

C10098
08758

Anorganische materialen: de synthese van eigenschappen



Rede,
uitgesproken bij de aanvaarding van het ambt
van gewoon hoogleraar in de toegepaste
anorganische scheikunde aan de
Technische Hogeschool te Delft op 14 juni 1985
door Dr. J. Schoonman.

BIBLIOTHEEK TU Delft
P 2135 5056



C

880875

Mijne heren leden van het College van Bestuur,
dames en heren leden van de Hogeschoolraad,
mijnheer de Rector Magnificus,
mijne heren Dekanen,
dames en heren leden van deze Hogeschoolgemeenschap,
dames en heren Studenten,
en voorts gij allen die door Uw aanwezigheid blijk geeft van Uw
belangstelling,
zeer gewaardeerde toehoorders:

In de zestiende eeuw werd door één van de meest bizarre figuren in de geschiedenis van de natuurwetenschappen Philippus Aureolos Theophrastus Bombastus von Hohenheim (1493 - 1534), meer algemeen bekend als Paracelsus, een wijziging aangebracht in de alchemistische theorie door naast zwavel en kwik, welke in verschillende verhoudingen en graden van zuiverheid vermengd, gedacht werden de verschillende mineralen en metalen te vormen, zout toe te voegen als derde bestanddeel van stoffelijke lichamen. De eigenschappen die Paracelsus aan zwavel, kwik en zout toekende zijn niet geheel wat men zou verwachten¹:

zwavel - ontvlambaar, vluchtig en veranderd in het vuur, ziel en lucht

kwik - metaalachtig, smeltbaar, vluchtig en onveranderd in het vuur, geest en water

zout - onontvlambaar, aangetroffen in de as, lichaam en aarde.

In het laboratorium van de alchemist leefde echter alles en de eigenschappen van materialen werden bepaald door de in hen werkzame zielen en geesten. Er had zich een bepaalde visie op eigenschappen ontwikkeld, een visie waarin de anorganische chemie, de chemie van de levenloze materie, nog geen schijn van kans had gekregen. Er bestond geen anorganische, levenloze materie.

Dit beeld bleef levend tot de opkomst van de moderne chemie in de achttiende eeuw, een opkomst ingeluid door de 'gassen' van Boyle en de 'chemische verbindingen' van Lavoisier, die in feite de grond onder de voeten van de spirituele alchemisten weghaalden.

Dacht men in het begin van de negentiende eeuw nog dat de vorming van in de natuur voorkomende stoffen slechts mogelijk was onder invloed van een levenskracht - vis vitalis -, met de synthese van enkele organische verbindingen in vitro door Wöhler en anderen - oxaalzuur in 1824 en ureum in 1828 - bleek de hypothese van de

levenskracht overbodig. De laboratoriumwetenschap van de chemie stond aan het begin van een indrukwekkende ontwikkeling. Thans kennen we enkele miljoenen organische verbindingen, verbindingen van het element koolstof, en heeft de anorganische chemie, de chemie van 103 elementen, ons al meer dan 100.000 verbindingen geleverd. Hand in hand met de ontwikkelingen in de chemische synthese - het opbouwen van materie door atomen of molekulen aaneen te rijgen - groeide het besef dat het de chemicus is die, ondanks het feit dat de natuur chemische reacties in vivo op meer geraffineerde wijze kan doen laten verlopen dan waartoe hij in staat is, vaak specifieke eigenschappen kan inbouwen in de materie; de synthese om de synthese werd al snel aangevuld met de synthese van eigenschappen. De titel van deze rede begint zich af te tekenen, maar ook hoezeer de moderne chemie voorbij gaat aan het combineren van chemische verbindingen en hun scheikundige eigenschappen met geest, ziel en lichaam.

In het begin van de negentiende eeuw, in dezelfde periode dat de hypothese van de levenskracht overbodig bleek, werd met enkele ontdekkingen de basis gelegd voor een aantal wat we nu als zeer interessante gebieden van de moderne anorganische chemie onderkennen. Ik denk hierbij niet alleen aan de synthese van de eerste complexe en organometaalverbindingen, maar ook aan voorzichtige eerste resultaten van de studie van eigenschappen van anorganische vaste stoffen met fysische technieken en de eerste toepassing van de interactie tussen licht en materie.

Alvorens U enkele van deze vroege ontwikkelingen te schetsen en U te laten zien hoe met de opkomst van de strukturaanalyse met behulp van röntgen- en andere diffraktiemethoden deze konden uitgroeien tot de vaste-stof chemie, wil ik kort met U stil staan bij recente resultaten in de ontwikkeling van complexe platina-verbindingen voor de chemotherapie van kanker. Ik hecht eraan dit hier te doen, omdat onder leiding van mijn voorganger Prof.dr. J. Reedijk een bijzondere Delftse bijdrage aan "de synthese van eigenschappen" tot

stand is gekomen². Bovendien zal het U met dit voorbeeld en uit mijn verdere betoog duidelijk worden, dat de anorganische chemie in Delft zich in een andere richting zal gaan ontwikkelen.

Het is gebleken dat een eenvoudig platinakomplex, opgebouwd uit twee ammoniak molekulen en twee chloride ionen in een vlakke vierkant-omringing rond een platina(II)ion, in staat is bepaalde tumoren te genezen. In deze vlakke vierkant-omringing kunnen twee geometrisch verschillende structuren optreden. In de eerste zijn de twee chloride-ionen naaste burenen en spreken we van een cis-geometrie. In de tweede zijn de chloride-ionen diagonale overburenen en spreken we van een trans-geometrie. In het Delftse onderzoek zijn voorwaarden vastgesteld voor de anti-tumoractiviteit van een aantal verwante complexe platinaverbindingen. Zo moeten de complexen tenminste een cis-geometrie hebben met twee stikstof-donorgroepen en twee vrij gemakkelijk te vervangen groepen, zoals in het bovengenoemde voorbeeld de chloride-groepen. Dit voorbeeld is bekend onder de naam cisplatin en wordt klinisch reeds op grote schaal toegepast. Men neemt aan dat cisplatin in het lichaam de twee chloride-ionen verliest en een reactie aangaat met DNA van cellen, die de remming van de DNA-replikatie tot gevolg heeft. Voortbouwend op deze belangrijke ontwikkelingen werd recent door Amerikaanse onderzoekers een van cisplatin afgeleid complex gesynthetiseerd, waarin de twee chloride-ionen vervangen werden door L-ascorbinezuur, beter bekend als vitamine C, aan deze twee plaatsen te hechten. Nog geen jaar geleden werd gerapporteerd,³ dat vitamine C, in vergelijking met chloride, juist niet gemakkelijk te vervangen is en dat nu zowel de cis- als de trans-geometrie van dit nieuwe complex anti-tumoractiviteit vertoont. Door deze structuur-activiteitsrelatie lijkt het erop dat we hier met een van cisplatin afgeleide nieuwe klasse van anti-tumorverbindingen te maken hebben, die voor hen, die zich met het werkingsmechanisme van de platinakomplexen bezig houden en met hun onderzoek bruggen slaan tussen de anorganische chemie, de organische chemie en de biochemie, een nieuwe uitdaging inhoudt.

Geachte toehoorders, het is nu bijna het moment om U mee te nemen naar enige eerder aangestipte vroege ontwikkelingen, welke menig onderzoeker in de afgelopen jaren, en daartoe reken ik mezelf ook, tot bron van inspiratie zijn geweest. We komen dan terecht in het interdisciplinaire gebied tussen de anorganische chemie en de fysica van de vaste stof, waar zich de vaste-stof chemie heeft kunnen ontwikkelen tot het gebied waarin de relaties tussen de chemische samenstelling van vaste stoffen, hun kristallijne bouw en hun fysische eigenschappen centraal staan. Daarmee vormt de vaste-stof chemie een basis voor de materiaalkunde.

In het besef, dat nieuwe technologische ontwikkelingen vaak samen gaan, of ingeleid worden door het gebruik van nieuwe materialen, is de belangstelling voor het materialenonderzoek sterk gegroeid. Dit vindt zijn oorzaak in het feit dat bij een aantal toepassingen van nieuwe materialen vervanging centraal staat. Het spreekt welhaast vanzelf dat gunstige eigenschappen daarvoor bepalend zijn en natuurlijk is dit niet nieuw. Vanuit de oudheid kennen we immers de vervanging van steen door brons en van brons door ijzer. Van recentere datum is, in de bouwsector, de vervanging van hout door kunststoffen en aluminium. Aan de horizon tekent zich de keramische verbrandingsmotor af.

De ontwikkelingen in het materialengebied zijn door de vaak complexe verwevenheid van materialen en hun toepassingen, maar ook door hun aard, nogal moeilijk te overzien. Alhoewel we ze klassiek kunnen indelen in organische, anorganische en samengestelde materialen - komposieten -, alsmede metalen is in het licht van eigenschappen en toepassingen een indeling naar functie vaak een meer geschikte. We kunnen dan bijvoorbeeld de volgende groepen onderscheiden:

- materialen voor elektronische toepassing, zoals keramische materialen met vastgelegde eigenschappen op elektrisch gebied voor onder andere brandstofcellen en sensoren; halfgeleiders,

maar ook elektrisch geleidende polymeren, die de plastic batterij binnen bereik kunnen brengen.

- materialen voor biomedische toepassing, zoals polymeren voor bloedvatprothesen; hydroxyapatiet, dat opgebouwd is uit het voornaamste minerale bestanddeel van het menselijke bot, in botvervangende implantaten; legeringen van metalen als gewichtsprothesen; samengestelde materialen voor de ontwikkeling van kunst huid. Bij de toepassing van al deze materialen in de geneeskunde liggen de grootste problemen op het gebied van de weefsel en bloed compatibiliteit.
- materialen voor de energietechnologie, zoals komposieten op basis van kunststof voor windmolenbladen; halfgeleiders voor zonneënergie-konversiesystemen; keramische membranen met elektrische functies voor opslagsystemen; alsmede legeringen van metalen voor de opslag van waterstof; maar ook, en nu in het licht van energiebesparing, hoge-temperatuur keramieken voor verbrandingsmotoren.

Met deze excursie naar het materialenveld, die met betrekking tot de gepresenteerde indeling naar functie, noch met betrekking tot de genoemde voorbeelden volledigheid pretendeert, beoog ik, geachte toehoorders, aan te geven dat het hier een breed en zoals eerder gesteld moeilijk te overzien gebied is, dat een onderzoeksgroep dwingt keuzes te maken. Vanuit een vaste-stof chemische achtergrond heb ik het fabriceren van anorganische materialen, die voldoen aan vastgelegde eisen op elektrisch, magnetisch, optisch en mechanisch gebied voor ogen gehad toen ik de titel van deze voordracht opschreef. Voor een goed inzicht in de ontwikkelingen op dit gebied van de synthese van eigenschappen, dat weleens wordt aangeduid met "engineering" op atomaire schaal, is dan nu een terugblik op zijn plaats.

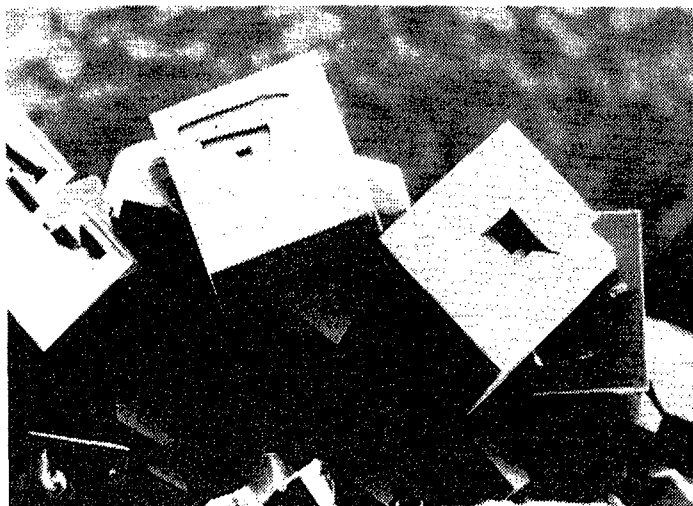
De Engelse fysikus Faraday wordt beschouwd als één der grondleggers van de leer der elektrische en magnetische verschijnselen. Hij voerde het begrip ion in, een in oorsprong Grieks woord dat "de gaande" betekent, ter verklaring van zijn elektrolyseproeven met oplossingen. In 1839 beschreef hij hoe een stukje vast loodfluoride, dat opgenomen was in het circuit van een volta-batterij, de elektrische stroom blokkeerde. Werd het stukje loodfluoride verhit, dan ging er in het circuit een elektrische stroom lopen, nog voordat het loodfluoride in het daglicht roodgloeiend was⁴. In 1973 verscheen in Nature⁵ een artikel, waarin voor het eerst kwantitatief was vastgelegd, dat de elektrische geleiding van vast loodfluoride al ver beneden het smeltpunt van de orde van dat van gesmolten zouten is. Bekend was al dat loodfluoride bij die temperaturen de fluorietstructuur (CaF_2) heeft. Recent onderzoek heeft geleerd, dat andere eenvoudige verbindingen met de fluorietstructuur eenzelfde gedrag bleken te vertonen en heden ten dage is het mechanisme van deze kwasi-vloeistofachtige elektrische geleiding in vaste stoffen nog steeds een dankbaar onderwerp van studie voor vaste-stof chemici en vaste-stof fysici.

In hetzelfde jaar 1839 beschreven de Franse onderzoekers Niépce en Daguerre de uitvinding van een fotografisch procédé gebaseerd op de lichtgevoeligheid van zilverjodide. De fotografie dankt haar bestaan aan de unieke eigenschap van zilverhalogeniden om onder belichting aan het oppervlak latente beeldkiemen van zilveratomen te vormen, waardoor men in staat is na chemisch ontwikkelen het effect van de lichtwerking een miljoen tot een miljard maal en zeer ruisarm, te versterken. Het heeft zo'n 130 jaar geduurd voor een bevredigend inzicht in het mechanisme van deze beeldvorming was gegroeid. Gebleken is, dat ontwikkelbare latente beeldkiemen tenminste uit vier zilveratomen moeten bestaan en recent onderzoek heeft zich dan ook gericht op kwantummechanische berekeningen over de stabiliteit van dergelijke kiemen. Nog steeds oefent het latente beeld aantrekkingskracht uit op onderzoekers.

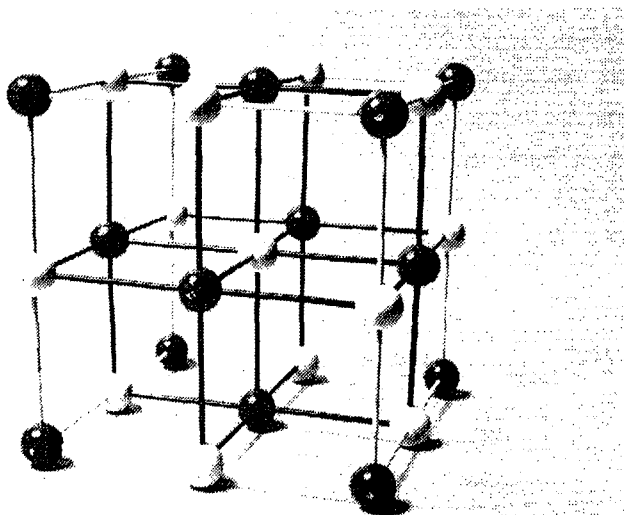
Waarom wordt nu hier het elektrische experiment van Faraday genoemd, tezamen met een eerste toepassing van de interactie tussen licht en materie. Het gemeenschappelijke element in beide verschijnselen is het dynamische gedrag van ionen in de vaste stof, terwijl het effect van de lichtwerking mede gebaseerd is op scheiding van lading.

Om met het gemeenschappelijke element te beginnen. De kristalchemie heeft ons geleerd dat de kristallijne toestand van vaste stoffen gekenmerkt wordt door een rangschikking van de samenstellende atomen, ionen of molekulen volgens een patroon, dat zich over grote afstanden en in drie richtingen herhaalt. Strekt deze regelmaat zich uit over het hele materiaal dan spreekt men van een éénkristal. U bent allen weleens gekonfronteerd met de boeiende uiterlijke verschijning van in de natuur voorkomende kristallen. Ook in het laboratorium worden kristallen gegroeid en niet alleen voor onderzoek. Van een aantal materialen vinden éénkristallen speciale toepassing. De tijd ontbreekt me om daar nu verder op in te gaan. Soms zijn voor de groei van kristallen extreme omstandigheden van temperatuur of druk noodzakelijk. Een recent bijzonder voorbeeld van een kristal, dat bij 2000°C uit de dampfase werd gegroeid door Dr.Ir. L.R. Wolff van de TH-Eindhoven, is afgebeeld in figuur 1. We zien hier kristallen van titaannitride (TiN), een verbinding van titaniummetaal en stikstof.

U ziet op het oppervlak een kleine imperfektie welke, in overdrachtelijke zin, gebruikt kan worden om binnen te treden in een andere werkelijkheid, namelijk die van de orde in de rangschikking der atomen: het kristalrooster. Een eenvoudig model van dit rooster ziet U afgebeeld in figuur 2.



Figuur 1. Kristallen van titaannitride.
(foto Ir. H.J.M. Heijligers, TH-Eindhoven)



Figuur 2. De kristalstructuur van titaannitride.
(foto F. Hammers, TH-Delft)

Het probleem, waar we dan direkt mee gekonfronteerd worden, is dat in zo'n ideale rangschikking atomen of ionen niet van de ene naar de andere roosterplaats kunnen springen, terwijl het verschijnsel van ionengeleiding in de vaste stof al in 1899 door Nernst was waargenomen en voor een groot aantal anorganische verbindingen in 1914 door Tubandt en Lorentz⁶ via vaste-stof elektrolyseproeven kwantitatief was vastgelegd. Men nam in die tijd maar aan dat ionen, via toevallig aanwezige poriën, of langs interne breukvlakken en korrelgrenzen, konden bewegen. Het is thans bekend dat dit soort mechanismen voor massatransport zeker een bepaalde bijdrage aan geleiding voor electriciteit kan geven en in feite is het zo dat korrelgrens-engineering thans zelfs een belangrijk instrument in ontwikkeling van geavanceerd technisch keramiek is geworden. Men kan echter op grond van de aanwezigheid van één- en meerdimensionale kristalimperfekties, welke niet in thermodynamisch evenwicht voorkomen, geen eenduidige waarde voor de ionengeleiding verwachten, in tegenstelling tot waarnemingen bij ingestelde waarden van temperatuur en druk.

Met de introductie van roosterfouten van atomaire afmetingen, de nuldimensionale puntfouten, waaraan de namen van Schottky, Frenkel en Wagner verbonden zijn⁷ groeide in de jaren dertig een geheel ander beeld en kwam een stormachtige ontwikkeling in de synthese van eigenschappen op gang.

In het zojuist getoonde kristalmodel (zie figuur 2) moet U zich voorstellen dat er ionen op tussenroosterplaatsen zitten

- interstitiële ionen -, er ionen ontbreken op roosterplaatsen
- vakatures -, of, omdat er geen zuivere stof bestaat, er vreemde ionen aanwezig zijn. Doordat de lading van de rond een vakante roosterplaats aanwezige ionen nu niet meer gekompenseerd wordt, heeft zo'n lege roosterplaats een effectieve lading. Op grond van algemene beschouwingen en vergelijkingen uit de statistische mechanica volgt, dat in een toestand van thermodynamisch evenwicht bij eindige temperaturen de frakties van vakante roosterplaatsen en

ionen op tussenroosterplaatsen in kristallijne fasen groter dan nul moeten zijn. Het is deze thermisch gegenereerde eigenwanorde, die voor de eerder genoemde eenduidige geleidingswaarde verantwoordelijk is. Een diffusiemechanisme laat zich nu dan ook eenvoudig beschrijven als het verwisselen van plaats van een ion en een vakature, maar ook kan migratie van ionen over tussenroosterplaatsen als mechanisme beschouwd worden. Het bleek al snel dat vreemde ionen, bewust aangebracht in beheerste concentraties, grote invloed op technologisch belangrijke eigenschappen konden uitoefenen en wel juist door hun invloed op al aanwezige concentraties puntfouten. Ik denk hierbij niet alleen aan de bovengenoemde diffusie en elektrische geleiding, maar ook aan de optische en mechanische eigenschappen van materialen. Hierbij moet opgemerkt worden dat de eigenschappen, die voortvloeien uit de aanwezigheid van vreemde ionen, natuurlijk voor een deel ook te danken zijn aan de ingebouwde verontreiniging zelf. Te denken valt dan aan de ontwikkeling van luminescerende materialen - fosforen - die energie in de vorm van bijvoorbeeld ultraviolette-, of röntgenstraling omzetten in zichtbaar licht en toepassing vinden in bijvoorbeeld TL lampen. Van groot belang zijn dan de delikate wisselwerkingen die op kunnen treden tussen het vreemde ion en het kristalrooster waarin het is aangebracht. Een klein verschil in kristalstructuur kan drastische gevolgen hebben voor de luminescentie eigenschappen. Zo is van europium- en bismuth-geactiveerde fosforen bekend dat kleurverschuivingen over het gehele zichtbare golflengtegebied kunnen optreden. Men spreekt bij zulke ionen wel eens van een anorganisch kameleon.

Naast deze vreemde ionen kunnen in anorganische materialen door interactie met een bepaalde gasatmosfeer afwijkingen van de stoichiometrische samenstelling optreden. Deze afwijkingen gaan gepaard met veranderingen in de tot nu toe beschreven ionogene wanorde en tevens met de introductie van elektronische wanorde: vrije elektronen en elektronengaten. Staat U mij toe hier op te merken dat als tegenhanger van elektronische wanorde, nog wel eens

het woord ionische wanorde in plaats van ionogene wanorde wordt gebezigd. Ofschoon met ionisch in de tijd van Paracelsus een kerktoonreeks werd bedoeld, is het woord ionisch afgeleid van de Ioniërs, een der stammen uit het oudgriekse volk met een eigen bouwstijl en een eigen tongval. Van enige relatie met "de gaanden" is mij niets gebleken.

Van vele oxidische materialen is thans bekend dat hun chemische en fysische eigenschappen sterk afhangen van de metaal/zuurstof verhouding - een maat voor de afwijking van de stoichiometrische samenstelling - en deze verhouding wordt in belangrijke mate bepaald door de temperatuur en de partiële zuurstofdruk. Zo kunnen metaaloxiden van een niet-geleidende toestand naar een geleidende toestand gebracht worden, maar ook worden eigenschappen die verband houden met massatransportprocessen, zoals sinteren, kruip, korrelgroei en het gedrag van poriën - technologisch van groot belang bij hoge-temperatuur toepassingen van metaaloxiden - in belangrijke mate beïnvloed door afwijkingen van de ideale samenstelling. Ik merk hierbij ook op dat inzichten in de massa- en ladingtransportprocessen van groot belang kunnen zijn voor de beheersing van hoge-temperatuur korrosie van metalen.

Het zijn de Nederlandse onderzoekers Prof.dr. F.A. Kröger en Dr. H.J. Vink geweest, die in hun Philipstijd als het ware orde geschapen hebben in de veelheid van verschijnselen die een direkt gevolg zijn van puntfouten. Zij waren het die, in aansluiting op de beschouwingen gebaseerd op de statistische mechanika, door gebruik te maken van kwasi-chemische reacties en toepassing van de massawerkingswet voor vele systemen kwantitatieve verbanden hebben vastgelegd tussen de concentraties van puntfouten en externe omstandigheden. Met deze beschrijving van de chemie der puntfouten was de basis gelegd voor de defektchemie en kon voor een groot aantal materialen een eenduidig verband gelegd worden tussen hun kristalstructuur, hun defektstructuur, hun chemische samenstelling en hun chemische en fysische eigenschappen. Door de zich in de

jaren vijftig en zestig ontwikkelende Nederlandse defektchemische school kreeg de synthese van vele eigenschappen van anorganische vaste stoffen een perfecte defektchemische basis. Het is in dit licht jammer te moeten konstateren, dat scheikunde studenten de instellingen voor hoger onderwijs binnen komen met een beeld van de opbouw van anorganische vaste stoffen dat slechts juist is bij het absolute nulpunt.

Het gebruik van kwasi-chemische reacties waarin puntfouten een rol spelen, vereiste een eenduidige atomaire notatie waarvoor Kröger en Vink in de jaren vijftig een systeem publiceerden. Deze door hen ingevoerde notatie is nu al jaren internationaal aanvaard.

Geachte toehoorders, in beschouwingen over transporteigenschappen dienen we naast het aantal ionogene of elektronische puntfouten, ook hun beweeglijkheden te betrekken. Eerst dan is het mogelijk een volledige beschrijving van bepaalde eigenschappen te geven. Na de vorming van wanorde door bijvoorbeeld een roosterion een tussenroosterplaats in te laten nemen, kunnen we de diffusie van de vakature en het interstitiële ion als afzonderlijke processen beschouwen. Doorgaans zijn hun diffusiecoëfficiënten niet gelijk. In dit opzicht hoeven we voor de beweeglijkheid van elektronen en elektronengaten geen uitzondering te maken.

In deze context is nu een beschouwing over de beeldvorming op zilverhalogeniden en de kwasi-vloeistofachtige ionengeleiding van loodfluoride, de eerder genoemde vroege ontwikkelingen, op zijn plaats. Een gedetailleerd inzicht in de wanorde en het dynamische gedrag ervan maakte het mogelijk de vorming van de zilverkiemen toe te schrijven aan de condensatie op het oppervlak van snel over tussenroosterplaatsen bewegende zilverionen en door lichtinwerking gevormde elektronen. De vakante zilverroosterplaatsen bleken zich nauwelijks te verplaatsen en door hun negatieve lading bleken ze een vertragende invloed uit te oefenen op de diffusie van de positief geladen elektronengaten. De aanwezigheid van een kleine hoeveelheid koper(I)ionen bleek de beeldvorming te versterken. Deze

koper(I)ionen vormden diepe invangplaatsen voor elektronengaten, of meer chemisch uitgedrukt, de koper(I)ionen werden koper(II)ionen. Het reversibele karakter van dit soort invangprocessen bracht fotochemici er in de jaren zestig al toe op deze basis vaste-stof opslagsystemen voor zonne-energie te bespreken. In de jaren zeventig werden de ontwikkelde inzichten gebruikt om direkte positieve beeldvormende systemen te ontwerpen.

In loodfluoride bleek wanorde op te treden in het fluoride-subrooster. De kwasi-vloeistofachtige geleiding werd dan ook toegeschreven aan de volledige ontordering van het anionsubrooster: subrooster "smelten". In de jaren zeventig is dit probleem intensief bestudeerd en kon eenduidig vastgesteld worden dat de kwasi-vloeistofachtige geleiding in loodfluoride en ook in andere eenvoudige binaire fluorieten, toegeschreven kan worden aan een klein aantal zeer snel bewegende vakatures en interstitiële fluorideionen. De rol van anharmonische thermische vibraties van fluorideionen in het tot stand komen van hoge puntfout-beweeglijkheden zal ik hier verder onbesproken laten. Thans wordt deze overgang in fluorieten, een overgang naar de kwasi-vloeistofachtige geleiding, wel aangeduid met de Faraday-overgang.

In de afgelopen jaren is gebleken dat voor een aantal anorganische materialen en in het bijzonder enkele vaste oplossingen, alsmede voor een aantal oxidische materialen met grote afwijkingen van de ideale stoechiometrische samenstelling, het concept van geïsoleerde puntfouten niet langer reëel is. Zo zijn er systemen bekend waarin puntfouten tot geordende structuren aanleiding geven. Puntfouten kunnen verdwijnen onder vorming van bepaalde afschuifstructuren, maar ook kunnen puntfouten agglomereren in bepaalde defektcluster structuren. Het aantal puntfouten neemt dan niet af. Zij zijn echter wel volledig geïmmobiliseerd. In een aantal systemen kon vastgesteld worden dat de aanwezigheid van defektclusters het overige kristalrooster zodanig modificeert, dat de beweeglijkheid van een klein aantal vrije puntfouten dramatisch toeneemt. Hier

zijn, door orde aangebracht in de wanorde, eigenschappen op maat te maken.

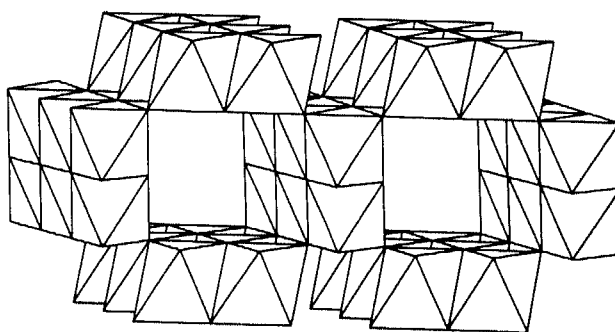
Het verschijnsel van de snelle ionengeleiding werd in de jaren zeventig alom aanvaard en vanwege een aantal belangrijke technologische toepassingen werden vele nieuwe zogenaamde vaste-stof elektrolyten gesynthetiseerd. Vaak echter met het doel de hoogste ionengeleiding te "synthetiseren" en dit alles in feite gefinitieerd door de in 1967 ontdekte goedkope vaste-stof elektrolyt $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, β -alumina, opgebouwd uit natriumoxide en aluminiumoxide. Dit materiaal heeft geleid tot de ontwikkeling van de bekende natrium-zwavel (Na-S) herlaadbare batterij. Voor grootschalige toepassing is deze batterij echter nog niet beschikbaar, waarmee ik wil illustreren dat het beschikken over een goede vaste-stof elektrolyt, in de zin van een voor een bepaalde toepassing geschikt geleidingsvermogen, nog niet betekent dat de technologische problemen om te komen tot een in dit geval nieuw batterijsysteem eenvoudig op te lossen zijn. Al gauw kwamen nieuwe materialen beschikbaar, die men in de race naar het beste materiaal namen meegaf als nasicon en lisicon, afgeleid van Na-superionic conductor en Li-superionic conductor. Ik acht de introductie van dit soort namen onjuist, want inmiddels kennen we vele "lisicons" en vele "nasicons" met allen dat goede geleidingsvermogen voor ionen. De kalibratie op hun chemische samenstelling raak je echter snel kwijt.

Eerder nam ik U mee op een korte excursie naar het materialenveld. Bij een indeling naar functie heb ik U materialen voor elektronische toepassing en voor de energietechnologie genoemd. De aan die functies gekoppelde en hier expliciet vermelde toepassingen hebben mijn grote belangstelling. Ik ben ervan overtuigd dat de opgebouwde inzichten in wat zich heeft ontwikkeld tot de sub-discipline Vaste-Stof Ionika kunnen bijdragen tot de ontwikkeling van technisch hoogwaardige materialen. Tevens kunnen we gebruik maken van een groot deel van de huidige halfgeleidertechnologie.

welke eveneens berust op geraffineerde toepassing van de opgebouwde inzichten in de defektchemie. We hoeven ons daarbij niet te beperken tot de kristallijne vaste fase. Ook volmaakte wanorde in de vaste stof - de amorfe materialen - kan leiden tot meer optimale eigenschappen.

Het is wel van belang dat we met het oog op de toepassing ons bewust blijven van de compatibiliteit met andere fasen. Het interface is van groot belang. Het feit dat slechts enkele materialen de gehele weg tot een toepassing kunnen afleggen heeft alles te maken met een goede wisselwerking tussen de twee fasen die zich aan weerskanten van het interface bevinden.

Het is eveneens van groot belang om voor toepassingsmogelijkheden in andere subdisciplines open te staan. Het β -alumina, dat ontwikkeld werd voor de natrium-zwavel batterij, wordt thans onderzocht op zijn toepasbaarheid als vaste-stof membraan in een nieuw Japans proces voor de aluminium-elektrolyse. Van bepaalde titanaten met de hollandiet structuur zijn vaste-stof elektrolyt eigenschappen bestudeerd. De structuur is weergegeven in figuur 3,



Figuur 3. De hollandiet structuur.
(ontleend aan de dissertatie van Dr. L.G.J. de Haart⁹)

en toont met zijn tunnels een mogelijk diffusiepad voor ionen. Deze tunnels zijn echter ook zeer geschikt om er grote ionen in op te sluiten. Te denken valt dan aan de opslag van radioactief afval (^{137}Cs), zodat het vervolgens veilig door geologische barrières van de biosfeer gescheiden kan worden.

Geachte toehoorders, enige jaren geleden is in de Vakgroep Anorganische en Fysische Chemie, Sektie Toegepaste Anorganische Chemie, een projekt Technologie van Dunne Lagen opgezet. Voor de produktie van dunne oppervlaktelagen zijn fysische en chemische depositietechnieken opgebouwd. Bij de fysische depositiemethoden, zoals opdampen en verstuiven, worden de atomen waaruit de oppervlaktelaag zal worden opgebouwd in een afzonderlijke bron geactiveerd en vervolgens op een substraat gedeponeed. Bij de chemische depositietechnieken zoals Chemical Vapour Deposition - de Chemische Vorming uit Damp - wordt het materiaal waaruit de laag zal worden opgebouwd aangeboden in de vorm van een gasvormige verbinding, welke op het substraat ontleedt. Dit ontleden kan bevorderd worden door middel van een plasma, of door het oppervlak met licht te bestralen. Met de synthese van zeer dunne lagen - het bedrijven van anorganische chemie in twee dimensies - kunnen bijzondere eigenschappen aan materialen meegegeven worden, terwijl een doelmatig gebruik van grondstoffen gewaarborgd is. Zo kunnen oppervlakken van vele materialen voorzien worden van slijtvaste- en korrosie-vaste lagen, maar ook kunnen foto-elektrisch actieve lagen en laminaten met bijzondere functies, vaak zelfs in één procesgang, gesynthetiseerd worden. Deze technologie in twee dimensies biedt de mogelijkheid juist een extra dimensie toe te voegen aan het materialenonderzoek voor onder andere de door mij eerder genoemde toepassingen.

In een aantal onderzoeksgroepen binnen de Tussenafdeling der Metaalkunde is engineering in en aan oppervlakken van materialen een hoofd-aandachtsgebied. De eerste kruisbestuivingen zijn in

in voorbereiding en zullen naar ik hoop in de nabije toekomst uit kunnen groeien tot gezamenlijke thema's van onderzoek.

Geachte toehoorders, het belang van nieuwe materialen is groot. De overheid streeft naar een samenhangend beleid ter zake en kan de ontwikkeling van zo'n beleid enten op een aantal recent verschenen achtergrondstudies en nota's. Hierin wordt als algemeen thema voor alle materialen de studie van de effecten van defekten van essentieel belang geacht. Een aantal door het Ministerie van Economische Zaken gesubsidieerde Innovatiegerichte Onderzoekprogramma's (IOP's) richt zich op de ontwikkeling van nieuwe materialen en binnenkort gaat een IOP-Technisch Keramiek van start. In het technologiebeleid van een aantal landen wordt aan nieuwe materialen, wel eens aangeduid met 'het analoge antwoord in een digitaal tijdperk', een welhaast even belangrijke plaats toegekend als aan mikro-elektronika en biotechnologie. Dit belooft slechts goeds voor de toekomst.

Zeer gewaardeerde toehoorders,

Aan het einde van mijn rede betuig ik mijn eerbiedige dank aan Hare Majesteit de Koningin voor mijn benoeming aan deze Hogeschool.

Mijne heren leden van het College van Bestuur. mijne heren leden van het College van Dekanen, mijne heren leden van het Bestuur van de Afdeling der Scheikundige Technologie,

U ben ik zeer erkentelijk voor het vertrouwen, dat U, door mij voor de vervulling van dit ambt voor te dragen, in mij stelt. Ik hoop Uw vertrouwen waardig te zijn. Deze dank geldt ook allen die in commissies hebben bijgedragen aan de totstandkoming van mijn benoeming.

Waarde kollega's van de Afdeling der Scheikundige Technologie,

Nog voor mijn benoeming Koninklijk bekrachtigd werd, heb ik op verzoek van de Afdeling de kolleges Algemene en Anorganische Chemie voor de eerstejaars studenten verzorgd. U gaf mij in die periode niet de indruk gast te zijn. De kollegiale wijze waarop U, hooggeleerde van Reijen en hooggeleerde Schenck, mij regelmatig informeerde over de vorderingen rond de voordracht, bleek een prelude op de hartelijke kollegialiteit waarmee U allen mij in Uw midden hebt opgenomen. Ik dank U daarvoor ten zeerste en zie uit naar een prettige en stimulerende samenwerking.

Geachte leden van de Vakgroep Anorganische en Fysische Chemie,

Enige tijd geleden ontdekte ik een verjaardagslijst van de Vakgroep gedateerd op 13 juni 1984 met daarop mijn naam. Ik heb daaruit begrepen, dat U mij al veel eerder in Uw midden had opgenomen dan ik had mogen verwachten. Dit heeft mij aangenaam getroffen en ik ben U daarvoor zeer erkentelijk.

De overgang van universiteit naar hogeschool heb ik tot nu toe niet als een grote diskontinuiteit ervaren. Nog maar kort geleden wisselde ik met Utrechtse kollega's van gedachten over de bezuinigingen, de voorkeur van jonge promovendabele scheikundigen voor de industrie, de herstructurering van het wetenschappelijk corps, zoals uitgewerkt in de Kernnota Beleidsvoornemens voor het Universitair Wetenschappelijk Personeel (BUWP). Deze problemen heb ik niet in Utrecht achter kunnen laten. Zo las ik bijvoorbeeld in één van de eerste Delta's, die ik onder ogen kreeg, dat ook aan de TH "het gevecht om de UHD plaatsen kan beginnen". Ik deel de verwachting dat de invoering van de BUWP, een vanuit chemisch oogpunt overigens ongelukkige combinatie van elementen, velen van U niet onberoerd zal laten. Ik spreek echter de hoop uit dat we ondanks bezuinigingsoperaties geïnspireerd zullen blijven door het besef dat onze uitdagende taken enkel in onderwijs en onderzoek liggen.

Met uitzicht op de opvolging van professor Van Reijen kunnen we op korte termijn weer op volle sterkte aan deze taken bijdragen.

Dames en Heren, naar goed gebruik, maar ook met bijzonder genoegen richt ik mij tot hen die op mijn wetenschappelijke vorming grote invloed hebben gehad.

Waarde van Santen, hooggeachte leermeester,

U heeft in de oude Bisschopsstad het fundament gelegd voor onderzoek in de vaste-stof chemie. In dit onderzoek kon de op het Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips ontwikkelde defektchemie een belangrijke plaats innemen. Ik kijk nog steeds met dankbaarheid en genoegen terug op mijn afstuderen en een promotieonderzoek binnen het loodhalogenide-project. Het onderzoek in dit project is naar mijn mening voor vele studenten en promovendi een prima voedingsbodem geweest voor de ontwikkeling van een diepgaand inzicht in de effecten van defekten in de vaste stof. Tot op heden mag ik daar nog de vruchten van plukken.

Waarde Blasse, beste George,

In september 1970 nam je het roer over van professor van Santen. Je dwong respect af door je in korte tijd in te werken in het lopende onderzoek en tegelijkertijd een luminescentiegroep van naam op te bouwen. Ik heb de wetenschappelijke vrijheid die je mij in al die jaren gaf zeer gewaardeerd en van je kritische adviezen ten aanzien van het onderzoek heb ik veel geleerd en dankbaar gebruik gemaakt. Ik weet dat je één project binnen je Vakgroep een te smalle basis vindt. Niettemin was je één der eersten om mij op deze Delftse vakature te wijzen. Ik spreek de hoop uit dat op korte termijn de bemensing van het nieuwe project toegepaste elektrochemie gerealiseerd zal kunnen worden. Tevens hoop ik je nog regelmatig te ontmoeten op één der vele kruispunten in chemisch Nederland.

Geachte leden van de Vakgroep Natuurkunde en Scheikunde van de Vaste Stof,

Zo'n zeventien jaar ben ik, afgezien van een jaartje Stanford, werkzaam geweest bij de Vakgroep "Vaste Stof". Het chemische en fysische onderzoekspotentieel zoals bij U gebundeld in één Vakgroep heeft vaak op de raakvlakken tot bijzondere resultaten en inzichten kunnen leiden. Deze extra dimensie is uniek en is voor mij regelmatig een bron van inspiratie geweest. In Uw midden heb ik veel geleerd en dit bleef, dank zij goede vrienden, niet slechts tot het vak beperkt. Ik kijk terug op een belangrijke periode in mijn leven, een periode zonder welke ik thans niet vanaf deze plaats dankbaar het woord tot U heb mogen richten.

Dames en Heren Studenten,

Het is gebruikelijk een intreerede af te sluiten door het woord tot U te richten. U hebt in mijn rede kunnen beluisteren welke onderzoekthema's meer aandacht in het onderwijs zullen krijgen. Daardoor heb ik in feite al regelmatig het woord tot U gericht.

U zult zich gezien de bezuinigingen weleens afvragen wat onderwijs dit land nog waard is. Komt de kwaliteit niet in het gedrang? Uw groeiend aantal doet mij beseffen, dat U zich realiseert, dat de waardering voor onderwijs niet is afgenomen. Dit is voor mij een stimulans mij voortdurend en met al mijn mogelijkheden in te zetten voor Uw onderwijs en onderzoek. Komt het voor, dat U mij niet kunt bijhouden bij mijn pogingen om mijn kennis en ervaring aan U over te dragen, schroom dan niet om vragen te stellen. Mijn deur staat voor U altijd open.

Zeer gewaardeerde toehoorders,

Ik dank U ten zeerste voor Uw komst en Uw aandacht.

Ik heb gezegd.

Literatuur

1. Uit: Alchemie. De steen der wijzen. A. Coudert. Ankh-Hermes Deventer 1984.
2. C.G. van Kralingen: Antitumor platinum compounds; synthesis, structure and biological activity. Proefschrift TH-Delft 1979.
3. Chem. Eng. News. 17 september 1984, pag. 29.
4. M. Faraday: Experimental Researches in Electricity. Volume 1. Taylor and Francis. London. 1839. Artikel 1340, pag. 426.
5. C.E. Derrington, M.O. Keeffe; Nature (London), Phys. Sci: 246, 44 (1973).
6. C. Tubandt, E. Lorentz; Z. Phys. Chemie. Leipzig 87, 513 (1914).
7. Zie C. Wagner; Point defects and their interaction. In Annual Rev. Mater. Sci. 7, 1 (1977).
8. F.A. Kröger, H.J. Vink; in "Solid State Physics" (eds. F. Seitz and D. Turnbull). Academic Press. New York. Vol. 3, blz. 307 (1956).
9. L.G.J. de Haart; Oxidic anode materials for the photoassisted electrolysis of water by solar radiation. Dissertatie RU-Utrecht 1985.