous Crystalline Materials) zijn recent ontdekte mesoporeuze kristallijne silicaten of aluminosilicaten met een poriëndiameter tussen de 12 en 70 Å. Ze worden bereid door verhitting van een aluminosilicaatgel in aanwezigheid van oppervlakte-actieve stoffen. Deze laatste vormen cilindrische micellen, waar rond de gel zich vormt. Door verhitting wordt het organisch materiaal wegge-

### Hoogtechnologische materialen op basis van MMKM

De kooien en kanalen van MMKM zijn uitermate geschikt voor de inbouw van gastmoleculen met kleine afmetingen, typisch enkele nanometers. Deze chemie valt onder de algemene naam van nanochemie en heeft tot doel nieuwe materialen te bouwen met speciale optische, elektrische, magnetische, foto- en elektrochemische eigenschappen. Deze materialen kunnen dan gebruikt worden voor moleculaire elektronica: zeolietelektroden, zeolietbatterijen, niet-lineair optische materialen en chemische sensoren.

### Frequentieverdubbeling

Naaldvormige moleculaire zeven, zoals AlPO-5 met dimensies van  $200 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  worden in een elektrisch veld georiënteerd volgens de lengte-as van de hexagonale kristallen. p-Nitroaniline in de kanalen geadsorbeerd geeft dan een SHG signaal (SHG= Second Harmonic Generation) bij instralen met laserlicht. Dit duidt erop dat deze moleculen op een welbepaalde manier georiënteerd zijn in de kanalen en niet totaal ordeloos. Deze oriëntatie of organisatie wordt geïnduceerd door de vorm en de afmetingen van het rooster. Dergelijk systeem is bruikbaar voor elektro-optische en optische toepassingen.

### Elektrische geleiding door een polymeerketen van enkele nanometers dik

Polymerisatie van acrylonitrile binnen de kanalen van zeoliet Y geeft een polyacrylonitrile keten. Na pyrolyse bekomt men een zwart produkt dat na oplossen van het zeolietrooster (in verdund HF) elektrische geleidbaarheid vertoont. Dit materiaal is hierdoor uitermate dienstig als geleidingsdraad tussen verschillende componenten in elektronische nanometerschakelingen van de toekomst.

### Halfgeleiders van moleculaire afmetingen

Bulk CdS, PbS en ZnS zijn algemeen gekend als halfgeleiders. Door ionenuitwisseling van een zeoliet met  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  of  $\text{Zn}^{2+}$ -ionen gevolgd door neerslag met  $\text{H}_2\text{S}$  bekomt men een halfgeleiderkluster van beperkte afmetingen, de zogenaamde quantum-size klusters. Een voorbeeld hiervan is de  $(\text{CdS})_4$ -kluster in een sodalietkooi, die halfgeleidereigenschappen bezit. Bijgevolg wordt het mogelijk om halfgeleiderschakelingen te vormen van nanometerdimensies.

### Nanometergelijkrichter

Men gebruikt vier moleculen A, B, C en D, een zeoliet en water. A is een anion en wordt bijgevolg afgestoten

## Wat is uw oude pH-meter waard ?

Bij aankoop van een

## Metrohm pH-meter met GLP

geven wij in ruil voor uw oude pH-meter  
5000 BEF en een gratis electrode.



Metrohm België nv  
Coremansstraat 34 bus 1  
2600 Berchem  
Tel. 03/281.33.31  
Fax : 03/281.32.98



door het negatief geladen zeolietrooster. B is een groot molecule dat niet in het zeolietkanaal kan binnentreden. B is via een keten verbonden met subeenheid C, dat positief geladen en klein is. De subeenheid C nestelt zich in een zeolietkanaal. D is een intrazeoliet kation. Een voorbeeld hiervan is:  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  -  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$  - (trimethylamino)methylferrocene<sup>+</sup>,  $\text{Fe}^+$ . De stroom vloeit hierbij in de richting  $\text{Fe}^{2+/3+}$ .

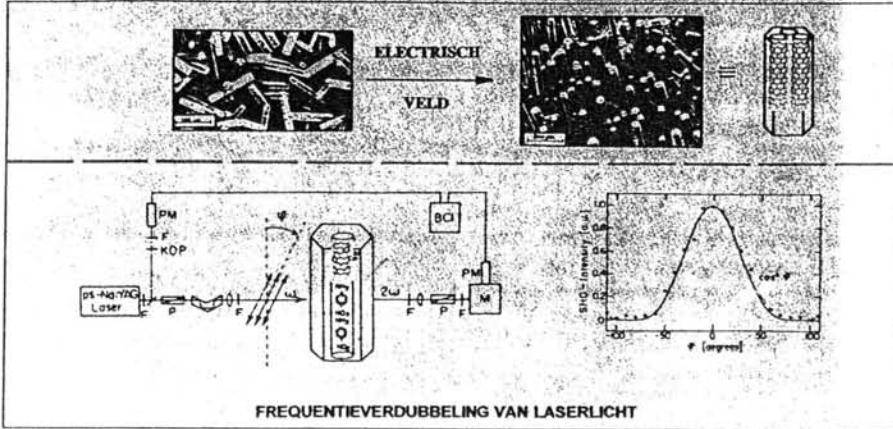
$\text{Os}^{2+/3+}$  -  $\text{Fe}^{+0}$ , zodat we kunnen spreken van een gelijkrichter van nanometerdimensies. Door gebruik te maken van lichtgevoelige moleculen kan men fotodiodeën maken. Door lichtabsorptie van  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (B) zal een elektron getransfereerd worden van C naar D toe. Dergelijk systeem kan als een eenvoudige 'mimic' van een fotosynthetisch systeem gezien worden.

brand en blijven de buisstructuren bestaan. De grootte van de poriën is afhankelijk van de gebruikte oppervlakte-actieve stof (ketenlengte, enz.). Bijgevolg wordt het mogelijk poriënafmetingen van deze materialen te ontwerpen naar een gewenste toepassing toe.

### Gepilaarde kleien

Gepilaarde kleien worden bekomen door tussen de kleiplaatjes een moleculaire pilaar te brengen. Het doel van het pilaren is het introduceren van microporositeit in het systeem. De dimensies van de microporiën zijn complementair aan deze van de zeolieten, nl. tussen de 7 en 20 Å. Verschillende chemische pilaren worden gebruikt om in de interlamellaire ruimte van kleien binnen te dringen. De enige voorwaarde is dat ze een positieve lading moeten bezitten.

Het pilarsproces maakt van kleien microporeuze materialen, waarbij zowel het inwendig als het uitwendig oppervlak nuttig gebruikt kan worden. Na calcinatie verkrijgt men oxidische pilaren van bv. Al met vorming van protonen, die op de klei zitten en



Schematische voorstelling van hoogwaardige materialen op basis van MMKM: (a) alignatie van AlPO-5 kristallen in een elektrisch veld - frequentieverdubbeling van laser door het organisch molecule p-nitroaniline in de kanalen van deze kristallen; (b) polymeer uitgekristalliseerd in de kanalen van een zeoliet; (c) CdS kluster in de grote kooi van zeoliet Y en (d) nanometergelijkrichter op basis van een zeoliet in waterig midden.

# The laboratory



SHIMADZU België:  
Fruithoflaan 29  
2600 Antwerpen  
Tel.: 03/ 440 19 70  
Fax: 03/ 449 04 54

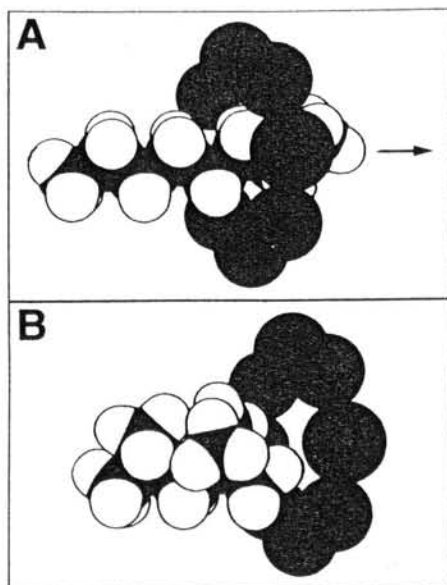
SHIMADZU Nederland:  
Europalaan 14 a  
5232 BC 's-Hertogenbosch  
Tel.: 073/ 430 320  
Fax: 073/ 426 939

**Spectroscopy**

**Chromatography**

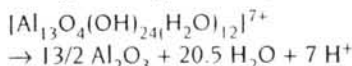
**TOC Analysis**

**Thermal Analysis**



Moleculaire zeefwerking van MMKM: (a) het lineaire n-octaan kan door de achtring van zeoliet A migreren, terwijl het vertakte iso-octaan dit niet kan (b).

er zure eigenschappen aan geven:



Zuurheid en de microporositeit scheppen de mogelijkheid gepilaarde kleien te gebruiken voor zuurgekatalyseerde reacties.

### Verder onderzoek

Het katalytisch potentieel van MMKM wordt verder onderzocht. Het ultiem doel is voor elk industrieel proces een gepaste milieuvriendelijke katalysator te vinden. Een goed inzicht verwerven in de fenomenen, die aan de basis liggen van de katalytische eigenschappen van MMKM is hiervoor noodzakelijk.

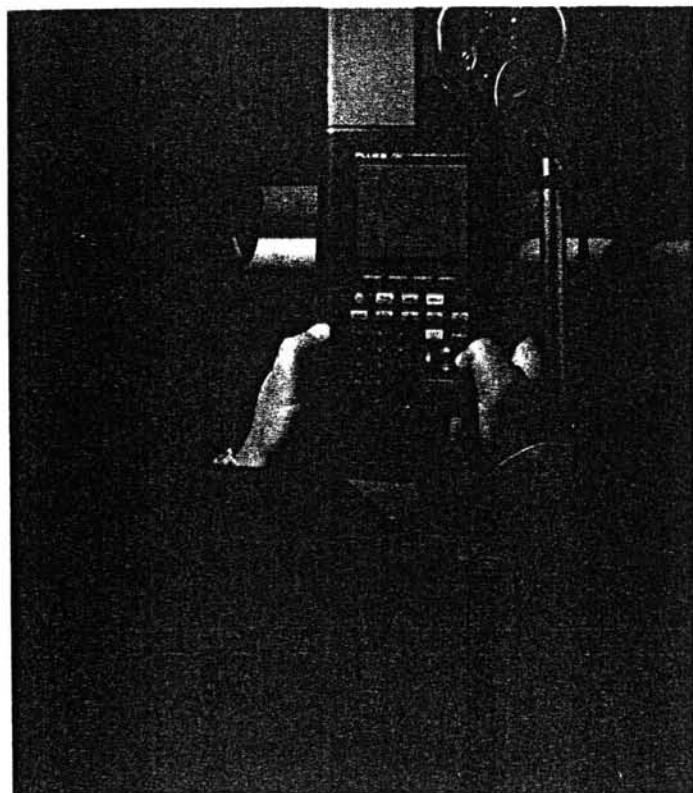
Dergelijk inzicht verwerven op moleculair niveau vraagt om een geïntegreerde aanpak langs zowel experimentele als theoretische weg. Met behulp van spectroscopische technieken zoals elektron spin resonantie spectroscopie (ESR), infrarood spectroscopie (IR), Raman spectroscopie (RS) en diffusie reflectie spectroscopie (DRS) kan men de actieve plaats van een katalysator grondig karakteriseren. Theoretische studies over de interactie tussen een reagens en de actieve plaats geven inzicht in de noodzakelijke voor-

waarden voor reactie. Vergelijking van deze gegevens met de katalytische resultaten moet leiden tot een aantal algemene regels. Deze regels moeten de structuur en de samenstelling van de MMKM enerzijds en de activiteit en de selectiviteit van het katalytisch systeem anderzijds met elkaar relateren. Hierdoor moet het mogelijk worden om uitgaande van de structuur en de samenstelling van een MMKM, zijn katalytisch potentieel te voorspellen en omgekeerd.

De ontwikkeling van hoogwaardige materialen op basis van MMKM is een speculatieve wetenschapsdiscipline. Veel onderzoekswerk gaat momenteel naar de ontwikkeling van transistoren (ZEOTRANS), dioden (ZEOLED) en sensoren (ZEOFET) op basis van zeolieten. Het gebruik van nieuwe MMKM met beter controleerbare en varieerbare poriëndiameter biedt de mogelijkheid dergelijke materialen te ontwerpen. Dit onderzoek moet er toe leiden dat men deze elektrische componenten verbindt via geleidende polymerische draden (ZEO WIRE), waarbij elektronische nanometerschakelingen ontstaan.



## De enige veldkalibrator die zijn eigen papierwerk doet.



**De nieuwe documenting proceskalibrators.** Dankzij Fluke kunt U nu kalibreren, storingzoeken en documenteren met één enkel instrument voor bijna elke procesparameter : temperatuur, druk, spanning, stroomsterkte en frequentie. Een robuust stuk gereedschap dat bestand is tegen vocht, ruwe behandeling en grote temperatuurverschillen. Door het handige formaat kunt U 'm gemakkelijk overal mee naar toe nemen.

**De Fluke 701 kan gegevens van een hele werkdag in het geheugen bewaren.** De Fluke 702 van maar liefst een hele week ! Bovendien kan de Fluke 702 gekoppeld worden aan een PC met een speciaal softwarepakket, zodat gegevens direct in een database verwerkt kunnen worden. Andere opties voor de Fluke 702 zijn diverse drukmodules, waarmee transmitters en transducers gekalibreerd kunnen worden.

**Laat eindeloos papierwerk waar het hoort.** Kalibreer en documenteer in één stap met de Fluke 701 of 702, of met de Fluke 702 in combinatie met de PMLink-software : de Fluke 702+. Voor meer informatie, een demonstratie of een brochure, neem contact met ons op.

FLUKE BELGIUM N.V.  
Langeveldpark - Unit 5 & 7  
P. Basteleusstraat 2-4-6  
1600 St. Pieters-Leeuw  
Tel.: 02/331.27.77  
Fax: 02/331.14.89

**FLUKE**

