

# Maak het met mineralen!

Overall om ons heen groeien organismen fantastisch gevormde materialen uit simpele mineralen, maar met uitzonderlijke eigenschappen. Botten die zowel sterk als licht van gewicht zijn, schelpen die harde inslagen doorstaan en zeesterren met gemineraliseerde ogen. Als we geïnspireerd door biomineralisatieprocessen zelf kunstmatige reacties kunnen ontwikkelen, opent dit ongekende mogelijkheden richting materialen die momenteel nog moeilijk of zelfs onmogelijk zijn om te maken.

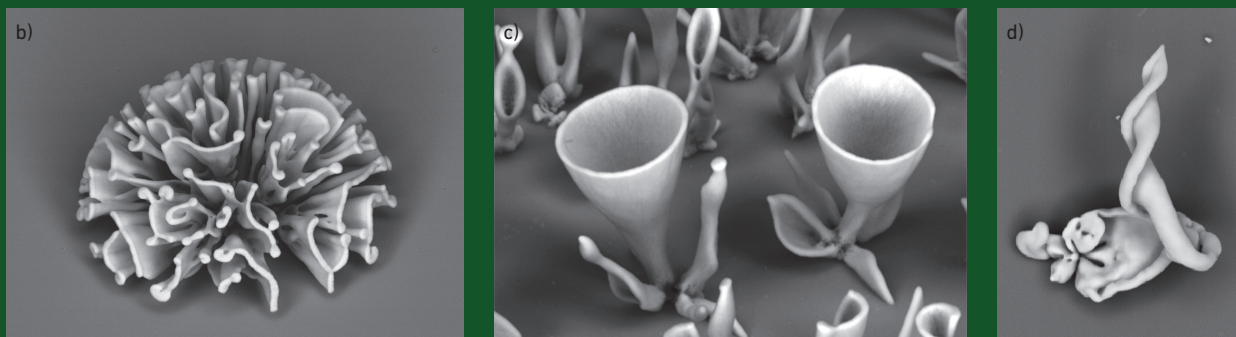
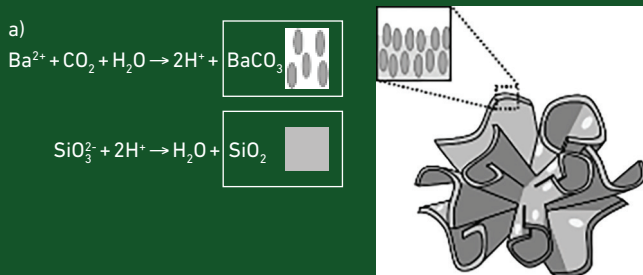
**K**oralen, botten, maar ook de skeletten van microscopisch kleine organismen hebben prachtige welvingen, patronen en hiërarchische structuren. Door zulke complexe ordeningen lukt het organismen om ordinaire bouwstenen te organiseren in gestructureerde materialen met uitzonderlijke eigenschappen. Al deze materialen zijn opgebouwd uit microscopisch kleine kristallen van veel voorkomende mineralen zoals carbonaat en fosfaat-zouten. Ook al vinden we deze biomineralen overall, hoe organismen deze mineralen laten groeien is nog verre van duidelijk. Dat is niet alleen intrigerend als fundamenteel vraagstuk. Als we geïnspireerd door zulke biomineralisatieprocessen zelf kunstmatige reacties kunnen ontwikkelen, opent dit ook ongekende mogelijkheden richting materialen die momenteel nog moeilijk of zelfs onmogelijk zijn om te maken. In dit artikel verkennen we hoe het mogelijk is om met simpele reacties zelf complexe vormen te assembleren en

nemen we de eerste stappen richting functionele materialen. Op dit moment is het al mogelijk om zeer complexe vormen te groeien zoals helices en koraalachtige structuren (figuur 1). Je kunt zelfs precies sturen hoe de structuur groeit en ook de eerste functionele materialen zijn al op deze manier geassembleerd, en dat allemaal op microscopische lengteschalen.

Het assembleren van deze bijzondere microscopische vormen kan met een simpele neerslagreactie van bariumcarbonaat en silica in water. Door  $\text{CO}_2$  uit de lucht te laten diffunderen in een waterige oplossing met oplosbare barium- ( $\text{Ba}^{2+}$ ) en silica- ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) ionen, ontstaat een bariumcarbonaat-zout ( $\text{BaCO}_3$ ) dat zeer slecht oplosbaar is en daarom neerslaat als kristal. Tijdens deze reactie wordt lokaal zuur ( $\text{H}^+$ ) gevormd. Hierdoor zakt de pH-waarde waardoor  $\text{SiO}_3^{2-}$  polymeriseert en neerslaat als silica ( $\text{SiO}_2$ ) op de net gevormde kristallen. Door de polymerisatiereactie wordt het net gevormde zuur gebruikt, waardoor de pH-waar-

de omhooggaat en er weer nieuwe bariumcarbonaatkristallen kunnen neerslaan. De oscillerende zuurgraad zorgt er dus voor dat bariumcarbonaat nanokristallen en silica om en om neerslaan. Hierbij ontstaat vanzelf een nanocomposiet metselwerkje van bariumcarbonaat bouwsteentjes die bij elkaar worden gehouden door een dun silica cementlaagje. Hoewel de reactie heel eenvoudig is om uit te voeren, is het mogelijk om een grote diversiteit aan complexe zelforganiserende vormen te laten groeien zoals helices en koraal- en vaasachtige structuren (figuur 1b).

Opmerkelijk genoeg lijken deze draaiende, ronde vormen in niets op de typische hoekige, strakke, facetten die we gewend zijn van normale kristallen. En dat terwijl de composieten voor het grootste gedeelte zijn opgebouwd uit kristallen. Bij gewone kristallen wordt de vorm in grote mate bepaald door de beperkingen van de symmetrie van de kristalstructuur, waardoor typisch gefacetteerde vormen ontstaan. Bij de zelforgani-



Figuur 1. Groei van complexe mineralen. a) In het bijzijn van  $\text{CO}_2$  slaan bariummionen ( $\text{Ba}^{2+}$ ) en silicazuur ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) samen neer als  $\text{BaCO}_3$  nanokristallen en silica ( $\text{SiO}_2$ ) door lokaal gevormd zuur ( $\text{H}^+$ ) in een zelforganiserend nanocomposiet metselwerk. Afhankelijk van de reactiecondities groeit dit zelforganiserend composiet in verschillende complexe vormen zoals koralen (b), vazen (c) of helices (d) (beelden gemaakt met een elektronenmicroscop).

serende nanocomposieten speelt de kristalstructuur maar een zeer beperkte rol bij het ontstaan van de vorm. De truc is dat de dunne laag silica als een soort cement tussen de kristallen zit waardoor de kristallen minder strak geordend zijn en daardoor de groeirichting minder beperken. Lokale chemische concentraties zijn nu bepalend voor de groeirichting, waardoor in plaats van hoekige vlakken, juist gewelfde, bijna organisch uitzijende vormen ontstaan.

Maar hoe groeien de complexe vormen zoals helices en vazen? Hierover is nog niet alles bekend. Wel is het duidelijk dat de aanvoer van  $\text{CO}_2$  en zuur, en de aangroeiende structuur die de diffusie van deze componenten beïnvloedt, zorgen voor een complex samenspel dat bepaalt in wat voor vorm de composiet wordt georganiseerd. Bij hoge pH-waardes groeit de nanocomposiet richting de  $\text{CO}_2$ -aanvoer om in vazen en koraalachtige vormen neer te slaan. Bij lagere pH-waardes domineert de silicapolymerisatie en groeien structuren juist weg van de

**“Lokale chemische concentraties zijn bepalend voor de groeirichting, waardoor in plaats van hoekige vlakken, juist gewelfde, bijna organisch uitzijende vormen ontstaan.”**

$\text{CO}_2$ -aanvoer. Hierdoor krullen ze op in helices.

De neerslagreactie is heel gevoelig voor concentratieveranderingen in  $\text{CO}_2$  en zuurgraad. Hierdoor is het mogelijk om de groei van de composiet te sturen door de reactiecondities aan te passen (figuur 2). Simpelweg de pH verlagen door zuur toe te voegen, zorgt er al voor dat helices groeien in plaats van koraalvormen. Ook is het mogelijk om tijdens de

groei de reactiecondities aan te passen en zo subtiel de groei te sturen. Door bijvoorbeeld iets meer  $\text{CO}_2$  in de oplossing te laten diffunderen kunnen paaltjes splitsen in vaasjes. Omdat de reactiecondities overal in de oplossing veranderen, wordt de groei van een heel landschap van microscopisch kleine structuren gestuurd (figuur 2b). De groei van individuele vormen kan ook worden gestuurd door juist heel lokaal de reactiecondities aan te

## NEDERLANDSE VERENIGING VOOR KRISTALGROEI VIJFTIG JAAR

"In de laatste jaren is er een groeiende belangstelling waar te nemen voor fundamenteel en toegepast onderzoek op het gebied van de kristalgroei. Een aantal personen in Nederland, werkzaam op dit gebied heeft de behoefte gevoeld aan meer informatie omtrent elkaars werkzaamheden en is daardoor gekomen tot de oprichting van een 'Contactgroep voor kristalgroei'."

Met deze woorden deed de Nederlandse kristalgroei-gemeenschap voor het eerst van zich spreken in 1970 in het *NTvN*. Hoewel kristallen al millennia lang de aandacht van de mens hadden getrokken, en het wetenschappelijk onderzoek aan kristallen al enkele eeuwen bestond, was het onderzoek aan de nucleatie en groei van kristallen een vakgebied van slechts enkele decennia oud.

Toepassingen van éénkristallen in de radiocommunicatie en halfgeleider-technologie vanaf de jaren 1940 resulteerden in een toename van het onderzoek naar de kunstmatige groei van materialen als kwarts, germanium en silicium. In deze tijd was er een beter begrip van kristalstructuren ontstaan door ontwikkelingen op het gebied van röntgendiffractie en elektronenmicroscopie.

Een kleine twintig jaar later had het onderzoeksterrein, mede door de toegenomen mogelijkheden tot theoretische modelvorming met behulp van computersimulaties, zich ontwikkeld tot een zelfstandig vakgebied naast de kristallografie. In 1972 is de Nederlandse Vereniging voor Kristalgroei opgericht, als sectie van de NNV en de KNCV. Na vijftig jaar is de vereniging nog steeds een podium voor uitwisseling van ideeën en discussies op het gebied van kristalgroei en kristallisatie in brede zin. Ter gelegenheid van dit jubileum staan er in dit nummer en een later nummer dit jaar twee artikelen die de tegenwoordige aandachtsgebieden op het gebied van kristalgroei illustreren.

Hans te Nijenhuis, Nederlandse vereniging voor kristalgroei (NVKG / DACG)

passen. Met behulp van een speciale lichtgevoelige reactie kan precies in een lichtspot  $\text{CO}_2$  worden gemaakt. Deze fotochemisch gegenereerde  $\text{CO}_2$  reageert meteen om bariumcarbonaat- en silicacomposiet te vormen. Door kleine lichtpatronen kan dus heel lokaal de neerslagreactie worden geactiveerd, zodat composieten precies op belichte locaties worden gepositioneerd. Omdat de composiet alleen in het licht vormt, is het ook mogelijk om de contouren van de composiet te sturen zodat bijvoorbeeld een driehoek groeit (figuur 2c en d). Kortom, door het manipuleren van de lokale  $\text{CO}_2$ -concentratie ontstaat in feite een fysisch/chemisch gestuurde samenwerking met de zelforganiserende mineralisatie waarbij we de groei vrijlaten als het kan en sturen als het gewenst is, om zo het mineraal exact volgens een vooropgesteld ontwerp te assembleren.

### Gestuurde zelfassemblage

Met deze gestuurde zelfassemblage van vormen komen we een stap dicht bij het maken van functionele

materialen. Dit is alleen niet triviaal. Helaas hebben bariumcarbonaat en silica samen weinig praktische eigenschappen. Maar we kunnen dit probleem overwinnen door gebruik te maken van de unieke nanocomposietstructuur van deze zelfgeassembleerde materialen. De nanokristallen in de composiet zijn door hun kleine afmetingen zeer reactief, waardoor het mogelijk is om de barium- en carbonaationen uit te wisselen voor andere ionen. Op deze manier kan stap voor stap de chemische samenstelling van de nanokristallen compleet worden aangepast. De dunne silicaagjes helpen tijdens die uitwisselingsreactie om de nanokristallen klein te houden en zorgen er tegelijkertijd voor dat de macroscopische vorm behouden blijft. Door eerst de gewenste vorm te groeien en vervolgens de samenstelling aan te passen door uitwisselingsreacties, hebben we ook al de eerste zelfgeassembleerde materialen met functionele eigenschappen gemaakt (figuur 3). Koraalachtige vormen zijn bijvoorbeeld zeer aantrekkelijk als katalysatoren vanwege de grote reactie-

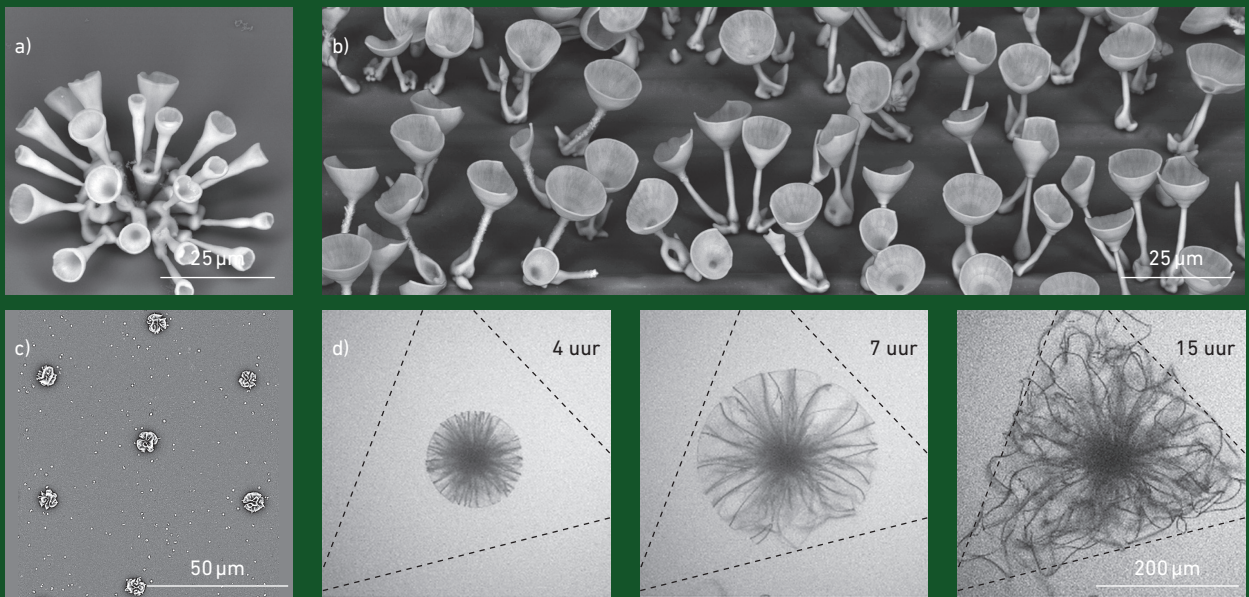
oppervlakte die ze hebben. Door deze koralen eerst te groeien van bariumcarbonaat en vervolgens om te zetten in bijvoorbeeld een geschikte katalysatorsamenstelling zoals kobaltoxide, kunnen katalysatoren worden gemaakt om lange koolstofketens op te bouwen uit koolstofmonoxide en waterstof. De afmetingen van de nanokristallen kunnen hierbij zelfs worden afgestemd om zo de lengte van de koolstofketen te sturen en daardoor te kiezen of een brandstof- of wasachtig product wordt gemaakt.

Intrigerend genoeg werken deze uitwisselingsreacties, net als in natuurlijke fossilisatieprocessen, ook op materialen die onder biologische controle zijn gegroeid. Zo kunnen schelpen die oorspronkelijk zijn gemaakt van kalk (calciumcarbonaat) worden omgezet in een lichtgevende halfgeleider. Een groot praktisch verschil met natuurlijke fossilisatieprocessen is dat deze uitwisselingsreactie niet op geologische tijdschalen gebeurt, maar al in enkele seconden klaar is (figuur 3b). Deze kruisbestuiving van biologische processen en kunstmatige reacties opent ook mogelijkheden voor nieuw onderzoek. Enerzijds kunnen we door beter inzicht en controle over kunstmatige zelforganisatie wellicht ook begrijpen hoe ingenieuze biologisch gestuurde processen complexe biomaterialen opbouwen. Anderzijds bieden zelforganiserende mineralen ook fundamenteel nieuwe manieren om zeer complexe functionele materialen te laten groeien uit simpele bouwstenen. Simpel is het bouwen met mineralen dus zeker niet, maar fascinerend is het des te meer.

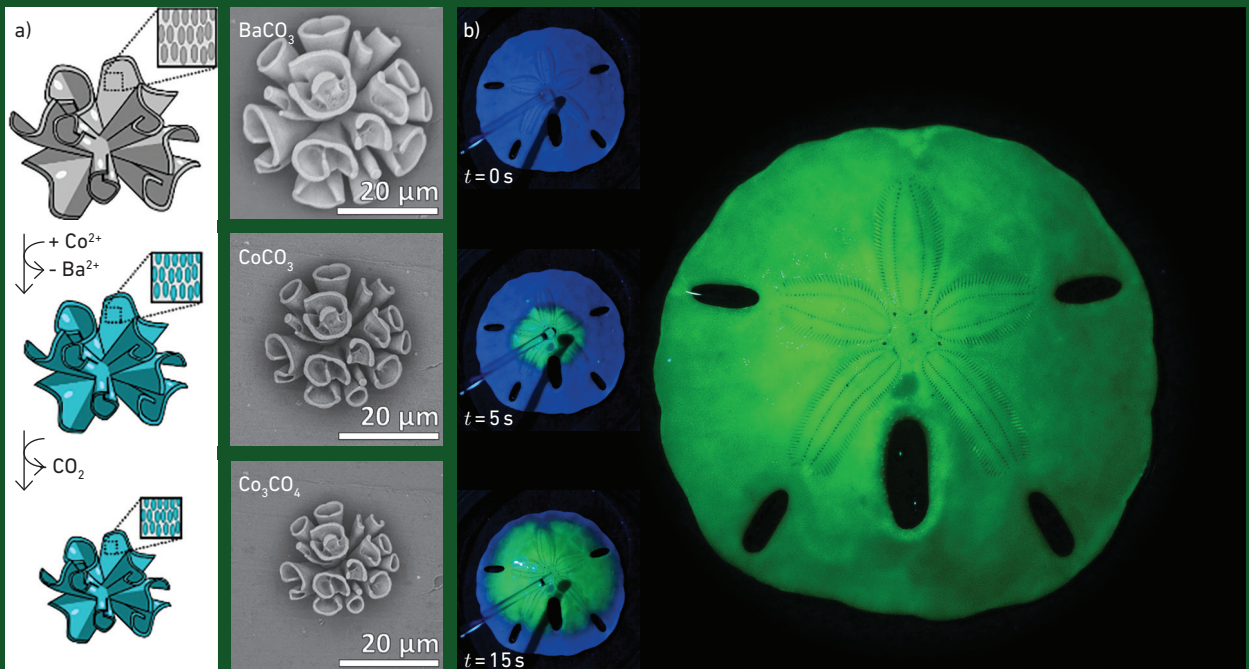
**Wim Noorduyn is groepsleider bij AMOLF en bijzonder hoogleraar aan de UvA.**  
noorduyn@amolf.nl

### REFERENTIES

- 1 W. L. Noorduyn et al., Rationally Designed Complex, Hierarchical Microarchitectures, *Science* **340**, 832 (2013).
- 2 H. C. Hendrikse et al., Shape-Preserving Chemical Conversion of Architected Nanocomposites, *Advanced Materials* **32**, 2003999 (2020).
- 3 M. H. Bistervels, Light-controlled nucleation and shaping of self-assembling nanocomposites, *Advanced Materials* **34**, 210784 (2022).



Figuur 2. Sturen van zelforganiserende composieten. Door de reactiecondities aan te passen tijdens de groei, kunnen complexe patronen en vormen worden gemaakt zoals koralen die uitgroeien als vazen (a), waarbij grote velden van vergelijkbare structuren worden gevormd (b). Door met een lichtgevoelige reactie lokaal  $\text{CO}_2$  te genereren, kunnen structuren exact worden geplaatst op belichte posities (c) of gegroeid worden binnen een afgebakende contour met licht (d) (aangegeven met de zwarte stippelijijn in een tijdsserie van (optische) microscoopbeelden).



Figuur 3. Onafhankelijk controle over vorm en samenstelling van zelforganiserende composieten. Door een serie van ionuitwisselingen kan de chemische samenstelling van de composiet helemaal worden aangepast terwijl de originele vorm behouden blijft. a) In twee stappen worden de  $\text{BaCO}_3$ -nanokristallen volledig vervangen door kobaltoxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) om zo een katalysatormateriaal te verkrijgen (de koraalvorm krimpt doordat  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kleiner is dan  $\text{BaCO}_3$ ). b) Deze omzettingsreacties werken ook op natuurlijk mineralen, zoals het skelet van een zee-egel die in enkele seconden wordt omgezet van kalk in een perovskiet halfgeleider van methylammonium-loodbromide die onder ultravioletbestraling groen licht geeft.