

## **Productie en opslag van waterstof: een ab-initio aanpak.**

Rede uitgesproken door

**Prof.dr. G.J. Kroes**

bij de aanvaarding van het ambt van hoogleraar  
op het vakgebied van de theoretische chemie  
aan de Universiteit Leiden op 16 januari 2004.



Mijnheer de rector magnificus, zeer gewaardeerde toehoorders.

### *Waterstof*

Waterstof is in ons heelal het meest voorkomende chemische element. Op aarde komt het op de derde plaats, als we rekenen in atoompercentages. Waterstof is ook het meest eenvoudige element, met slechts één positief geladen deeltje, het proton, in de atoomkern, dat wordt omcirkeld door één negatief geladen deeltje, het electron. Het waterstofmolecuul, dat bestaat uit twee waterstofatomen, is in feite het meest eenvoudige ongeladen molecuul, met slechts twee atoomkernen en twee electronen. Dit gehoord hebbende zou u zich kunnen afvragen of de productie en opslag van dit kennelijk zo eenvoudige molecuul wel een geschikt onderzoeksonderwerp is voor een nieuwe hoogleraar aan de Universiteit Leiden. Mijn doel is niet alleen u daarvan te overtuigen. Als ik slaag met mijn oratie zult u zich straks afvragen waarom niet alle chemici van onze Faculteit W&N onmiddellijk alles neergooien om aan dit uitermate boeiende en belangrijke onderwerp te werken.

Nu eerst meer over waterstof. Waterstof werd ontdekt door de Britse wetenschapper Cavendish, in 1776. Hij liet zien dat water gemaakt kan worden door zuurstof en waterstof te combineren met behulp van een elektrische vonk. Lavoisier gaf het element in 1785 zijn naam (“hydrogène” in het Frans) onder de nadere aanduiding “brandbare lucht”. De eerste toepassing van waterstof was, als zo vaak, een militaire. Een chemicus, Guyton de Norveau, bedacht dat waterstof gebruikt kon worden in verkenningsballonnen, en het eerste apparaat dat waterstof in grote hoeveelheden kon produceren werd in 1794 in een legerkamp net buiten Parijs gebouwd. In de twintiger en dertiger jaren van de 20<sup>e</sup> eeuw werd waterstof voor het eerst gebruikt als brandstof voor transport, en wel in de vliegerij, in de Zeppelins die passagiers over de Atlantische oceaan vervoerden.

### *Waarom een waterstofeconomie*

Waterstof kan als schone brandstof worden gebruikt. Waarom zouden we dat willen doen, en daarmee overschakelen op de zogenaamde waterstofeconomie? Waarom zouden we niet gewoon doorgaan met de huidige praktijk, waarin we vooral fossiele brandstoffen gebruiken om in onze energiebehoefte te voorzien? Dat is om twee redenen, die ik nu nader zal toelichten.

In de huidige wereldeconomie komt 85% van de productie van energie voor rekening van fossiele brandstoffen. Die 85% is als volgt verdeeld: 40% is ruwe olie, 23% aardgas, 22% kolen. De cijfers zijn voor 1999. Het leeuwendeel van de aardolie wordt gebruikt voor transport. Een belangrijke vraag is natuurlijk of er voldoende voorraden zijn van fossiele brandstoffen om hun aandeel in de energievoorziening op peil te houden, tegen redelijke prijzen. Daar valt het volgende over te zeggen.

Voor wat betreft de ruwe olie: de wereldbevolking heeft inmiddels 875 miljard vaten olie gewonnen. De schatting is dat de nog winbare hoeveelheid tussen de 900 en 1300 miljard vaten bedraagt. Met het huidige aandeel van olie in het wereldenergieverbruik en als dat verbruik hetzelfde zou blijven (wat niet realistisch is) zouden we daar nog 30 à 40 jaar mee kunnen doen. Er is nog voldoende aardgas over om ca. 60 jaar te voorzien in 23% van de wereldenergieproductie, als die constant zou blijven. Er zijn nog voldoende kolen om ca. 200 jaren te voorzien in 22% van de wereldenergieproductie.

In het gunstigste geval (bij constant energiegebruik van onze wereld) valt over 30 à 40 jaar het eerste gat, als we voor 40% van de productie een alternatief moeten vinden voor olie. Dat gat kunnen we enige tijd dichten met aardgas. Daarna zijn we geheel aangewezen op kolen, of moeilijk winbare alternatieven zoals zware olie en teerzanden. Bij de verbranding daarvan komt per eenheid energie meer CO<sub>2</sub> vrij, en dan ben ik meteen aangeland bij de tweede reden voor overschakeling op waterstof als schone brandstof.

Gedurende de laatste eeuw is de temperatuur op aarde toegenomen met zes-tiende graad Celsius, en steeg de zeespiegel met 20 cm. In haar "Third Assessment Report" doet het "Intergovernmental Panel on Climate Change" wetenschappelijk gefundeerde voorspellingen m.b.t. toekomstige veranderingen in de gemiddelde temperatuur van de aarde. De uitkomst van de modellen is dat de aarde de komende 40 jaar opwarmt met een halve tot één graad Celsius. Voorspellingen voor de gehele 21<sup>e</sup> eeuw, die meer onzeker zijn, geven een temperatuurstijging aan van 1.5 tot 3.5 graden Celsius, t.o.v. 1990. Deze voorspellingen gaan uit van een "business as usual scenario", waarin het energieverbruik wereldwijd toeneemt met 1% per jaar, en waarin fossiele brandstoffen een soortgelijke rol blijven spelen. De temperatuurstijging treedt op door de toename van zgn. broeikasgassen. Hierbij speelt CO<sub>2</sub> (ook wel kooldioxide, of koolzuur) de belangrijkste rol: 70% van de opwarming wordt veroorzaakt door de toename van de concentratie van dit gas in onze atmosfeer. Op dit moment is de CO<sub>2</sub> concentratie 31% groter dan bij de aanvang van de industriële revolutie. Volgens de IPCC is deze concentratie de laatste 420.000 jaar niet hoger geweest, en is de concentratie de laatste 20.000 jaar niet met zo'n snelheid toegenomen. De toename van de CO<sub>2</sub> concentratie is een gevolg van menselijk handelen, nl. de verbranding van fossiele brandstoffen. Aan de voorspelde temperatuurstijging zijn allerlei risico's verbonden. In veel regio's kan de landbouw grote schade oplopen. Bovendien stijgt de zeespiegel als gevolg van uitzetting van zeewater en van smelten van landijs. Veel dieren en planten zullen waarschijnlijk uitsterven.

Er zijn dus twee belangrijke redenen om over te schakelen op een nieuwe, schone brandstof. Ten eerste raken de fossiele brandstoffen op. Ten tweede leidt het opstoken ervan tot een dermate hoge opwarming van de aarde dat de risico's hiervan niet te

overzien zijn. Een weg terug is er ook niet. We gebruiken de geproduceerde energie niet alleen om ons te verplaatsen; de energie voorziet ook in onze behoefte aan elektriciteit, warmte en voedsel in onze huishoudens. In de Verenigde Staten wordt bijvoorbeeld 17% van de energie gebruikt om voedsel te produceren en op tafel te zetten, en zo te voorzien in een basisbehoefte. Een leuke oefening voor u laat zien dat er geen weg terug is. Helaas laat de stijlform van de oratie niet toe dat ik u vraag het antwoord te bedenken en daarna uw vinger op te steken en mij het antwoord te geven. Daarom vraag ik aan u om in gedachten uw antwoord te formuleren, waarna ik u het antwoord meedeel zodat u weet of u het goed heeft gedaan. De vraag luidt als volgt: welk deel van de wereldbevolking moet gedurende 8 uur per dag lichamelijke arbeid leveren om in de huidige wereldproductie van energie te voorzien? U heeft daar slechts 3 gegevens voor nodig. Ten eerste: de wereldenergieproductie is ongeveer  $1 \times 10^{14}$  kWuur. Ten tweede: u mag ervan uitgaan dat de gemiddelde persoon per uur 18 honderdste kWuur aan energie kan leveren, dat komt overeen met een vermogen van een 1/4 paardekracht, en is dus waarschijnlijk geen pessimistische schatting. Ten derde: de wereldbevolking bestaat uit ongeveer 6 miljard mensen. Omdat u een intelligent publiek bent, zal ik u niet meer dan vijf seconden geven om het antwoord te bedenken, om te voorkomen dat u zich gaat vervelen als u klaar bent met de som.

Het verbijsterende antwoord luidt dat als de gehele wereldbevolking 8 uur per dag lichamelijke arbeid zou leveren om energie te produceren, zo slechts voorzien zou worden in 1/35 deel van de huidige wereldproductie! Het zal u dan ook duidelijk zijn dat we iets moeten bedenken voor de toekomst, zodat ook onze kinderen en kleinkinderen een prettig bestaan kunnen leiden!

Zoals ik nu zal betogen kan de oplossing van het probleem gevonden worden in het gebruik van waterstof als schone brandstof. Verbranding ervan levert slechts water op, dat na toevoeging van mineralen gebruikt kan worden als drinkwater.

Ik zal nu uiteenzetten wat nodig is om de waterstofeconomie te realiseren, en of het mogelijk is om in de wereldenergiebehoefte te voorzien met gebruik van waterstof. Daarna zal ik bespreken welke bijdragen we vanuit de theoretische chemie kunnen leveren aan het dichterbij brengen van de waterstofeconomie.

### *Wat is nodig voor een waterstofeconomie*

Eerst beschouw ik de vraag of het mogelijk is om voldoende waterstof op een schone wijze te produceren (dus zonder kooldioxide als bijproduct) om in de wereldenergiebehoefte te voorzien. De vraag is relevant omdat we, in tegenstelling tot wat het geval is voor fossiele brandstoffen, niet over pure waterstofvoorraden beschikken. Er komt slechts weinig moleculair waterstof voor in onze atmosfeer. Waterstof is het meest voor handen in water, dat beschikbaar is in onze zeeën, meren, en rivieren.

Het antwoord op de vraag luidt gelukkig ja. De zon, die de komende 4 miljard jaar beschikbaar blijft, straalt per jaar 3 maal  $10^{24}$  Joule aan energie in, dat is ongeveer 7500 keer de huidige wereldenergieproductie. Stel dat we erin slagen om 13 honderste % van het aardoppervlak (dat is bijna een halve % van het landoppervlak) te bedekken met apparaten die zonne-energie omzetten in chemische energie in de vorm van waterstof, met een rendement van 10%. Dan zouden we op die manier in de wereld-energiebehoefte kunnen voorzien! Ter vergelijking: op dit moment wordt 11% van het landoppervlak gebruikt voor de wereldvoedselproductie.

De zon straalt dus voldoende energie in op de aarde om de nodige waterstof te produceren. Wat moeten wij nu doen om de waterstofeconomie te realiseren? M.a.w., wat is er nodig om er voor te zorgen dat de waterSTOFeconomie niet een waterSOFeconomie wordt?

Daarvoor zijn drie zaken nodig. Ten eerste moet er een technologie ontwikkeld worden om waterstof op schone wijze te produceren, op grote schaal, en op een economisch efficiënte manier. Ten tweede: voor automobiele toepassing is het nodig om de waterstof te kunnen opslaan in een materiaal in een tank zodanig dat die tank niet te zwaar is en niet teveel volume inneemt. Ten derde: het is nodig om op grote schaal en op efficiënte wijze apparaten te maken die de chemische energie die ligt opgeslagen in waterstof omzetten in energie die we kunnen gebruiken voor onze doeleinden, bijvoorbeeld brandstofcellen. In principe zijn de drie genoemde problemen alle goed oplosbaar, maar is nog wel veel wetenschappelijk onderzoek nodig om de noodzakelijke technologieën te realiseren. Ik zal nu vooral ingaan op de productie en de opslag van waterstof, omdat dat de zaken zijn waarmee ik me in mijn onderzoek wil bezighouden.

Laten we eerst beschouwen hoe waterstof op schone en efficiënte wijze gemaakt zou kunnen worden. Op dit moment wordt waterstof commercieel vooral geproduceerd met de watergasreactie, waarbij methaan en water tot waterstof en koolmonoxide reageren. Extra waterstof wordt dan gemaakt door het koolmonoxide met water te laten reageren tot extra waterstof en kooldioxide. Deze productiewijze is dus niet schoon, omdat er kooldioxide wordt geproduceerd.

In principe bestaan er twee manieren om waterstof op schone wijze te maken uit water, met behulp van zonlicht. De eerste methode is om zonne-energie met behulp van een zonnecel om te zetten in elektrische energie, en de elektrische energie te gebruiken om water te electrolyseren, waarbij waterstof en zuurstof ontstaan. Er zijn electrolyse-apparaten ontwikkeld die elektrische energie omzetten in chemische energie met een rendement van 80%. Shell Solar heeft onlangs een productielijn van multikristallijne siliciumzonnecellen in bedrijf genomen met een rendement van 15%. Nadeel van de gebruikte technologie is dat zuren als waterstoffluoride gebruikt moe-

ten worden om het silicium te etsen, en de technologie zelf en de huidige electrolyse-apparaten zijn duur.

In de methode die mij inspireert worden de electrolyse en het invangen van de zonne-energie zoveel mogelijk geïntegreerd, in een proces dat foto-electrolyse heet. Pure foto-electrolyse werkt als volgt: men laat licht vallen op een zogenaamde foto-anode, die bestaat uit een oxidische halfgeleider, en in water is geplaatst. In die halfgeleider worden electronen aangeslagen van de valentieband naar de geleidingsband. De in de valentieband gecreëerde electronengaten oxideren water, waarbij waterstofionen en moleculair zuurstof worden gevormd. De electronen stromen door een draad naar de tegenelectrode, de kathode, waar ze de waterstofionen reduceren onder vorming van de gewenste waterstof.

Foto-electrolyse werd voor het eerst gedemonstreerd door twee Japanse onderzoekers, Fujishima en Honda, in de vroege jaren zeventig. Echter, pure foto-electrolyse is waarschijnlijk niet efficiënt te maken: tot nu toe is er geen halfgeleider ontdekt die stabiel is in water en t.o.v. corrosie, waarvan de energieniveaus van de bovenkant van de valentieband en de onderkant van de geleidingsband zodanig zijn dat met zichtbaar licht water ontleed kan worden met een hoog genoege rendement.

Misschien is het wel logisch dat een foto-anodemateriaal, waarmee water gesplitst kan worden met behulp van één foton in aanwezigheid van bijvoorbeeld nikkel of platina-deeltjes, niet ruim voor handen is. Stel dat siliciumoxide (ook wel: zand) de goede bandgap zou hebben voor ontleding van water. Droom nu even weg naar een vakantie aan de kust van Florida, waarin u, maar ook een andere toerist, bij zonsopgang een wandeling langs het strand maakt. De zon komt op. Waterstof en zuurstof rijzen als belletjes uit het water op, en omdat het niet waait ontstaat er boven het water een mengsel van waterstof- en zuurstofgas met een verhouding 2:1. Ondanks alle antirookcampagnes van de afgelopen tijd heeft de andere toerist het roken nog niet opgegeven, en neemt die persoon een sigaret in de mond. Geroutineerd haalt de toerist zijn aansteker te voorschijn. In zo'n wereld zou het effect van de daaropvolgende gebeurtenissen dusdanig zijn, dat er helemaal geen antirookcampagnes meer nodig zouden zijn.

Een oplossing voor het bandgapprobleem is bedacht door Grätzel en Augustynski en is tot op zekere hoogte afgekeken van de natuur. In de fotosynthese worden twee fotosystemen gebruikt om energie vast te leggen in suikers, via omzetting van water en kooldioxide. Eén foton wordt gebruikt om water te oxideren, en één foton om het NADPH te genereren dat wordt gebruikt voor de fixatie van koolstof. Omzetting van zonne-energie in chemische energie in de vorm van waterstof verloopt op analoge wijze met twee fotonen in een zogenaamde tandemcel. Een foto-electrolysecel wordt in serie geschakeld met een Grätzelzonnecel. In de foto-electrolysecel wordt een oxidische halfgeleider gebruikt met een bandgap zodanig dat een electron kan worden

opgepompt met een blauw foton, bijvoorbeeld door wolframoxide of ijzeroxide te gebruiken. Een rood foton uit het licht van de zon wordt gebruikt om m.b.v. de zonnecel de extra spanning te genereren die nodig is om water te splitsen.

De gepubliceerde efficiëntie voor conversie van zonne- naar chemische energie bedraagt momenteel 4.5 %. Hierbij werd een wolframoxidefotoanode gebruikt in de foto-electrolyse-cel, en een Grätzelzonnecel. Gewenst is een rendement van 10%. Ik zal straks uiteenzetten hoe ik met mijn onderzoek hieraan hoop bij te dragen.

Nu over het tweede probleem waaraan ik wil gaan werken, de opslag van waterstof voor automobiele toepassingen. Waterstof in gasvorm meenemen aan boord van een personenauto is geen optie; de waterstof zou domweg teveel ruimte in beslag nemen. Om 4 kg waterstofgas mee te nemen (goed voor 400 km rijden als een brandstofcel wordt gebruikt) zou een tank vereist zijn met een intern volume van 225 liter, met gebruik van een klassieke hogedruktank. Waterstof meenemen in vloeibare vorm levert ook problemen op. Ten eerste moet de waterstof gekoeld worden tot een temperatuur beneden 241 graden onder 0, om het vloeibaar te houden. Ten tweede is het om veiligheidsredenen noodzakelijk om vloeibaar waterstof te bewaren in een vat dat niet geheel is afgesloten. Dit zal lekkage tot gevolg hebben. Dat leidt tot verspilling van waterstof. Bovendien is onduidelijk wat het gevolg zou zijn voor de chemie van onze atmosfeer als in een waterstofeconomie op grote schaal waterstof weg zou lekken. Hierover is sinds kort een discussie gaande in de wetenschappelijke literatuur.

Een andere mogelijkheid is om de waterstof op te slaan in een metaal zoals palladium, in een vaste oplossing van de waterstof in het metaal. Echter, de dan vereiste tank zou juist weer heel zwaar zijn, om 4 kg waterstof mee te nemen zou een tank nodig zijn die 700 kg palladium bevat!

In materialen die nu veel in de belangstelling staan is het waterstof aanwezig in de hydride van een licht metaal of een combinatie van lichte metalen. Het is nodig dat de waterstof uit dit materiaal kan worden afgevoerd, via een vaste-stof chemische reactie, zodat de waterstof gebruikt kan worden als brandstof. Daarnaast moet het mogelijk zijn om de waterstof daarna opnieuw te laten reageren met het metaal of de metalen, zodat de waterstof weer opgenomen (ofwel bijgetankt) kan worden. Het afgeven en opnemen moet vele malen kunnen gebeuren; men zegt wel dat de opslag reversibel moet zijn. Daarnaast moeten de reacties waarbij waterstof wordt afgegeven bij voorkeur verlopen bij een temperatuur onder of vlak boven de temperatuur waarbij een PEM-brandstofcel opereert, dat is ongeveer 80° C. Tenslotte moet het gewichtspercentage van waterstof in het gevulde materiaal (de metaalhydride) hoog zijn. Zo stelt het Internationale Energie Agentschap als eis een gewichtspercentage van minimaal 5%, zodat het gevulde metaalhydride niet meer dan 80 kg weegt als 4 kg waterstof getransporteerd moet worden.



Een veelbelovend nieuw materiaal dat aan al deze eisen voldoet is natriumaluminiumhydride. Dit bevat bruikbaar waterstof met een gewichtspercentage van 5.5 %. Afgifte van waterstof gebeurt in twee reacties waarbij de eerste verloopt bij 30 graden celsius, ruim onder de temperatuur waarbij de PEM-brandstofcel werkt. De tweede reactie verloopt bij een temperatuur die slechts iets hoger is, namelijk 110 graden celsius. De opname en de afgifte van het waterstof is reversibel, als een katalysator wordt toegevoegd, zoals titaan of koolstof, en als het materiaal wordt fijngemalen in een zogenaamde kogelmolen, zodat het metaalhydride uit kleine deeltjes bestaat.

Er zijn echter nog wel problemen die moeten worden opgelost. Zo geldt nu dat de waterstofafgifte- en opnamereacties onvoldoende snel verlopen. Om de reacties enigszins snel te laten verlopen is het nu nodig een veel hogere temperatuur op te leggen dan thermodynamisch noodzakelijk is. Er moet gezocht worden naar middelen om de reacties te versnellen. Ik zal dadelijk uiteenzetten hoe ik daar met mijn onderzoek toe hoop bij te dragen.

### *Wat kan de theoretische chemie bijdragen*

Voordat ik inga op de theoretisch-chemische aanpak wil ik kort iets vertellen over hoe ik in de theoretische chemie terecht ben gekomen. De keuze voor de chemie was een logische: chemie zit bij mij in de genen! Mijn vader studeerde scheikundige technologie in Delft, aan wat toen nog de Technische Hogeschool heette. In 1960 promoveerde hij in Delft bij Prof. van Krevelen op onderzoek aan degradatie van kunststoffen onder invloed van licht. Ook mijn 2 jaar jongere broer Berto rondde met succes de studie chemische technologie in Delft af.

Dan nu de keuze voor de theoretische chemie i.p.v. de experimentele chemie. Die keuze vond plaats op zowel positieve als negatieve gronden. In de theoretische chemie wordt de uitkomst van chemische reacties voorspeld op basis van computerberekeningen. Nu had ik voor rekenen altijd al een 10 op de lagere school. Het lag dan ook voor de hand om tijdens mijn studie in Utrecht mijn hoofdvakonderzoek in de Theoretische Chemie te doen. Dat betekende tevens mijn eerste serieuze kennismaking met onderzoek doen met computers en dat beviel uitstekend.

Mijn ervaring met de experimentele chemie was meer gemengd. Ik heb vroeger samen met mijn broers en zus thuis enige tijd veel met onze chemiedoos gespeeld. Echter, daarbij voerden we de proeven uit die óf tot spectaculaire effecten leidden, zoals kleine explosies, óf tot eetbare reactieproducten. Toen ik een jaar of 13 was maakte ik samen met een vriendje rond de tijd van oudjaar rookbommen van kerststerren in stukken PVC-buis, waarmee we een chemische oorlog voerden tegen de buurtbewoners. Op het chemisch practicum was ik geen uitblinker, de enige keer dat een proef bij mij beter lukte dan bij mijn collega's was toen ik bij een proef per onge-

luk op de juiste wijze afweek van het verkeerde practicumvoorschrift. De reden voor mijn minder goede functioneren op het practicum was een structurele: hier ziet u mijn éne linkerhand. Over hoe links mijn handen zijn kunt u na afloop van mijn rede informatie inwinnen bij mijn schoonvader. Over de effectiviteit van mijn optreden bij verbouwing en herinrichting van nieuwe woningen zal hij u graag nadere informatie verstrekken.

Nu over naar het onderzoek. De eerder besproken voorbeelden (foto-oxidatie van water op het oppervlak van een oxidische halfgeleider, en de reacties betrokken bij waterstofopslag en afgifte) betreffen chemische reacties in complexe systemen, waarin meerdere atomen betrokken zijn bij de reactie. Meer algemeen is het zo dat chemici in toenemende mate worden geconfronteerd met de uitdaging om chemische reacties in complexe systemen te modelleren. In de voorbeelden die ik zonet gaf zit nog een extra uitdaging: bij de reactie zijn waterstofatomen betrokken, en die gedragen zich voor wat betreft hun bewegingen volgens de wetten van de quantummechanica. Dat betekent dat de beweging van het waterstofatoom gemodelleerd moet worden als de beweging van een golf. Bij kamertemperatuur is de golflengte geassocieerd met de beweging van het vrije waterstofatoom zelfs groter dan de atoomstraal van waterstof in een molecuul.

Een chemische reactie is op te vatten als een herrangschikking van atoomkernen, waarbij bindingen tussen de atoomkernen verbroken en gevormd worden. Modelleren van chemische reacties houdt dus in dat de beweging van atoomkernen gemodelleerd moet worden. Daarbij beweegt het gehele chemische systeem zich als het ware in een energetisch berglandschap, en wel van de ene vallei naar de andere vallei. Hierbij beschrijft de vallei van waaruit het systeem vertrekt de reactanten. De vallei waarin het systeem aankomt beschrijft de producten. Bij dit alles vertonen de atoomkernen een nogal lui gedrag: van de ene vallei naar de andere vallei gaan ze bij voorkeur over een bergpas, en niet over een top. Om een complexe chemische reactie te modelleren moeten we dus onze weg zien te vinden door complexe energielandschappen. Als het mechanisme van een reactie onbegrepen is, is er nog een extra complicatie. Vaak is goed bekend hoe de vallei er uitziet die wordt beschreven door de reactanten, van waaruit wordt vertrokken. De vallei waar het systeem naar toe gaat is vaak minder goed gedefiniëerd, en helemaal onbekend is via welke valleien de tocht verloopt, m.a.w. wat de reactie-intermediären zijn. De ontrafeling van het reactiemechanisme wordt dan een ontdekkingstocht door onbekende berglandschappen.

Het beschreven probleem kan het beste aangepakt worden met zogenaamde “transition state” theorie. Grof gezegd geldt dat als het energiehoogteverschil van de bodem van de vallei die de reactanten beschrijft met de bergpas, die de zogenaamde overgangstoestand beschrijft, bekend is, de reactiesnelheidsconstante uitgerekend kan worden. Hoe hoger het energieverschil, hoe lager de reactiesnelheid. Hierbij moet

overigens nog wel gecorrigeerd worden voor de vibratiefrequenties van de reactanten en van het systeem in de overgangstoestand. Belangrijk voor de toepasbaarheid van dit model is dat recent methoden zijn ontwikkeld die, vertrekkend vanuit de bodem van de vallei, efficiënt de gezochte bergpassen kunnen localiseren die om de vallei heen liggen. Met het oog op toepassingen in de vaste-stoffysica zijn hier onlangs zogenaamde “minimum mode” methoden voor ontwikkeld, zoals de zogenaamde dimeeren Lanczos-methoden. Onderzoek verricht in mijn groep door Roar Olsen, gedaan in samenwerking met Prof. Hannes Jonsson van de Universiteit van IJsland, heeft inmiddels aangetoond dat de laatste methoden in complexe systemen meer bergpassen kunnen vinden dan meer conventionele methoden die worden toegepast in de quantumchemie, wat de minimum-mode methoden wellicht meer geschikt maakt voor de bepaling van reactiemechanismen.

Zoals ik al eerder zei treden bij de beschrijving van reacties waarbij waterstof betrokken is extra complicaties op. Als gevolg van het quantumkarakter van het waterstofa- toom hoeven reacties waarbij dit atoom betrokken is bij lage temperatuur niet over de bergpas zelf te gaan. In plaats daarvan kan het atoom zich als het ware een tunnel boren onder de pas door. Hoe lager de temperatuur, hoe lager de tunnel. Om dit te beschrijven is de al eerder genoemde “transition state theory” aangepast en zijn versies van “quantum transition state theory” ontwikkeld. In de versie die mijn groep zal gaan gebruiken wordt het quantumkarakter van de beweging van de waterstofatomen in rekening gebracht met zogenaamde Feynmanpadintegralen. In de praktijk maakt de theorie van een klassiek atoom een keten van een aantal kopieën van dat atoom, die samen even zwaar wegen als dat atoom. De kopieën zijn met elkaar verbonden door veertjes zodanig dat als het ware een kralenketting ontstaat. De krachtconstantes hangen af van de temperatuur; hoe lager de temperatuur, hoe zwakker de veertjes. Het tunneleffect wordt op deze manier als volgt beschreven. Bij niet al te hoge temperatuur vouwt de kralenketting die het atoom voorstelt zich als het ware om de pas heen. Elke kraal heeft hierbij in het algemeen een lagere energie dan de energie op de pas, omdat de kralenketting aan weerszijden van de pas naar de vallei toehangt. De energie van het atoom is de gemiddelde energie van de kralen plus een kleine bijdrage van de energie van de veertjes, en zal lager zijn dan de energie op de pas, waardoor de reactiesnelheidsconstante groter wordt.

Een cruciaal ingrediënt van de theorie ontbreekt nog. Er is over een energielandschap gesproken waarin de atoomkernen zich bewegen. Nog niet besproken is hoe de energieën worden uitgerekend. De energie waar het omgaat is de potentiële energie van de atomen. Die kan worden uitgerekend met zogenaamde electronenstructuurmethoden. Daarin wordt de energie van de electronen uitgerekend en opgeteld bij de energie die verbonden is met de Coulombrepulsie tussen de positief geladen atoomkernen. Omdat de electronenstructuurberekeningen gedaan moeten worden voor complexe systemen met daarin honderd of meer atomen, is het van belang een methode

te gebruiken die efficiënt is, d.w.z. goed schaalt met het aantal electronen dat gemiddeld moet worden. Een methode die voldoet aan dit criterium is dichtheidsfunctionaaltheorie. De kosten verbonden aan berekeningen met deze methode schalen als het aantal electronen tot de macht drie. Met zogenaamde GGA-functionalen kunnen barrières voor veel chemische reacties worden uitgerekend met een nauwkeurigheid die tussen 0.1 en 0.2 eV in ligt. De zoektocht naar nauwkeuriger functionalen is nog steeds gaande, en hierin is ook weer recente vooruitgang geboekt, met de ontwikkeling van zogenaamde hybride functionalen, en meta-GGA-functionalen.

De theorie waarmee ik de waterstofproductie en opslagreacties wil aanpakken bevat dan de volgende componenten:

- transition state theorie voor de beweging van de atomen
- Feynmanpadintegralen om het quantumkarakter van de waterstofatomen te modelleren
- efficiënte methoden voor het localiseren van de zadelpunten (de bergpassen) in het energielandschap

en

- dichtheidsfunctionaaltheorie om de energie uit te rekenen die verbonden is met de punten van het energielandschap waardoor we ons een weg zoeken.

Dit type onderzoek geschiedt niet in een vacuüm. In het gebruik van “transition state theory” en zadelpuntzoekers wordt samengewerkt met de al eerder genoemde Hannes Jonsson. Op het gebied van dichtheidsfunctionaaltheorie wordt samengewerkt met en veel geleerd van Prof. Evert-Jan Baerends van de Vrije Universiteit. Ook zijn op de gebieden van de productie en opslag van waterstof onlangs samenwerkingen gestart met onderzoekers die zijn verbonden aan de Technische Universiteit Delft, de Technische Universiteit Eindhoven, en Shell.

Het onderzoek in mijn groep zal zich niet beperken tot de al besproken complexe systemen. Ik blijf geïnteresseerd in chemische reacties in kleine systemen, waarin we allerlei interessante fenomenen kunnen onderzoeken met een veel hogere nauwkeurigheid dan mogelijk voor de eerder beschreven complexe systemen. Dat kan door voor dergelijke systemen de zogenaamde tijdsafhankelijke Schrödingervergelijking op te lossen. Hierin wordt het systeem beschreven door een golf functie die afhangt van de tijd. Op tijdstip 0 moeten we de golf functie het systeem laten beschrijven waarin de reactanten elkaar naderen met de door ons gespecificeerde botsingssnelheid. Door het systeem te propageren in de tijd en te bepalen in welke mate reactie plaatsvindt kan de reactiesnelheid bepaald worden.

Een effectieve manier om dat te doen maakt gebruik van de tijdsafhankelijke golfpakketmethode, waarin quantumdynamische effecten beschreven worden zonder dat benaderingen gemaakt worden. De tijdsafhankelijke golf functie wordt geëxpandeerd in tijdsafhankelijke basisfuncties, met tijdsafhankelijke coëfficiënten. Voorbeelden van toepassingen van deze methoden zijn de beschrijving van zogenaamde vieratoomreacties en dissociatieve chemisorptie van waterstof op oppervlakken. Met name voor wat betreft de laatste toepassing heeft onze groep de laatste jaren internationaal aan de top gestaan, en dat moet zo blijven.

Een nog niet genoemde uitdaging is om reacties in middelgrote systemen te beschrijven met dezelfde nauwkeurigheid als voor de zonet genoemde kleine systemen. In mijn groep is al begonnen met de aanpak van reacties zoals de fotodissociatie van het waterdimeer en de dissociatieve chemisorptie van meeratomige moleculen op metaaloppervlakken, te weten methaan. De laatste toepassing is op dit moment relevant voor de commerciële productie van waterstof. In principe kunnen de genoemde reacties worden aangepakt met een dynamicamethode die de “Multiconfiguratie tijdsafhankelijke Hartree” methode, afgekort MCTDH-methode, genoemd wordt. Deze methode is verwant aan de golfpakketmethode, maar verschilt ervan doordat in de uitdrukking voor de golf functie behalve de expansiecoëfficiënten ook de basisfuncties zelf tijdsafhankelijk genomen zijn. Daardoor kan de basis als het ware met het reagerende systeem meebewegen, wat de methode efficiënt maakt.

Een extra uitdaging voor de MCTDH methode is dat in deze methode het energielandschap voorhanden moet zijn over een groot deel van de configuratieruimte, nl. dat deel waarin de reactanten en de producten interactie met elkaar vertonen, in een zogenaamd potentiële-energieoppervlak. Voor middelgrote systemen kan dat verkregen worden door het oppervlak te laten “groeien”. In eerste instantie wordt de energie uitgerekend voor een vijftigtal punten in de buurt van het reactiepad. Daarna worden klassieke baanberekeningen gedaan om te bepalen welke extra punten nodig zijn, die dan berekend en gefit worden met een zogenaamde gemodificeerde Shepardinterpolatiemethode. Met de bedenker van deze methode (Prof. Michael Collins, verbonden aan de Australian National University) is een samenwerking gestart. Een probleem dat we nog moeten oplossen is dat de uitdrukking die nu verkregen wordt met de Collins-methode ongeschikt is voor direct gebruik in de eerder genoemde dynamicamethode. Ook is nog onduidelijk hoe de Collins-methode moet worden toegepast op fotodissociatieproblemen.

Met de als eerste besproken theoretische aanpak zullen complexe chemische reacties worden aangepakt zoals foto-oxidatie van water op metaaloxideoppervlakken en afgifte van waterstof door nano-kristallijne metaalhydriden. De grote uitdaging voor dit type systemen ligt daarin dat de reactiemechanismen, die ten grondslag liggen aan deze reacties, nog totaal onbegrepen zijn. Dat geldt ook voor de rol die katalysatoren

spelen in de versnelling van de reacties die betrokken zijn bij de opslag van waterstof. Bepaling van het reactiemechanisme laat zien wat voor een bepaalde reactie de snelheidsbepalende stap is. Bepaling van de rol die de katalysator speelt geeft inzicht in hoe die katalysator de activeringsenergie voor de snelheidsbepalende stap verlaagt. Met de opgedane inzichten hoop ik suggesties te kunnen doen voor verbeterde metaaloxide materialen voor foto-anodes en verbeterde katalysatoren voor waterstofopslag en afgiftereacties.

Onderzoek aan productie en opslag van waterstof is van groot belang om de waterstofeconomie te realiseren, zodat we over 50 jaar op een goedkope én schone manier in onze energiebehoefte kunnen voorzien. Ik zelf beschouw het energieprobleem en het probleem van de opwarming van de aarde als het belangrijkste probleem voor de komende eeuw. Ik sta hierin niet alleen: in een op 9 januari 2004 verschenen artikel schrijft David King, chief scientific advisor voor de Britse regering, in het toonaangevende wetenschappelijke tijdschrift *Science* dat hij de klimaatverandering beschouwt als het meest ernstige probleem van dit moment. Ook hoop ik duidelijk gemaakt te hebben dat onderzoek gericht op het dichterbij brengen van de waterstofeconomie een uitermate opwindende zoektocht is door fascinerende, nog onbetreden berglandschappen. Bij het begin van mijn oratie heb ik gezegd dat ik zou slagen als u zou achterblijven met de vraag waarom niet alle chemici van onze Faculteit onmiddellijk alles neergooien om aan dit uitermate belangrijke en boeiende onderwerp te werken. Inmiddels vraagt u zich waarschijnlijk af waarom niet de gehele Faculteit hier onmiddellijk mee aan de slag moet. Hopelijk is echter duidelijk geworden dat productie van waterstof op grote schaal en op schone wijze, en efficiënte opslag van waterstof voor automobiele toepassingen, chemische problemen zijn. Het antwoord zal uit de chemie moeten komen; de chemie zal dus het belangrijkste probleem van onze nieuwe eeuw moeten oplossen. Ik verwacht dan ook dat de 21e eeuw de eeuw van de chemie wordt. Maar dat wist u natuurlijk al.

*Samenwerking op gebied van onderwijs met de Technische Universiteit Delft en de kenniseconomie.*

Tenslotte nog een paar woorden over onderwijs en over de kenniseconomie. Eerst onderwijs. Er is een toenemende behoefte aan afgestudeerden met operationele vaardigheden in het gebruik van computers voor wetenschappelijk en technologisch onderzoek. Het toepassingsveld overstijgt de klassieke monodisciplines. In de huidige bachelorprogramma's wordt aan de multidisciplinariteit en de overkoepelende methodieken van computationeel onderzoek te weinig aandacht besteed. Daarom heeft een groep enthousiaste onderzoekers, aangevoerd door Barend Thijsse van de TU Delft en mij, een programma ontworpen voor een faculteitsbrede minor, geheten "Computational Science and Technology", die gevolgd kan worden door alle studenten van de faculteiten Wiskunde en Natuurwetenschappen van de Universiteit Leiden

en Technische Natuurwetenschappen van de TU Delft. De minor kan gecombineerd worden met alle bachelorstudies van die faculteiten als major. Recent is een subsidie-aanvraag ingediend om mogelijk te maken dat de minor voor een groot deel virtueel gevolgd kan worden, om roosterproblemen te voorkomen. De ervaring die bij honorerings van de aanvraag zal worden opgedaan met virtueel onderwijs zal naar verwachting van groot nut zijn: met die ervaring kunnen roosterproblemen met andere major/minor combinaties op efficiënte wijze opgelost worden. Onlangs heeft de Universiteit Leiden al het nodige geld toegezegd. Ik hoop van harte dat de Technische Universiteit Delft binnenkort met eenzelfde toezegging zal komen, zodat we van de minor eenzelfde “success story” kunnen maken als de andere “Science & Technology” opleidingen met Delft nu al zijn.

Dan nu de kenniseconomie. Daar is momenteel veel over te doen. Men zegt dat het niet goed gaat met de kenniseconomie. Er is een innovatieplatform voor opgericht, dat wordt voorgezeten door onze minister-president. Gaat het inderdaad slecht met onze kenniseconomie? Het antwoord op die vraag hangt af van welk aspect van de kenniseconomie beschouwd wordt.

Als gekeken wordt naar het functioneren van de universiteiten als kennisgenererende instituten, luidt mijn antwoord: het gaat prima. Het fundamenteel onderzoek dat aan de medische en de beta-faculteiten wordt gedaan is internationaal gezien van een zeer hoog niveau. In de onderzoeken die ik heb gezien scoort Nederland steevast in de internationale top 5, vlak na de Verenigde Staten en het Verenigd Koninkrijk.

Wel is er bezorgheid dat het onderzoek dat in Nederland gebeurt te weinig leidt tot nieuwe producten waarmee geld verdiend kan worden. Reden hiervoor is dat in de Nederlandse economie als geheel te weinig geld wordt geïnvesteerd in onderzoek en ontwikkeling, ofwel R&D. Een vergelijking: in Nederland is dat nog geen 2 procent van het nationaal inkomen, tegen 2,7 % in de Verenigde Staten en ruim 3% in slimme Europese landen zoals Zweden en Finland. Dat is niet het gevolg van te weinig investeren door de overheid. In Nederland investeert de overheid 1 % van het nationaal inkomen in R&D, net zoals in de Verenigde Staten. Het is het bedrijfsleven dat te weinig investeert in R&D: om in de buurt van de Verenigde Staten, Zweden en Finland te komen zou het Nederlandse bedrijfsleven 2 maal zoveel moeten investeren in R&D als het nu doet. Daar ligt m.i. de kern van het probleem: het bedrijfsleven moet aangespoord worden om weer onderzoek te gaan doen! Er wordt wel eens wat meewarig gereageerd op deze stelling, in de zin van we moeten maar accepteren dat bepaalde bedrijven hun R&D-laboratoria hebben opgeheven of naar elders hebben verplaatst. Mijn stellige mening is dat we op dit punt alleen wezenlijke vooruitgang boeken als het bedrijfsleven in Nederland in dezelfde mate in R&D gaat investeren als in de Verenigde Staten, Finland, en Zweden.

*Tot slot:*

Aan het eind van mijn oratie gekomen wil ik graag een aantal mensen toespreken, gedenken, en bedanken.

Dames en heren studenten, de kans is groot dat jullie bij mij inmiddels het eerstejaarscollege “Inleiding scheikunde” hebben gevolgd. Ik heb dat altijd met veel plezier gegeven, en ik hoop dat jullie er ook wat aan gehad hebben! Verder denk ik dat inmiddels al ruim bekend is dat voor diegenen die ook goed zijn in wiskunde en natuurkunde we graag een plaats vrij maken voor een stage-onderzoek in de Theoretische Chemie. Een lidmaatschap of eventueel verlopen lidmaatschap van de Faculteitsraad of het Faculteitsbestuur, of een uitzicht op het voorzitterschap van de Universiteitsraad, strekt daarbij tot voordeel, maar is zeker geen noodzakelijke voorwaarde, ondanks het recente verleden van de meeste van onze afstudeerders.

Misschien wel het belangrijkste deel van iemands wetenschappelijke vorming vindt plaats tijdens het promotie-onderzoek. In zowel wetenschappelijk als menselijk opzicht heb ik veel geleerd van mijn promotor Rudolf Rettschnick, die deze oratie helaas niet meer mee kon maken. Ik wil hem hier gedenken en bedank hem in gedachten voor de fijne tijd die ik in zijn groep heb gehad.

In post-doctoraal onderzoek leerde ik veel van David Clary en later van Ewine van Dishoeck. Met Ewine werk ik nog steeds met heel veel plezier samen in onderzoek aan processen die zich afspelen aan ijsoppervlakken, en ik hoop nog lang met haar samen te werken aan dit en andere onderwerpen.

In de tijd van mijn KNAW-fellowship heb ik met veel plezier onderzoek gedaan in de groep van Evert-Jan Baerends, van wie ik veel geleerd heb. Het onderzoek heeft geleid tot een vruchtbare en plezierige samenwerking die wat mij betreft nog lang zal voortduren.

Last maar zeker not least wil ik Marc van Hemert bedanken. Marc, van jou leerde ik al veel tijdens mijn post-doctorale onderzoek in Leiden, in 1992 en 1993. Vanaf 1996 werken we nu op een heel prettige manier samen. Ik kon altijd bij je terecht om over ideeën voor onderzoeksvoorstellen te praten, en je nam altijd ruim de tijd om daar op te schieten en er aan bij te dragen. Als het Theoretische Chemieschip op koers is gebleven op de woelige zeeën van de afgelopen jaren, en dat is het, dan komt dat omdat we het *samen* op koers hebben gehouden.

Mijn ouders wil ik danken voor het verschaffen van een warm nest en hun aansporing altijd mijn best te doen op school en in de latere opleidingen. Zonder dat alles stond ik hier nu niet. Mijn broers, zus, hun partners, mijn oma en mijn vrienden



bedank ik voor hun interesse en medeleven. Mijn schoonouders dank ik voor de warme ontvangst in hun midden. Mijn vrouw dank ik voor haar liefde.

Mijn wetenschappelijke directeur Jan Reedijk bedank ik voor de goede coaching en de steun gegeven op het juiste moment; niet te vroeg, maar ook niet te laat; beide zijn belangrijk. Tenslotte dank ik het College van Bestuur en het bestuur van de faculteit Wiskunde en Natuurwetenschappen voor het in mij gestelde vertrouwen.

Ik heb gezegd.

**Bronnen:**

- J. Rifkin, *The hydrogen economy*, J.P. Tarcher/Putnam, New York, 2002.
- M.S. Dresselhaus, I.L. Thomas, *Nature* 414, 332, 2001.
- M. Allen, S. Raper, and J. Mitchell, *Science* 293, 430, 2001.
- A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238, 37, 1972.
- M. Grätzel, *Nature* 414, 338, 2001.
- L. Schlapbach en A. Züttel, *Nature* 414, 353, 2001.
- M. Persson, *Verder met andermans kennis*, Wetenschapsbijlage Volkskrant 22 februari 2003.
- D.A. King, *Science* 303, 176, 2004.



