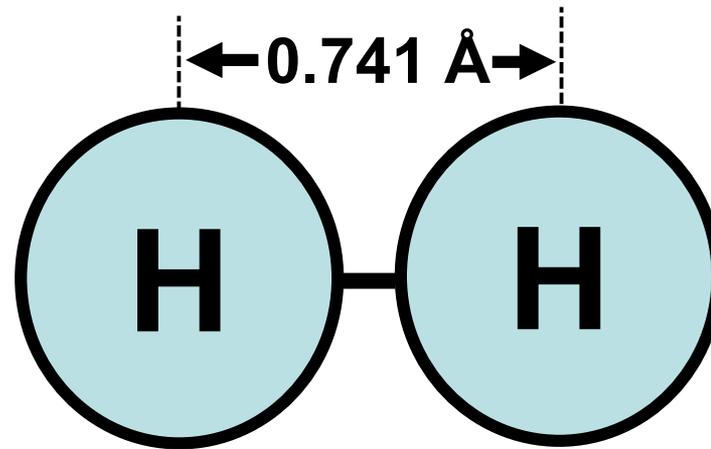


# Wasserstoff

Wasserstoff ist das häufigste Element im Universum.

Auf der Erde kommt es als  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_n\text{H}_m$  vor.

Andere Planeten enthalten grosse Mengen elementaren  $\text{H}_2$ .



**Schmp.: 13.7 K, Sdp.: 20.1 K**

## Literatur

Catherine E. Housecroft & Edwin C. Constable

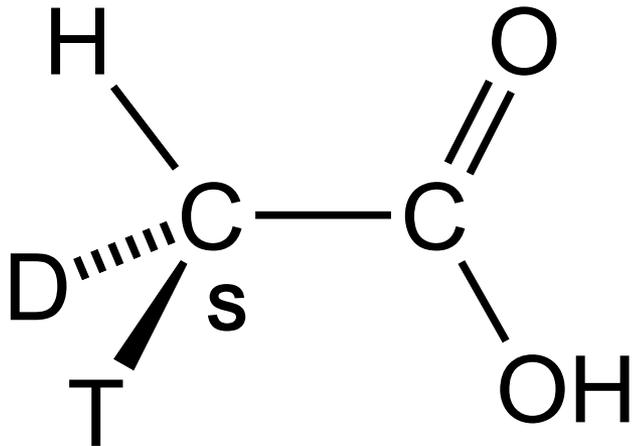
**Chemistry** 4<sup>th</sup> edition, 2010

Kapitel 21.1 – 21.2, Seiten 691 – 700.

# Wasserstoff

## Drei Isotope:

Protium,  $^1\text{H}$  (99,985%), Deuterium,  $^2\text{H}$  (D) (0.0156%), Tritium,  $^3\text{H}$  (T) (radioaktiv)



Chirale Essigsäure

### Isotopen Effekte:

Bindungen zu D haben eine niedrige Nullpunktsschwingungsenergie; werden langsamer gebrochen

Siedepunkt  $\text{H}_2\text{O}$ : 373,16 K

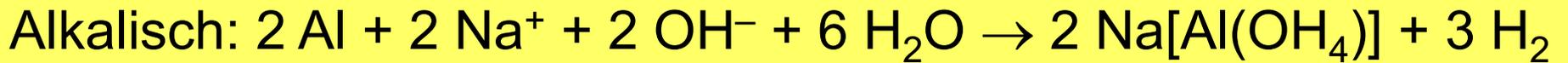
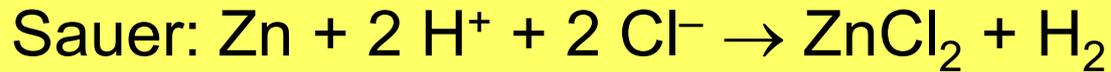
Siedepunkt  $\text{D}_2\text{O}$ : 374.58 K

Cornforth, *Nature* **1969**, 221, 1212;

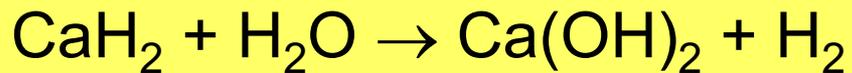
Arigoni, *Nature* **1969**, 221, 1213.

# Chemische Synthese von Wasserstoff

## Reduktion von Protonen:



## Protonierung von Hydriden:



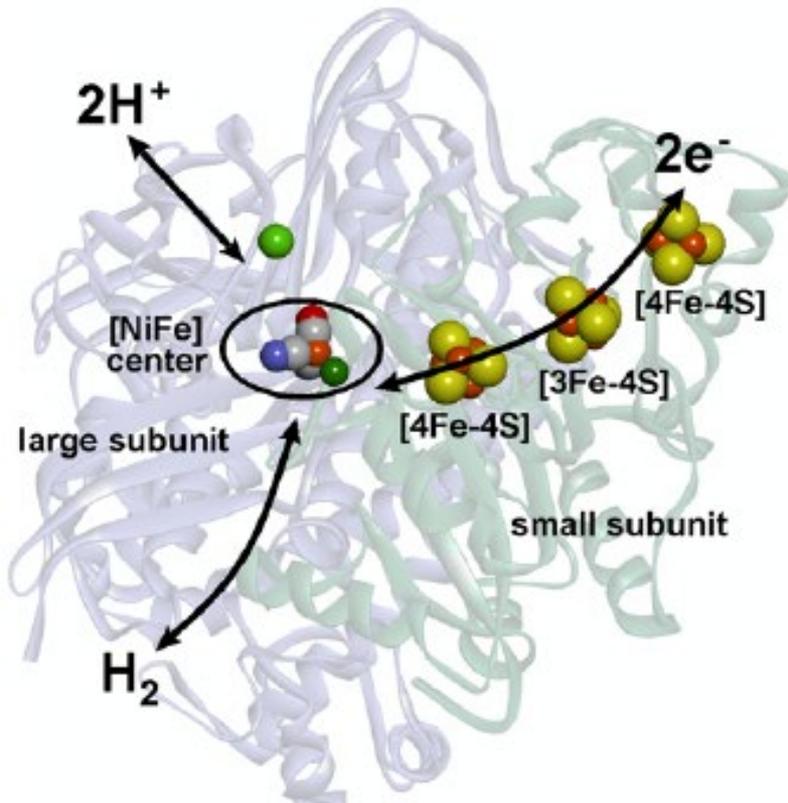
# Synthese in der Natur: Metalloenzyme

## Bioanorganische Chemie:

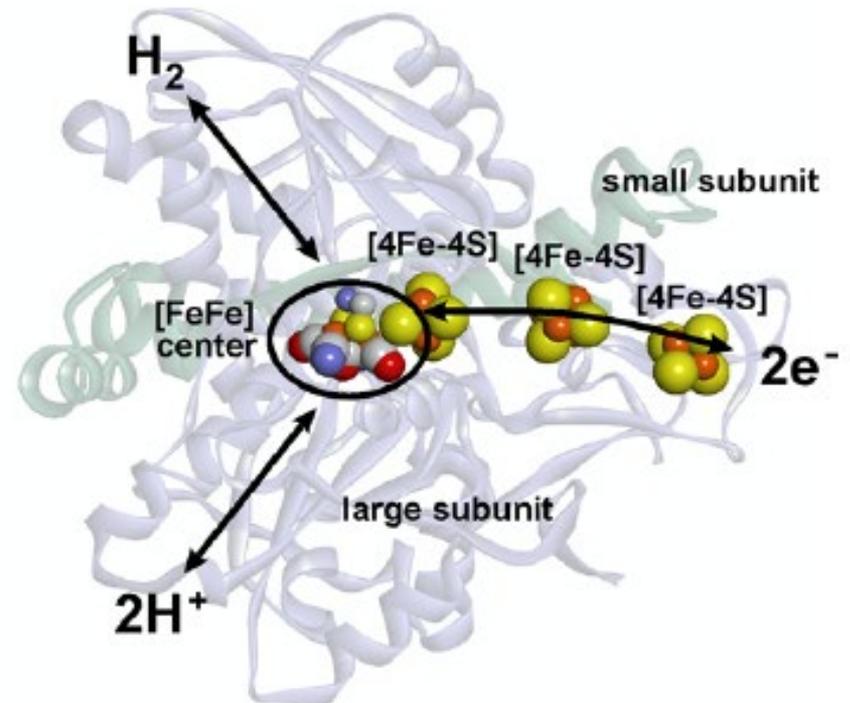
Reinigung und Isolierung von Metalloenzymen,  
Aufklärung der Funktionsweise,

«Nachbau» der katalytisch aktiven Zentren (Modelkomplexe)

[NiFe] Hydrogenase



[FeFe] Hydrogenase



stabilisierende Protein  
Matrix

Elektronenreservoir

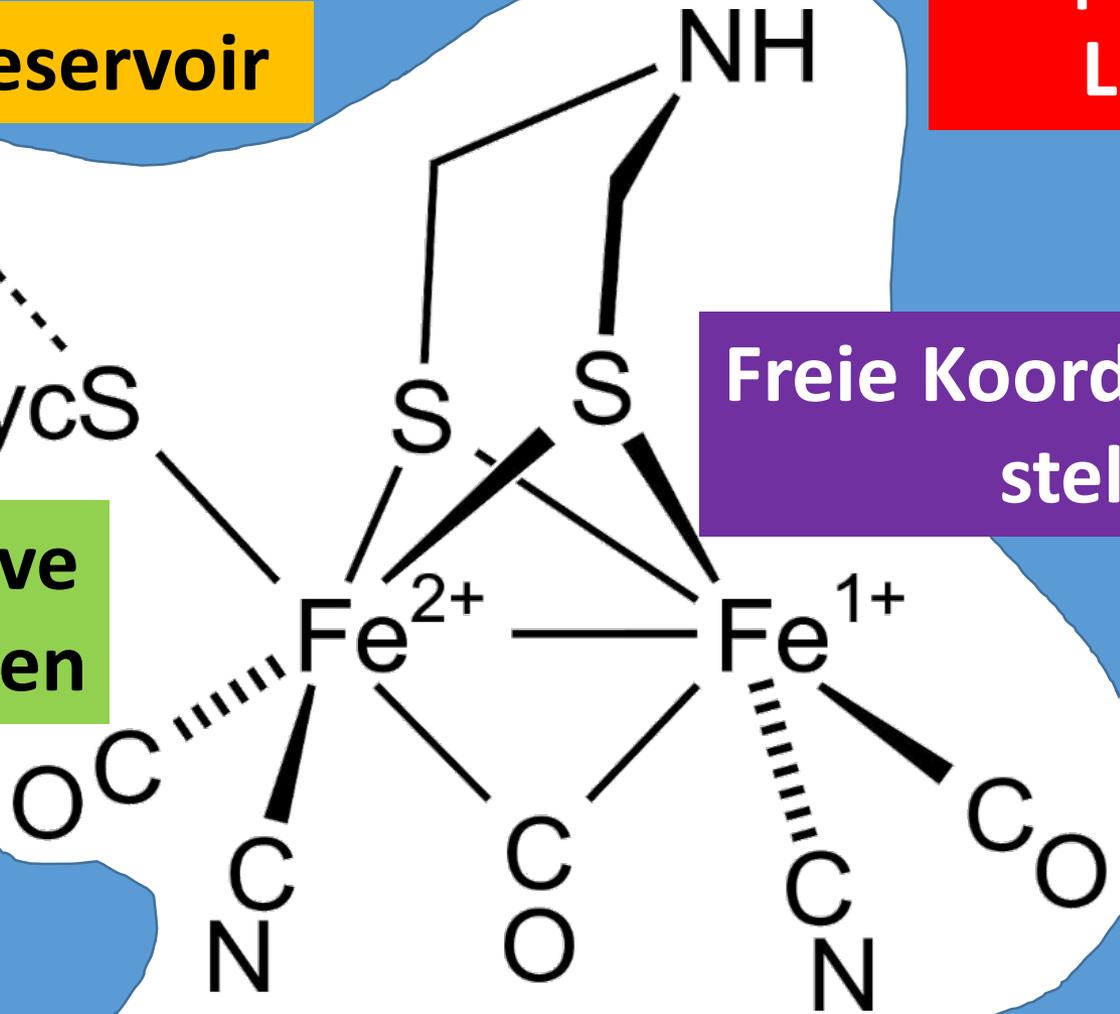
Kooperierender  
Ligand



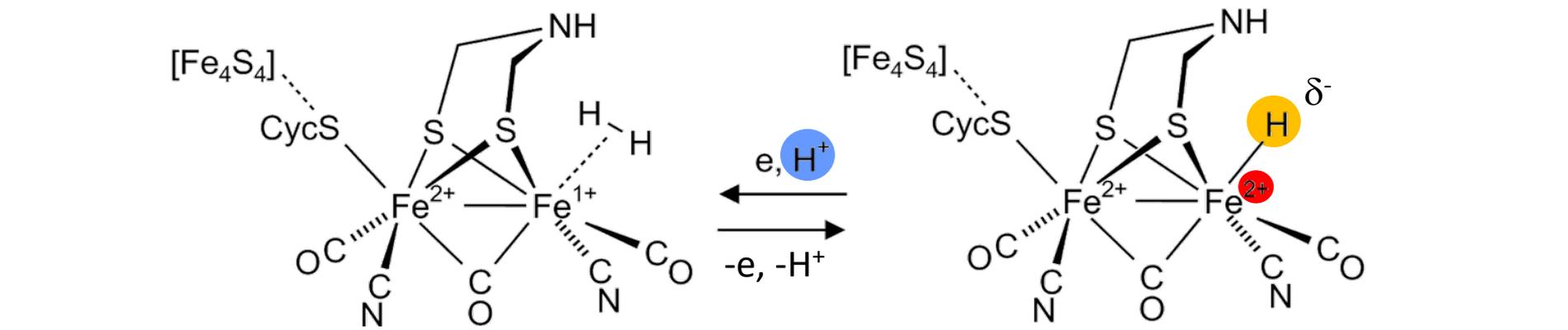
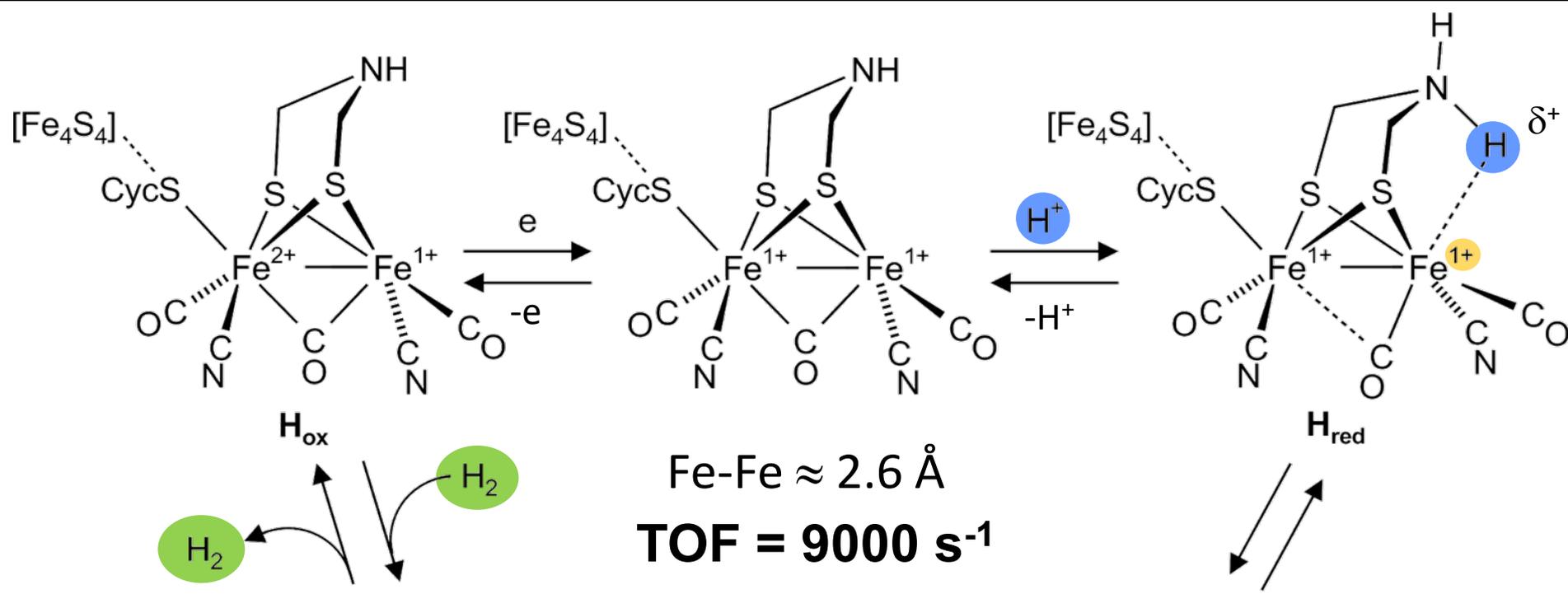
CysS

Freie Koordinations-  
stelle

Redox-aktive  
Metalzentren



# Funktionsweise von [Fe,Fe] Hydrogenase



TOF = turn over frequency = Reaktionsgeschwindigkeit

Z.-P. Liu, P. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5179. Lubitz et al., *Chem. Rev.* **2014**, 114, 4081.

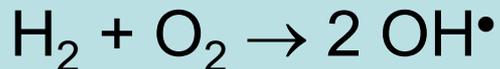
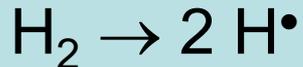
Du Bois et al., *Science* **2011**, 333, 863.

# Knallgas-Reaktion

Erzeugung von  $H_2$  durch photolytische Spaltung von  $H_2O$  und die Speicherung von  $H_2$  sind die herausfordernden Forschungsgebiete zur Erschliessung neuer Energiequellen.

Reaktion von  $H_2$  mit  $O_2$  (Knallgas) ist eine exotherme radikalische Kettenreaktion:

Kettenstart



Kettenverzweigung



Kettenwachstum



$$\Delta H_d (H_2) = 436 \text{ kJ/mol}$$

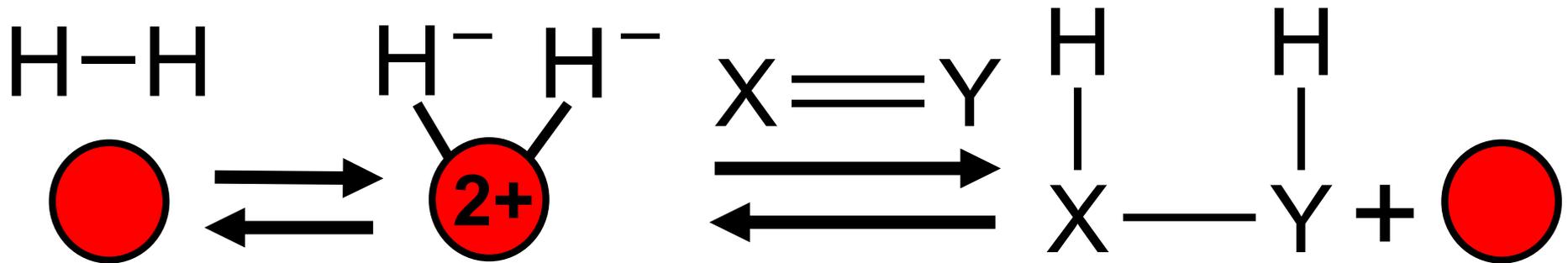
**$H^\bullet$  Radikale sind energiereiche Teilchen (“hot”)**

# Herausforderungen

Kontrollierte Reaktionen von Wasserstoff - nicht ganz einfach:

- hohe Dissoziationsenergie
- Grosser HOMO-LUMO Abstand
- H-H Bindung kurz und wenig polarisierbar

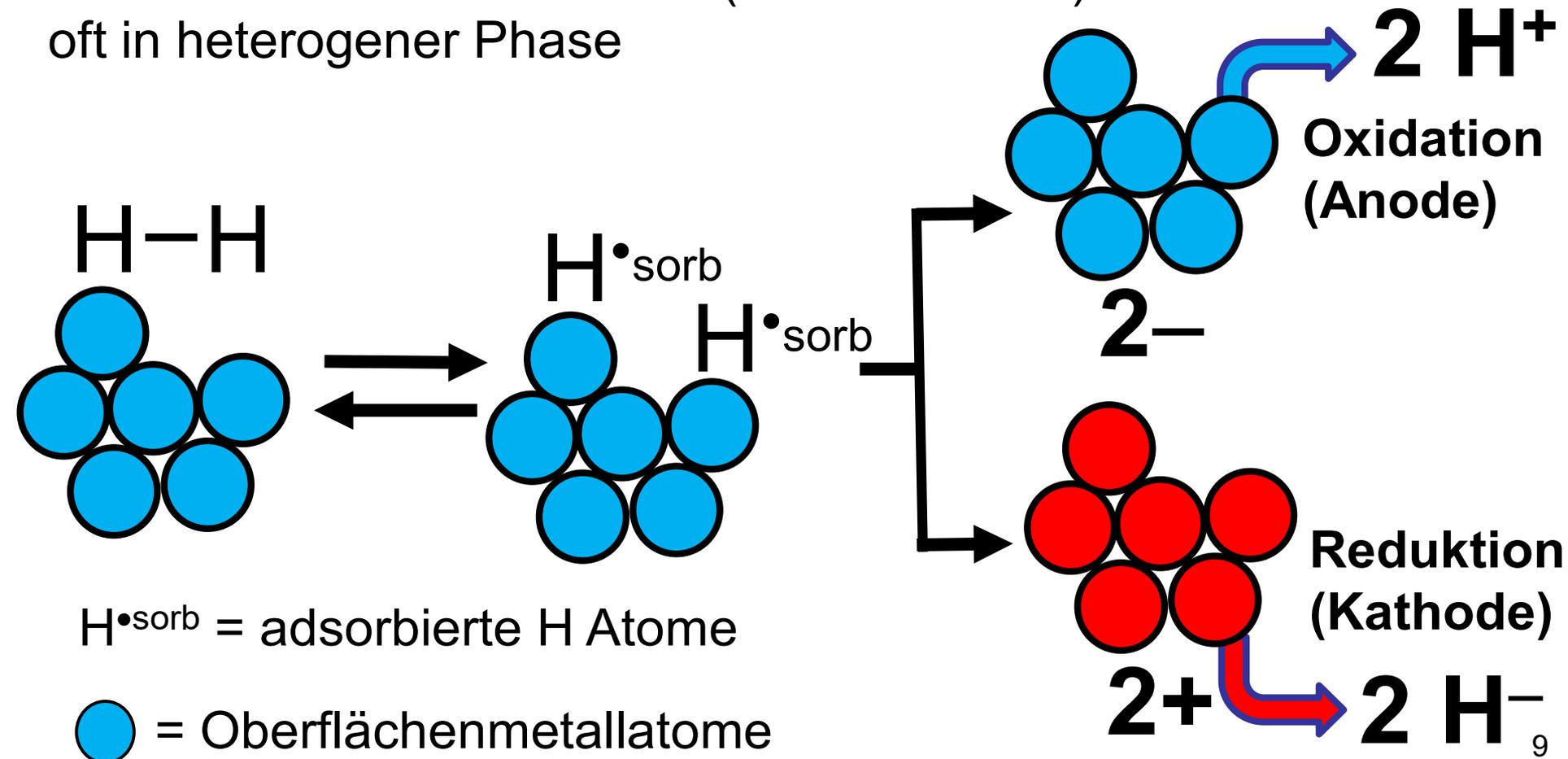
Zwei-Elektronenprozesse; vermittelt durch Reaktionszentren  
Oft in homogener Phase



# Herausforderungen

Kontrollierte Reaktionen von Wasserstoff - nicht ganz einfach:

Ein-Elektronenprozesse  
vermittelt durch Oberflächen (Elektrochemie)  
oft in heterogener Phase

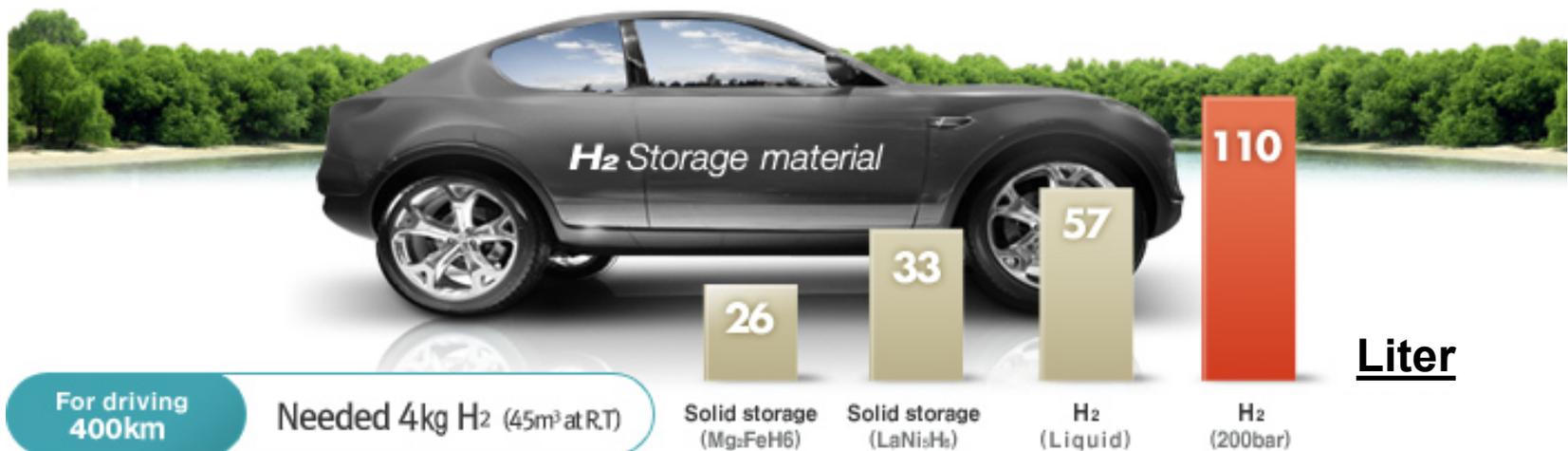


# Herausforderungen

- **Leichtes, kompaktes, haltbares, und bezahlbares Brennstoffzellen System.**
- **H<sub>2</sub> Herstellung und Verteilung (Infrastruktur)**
  - H<sub>2</sub> Herstellung:
    - **jetzt** : Reforming von Erdgas
    - **Zukunft**: Wasserspaltung mit Energiequellen ohne Kohlenstoff
      - Elektrolyse mit Solar-, Wind-, Wasser- (Nuklear)strom
      - Direkte H<sub>2</sub> Herstellung mit Sonnenlicht und Halbleitern
      - Biologische und bio-inspirierte Herstellung (Hydrogenasen)
  - Verteilung und Lagerung
    - zentralisiert: Pipelines, Lieferwagen
    - verteilt: Electrolyzer, Photocatalyzer, oder Reformieranlagen an Tankstationen und Häusern
    - <https://www.youtube.com/watch?v=u92O8LSkezY>
    - <https://www.youtube.com/watch?v=J556uXwrjll>

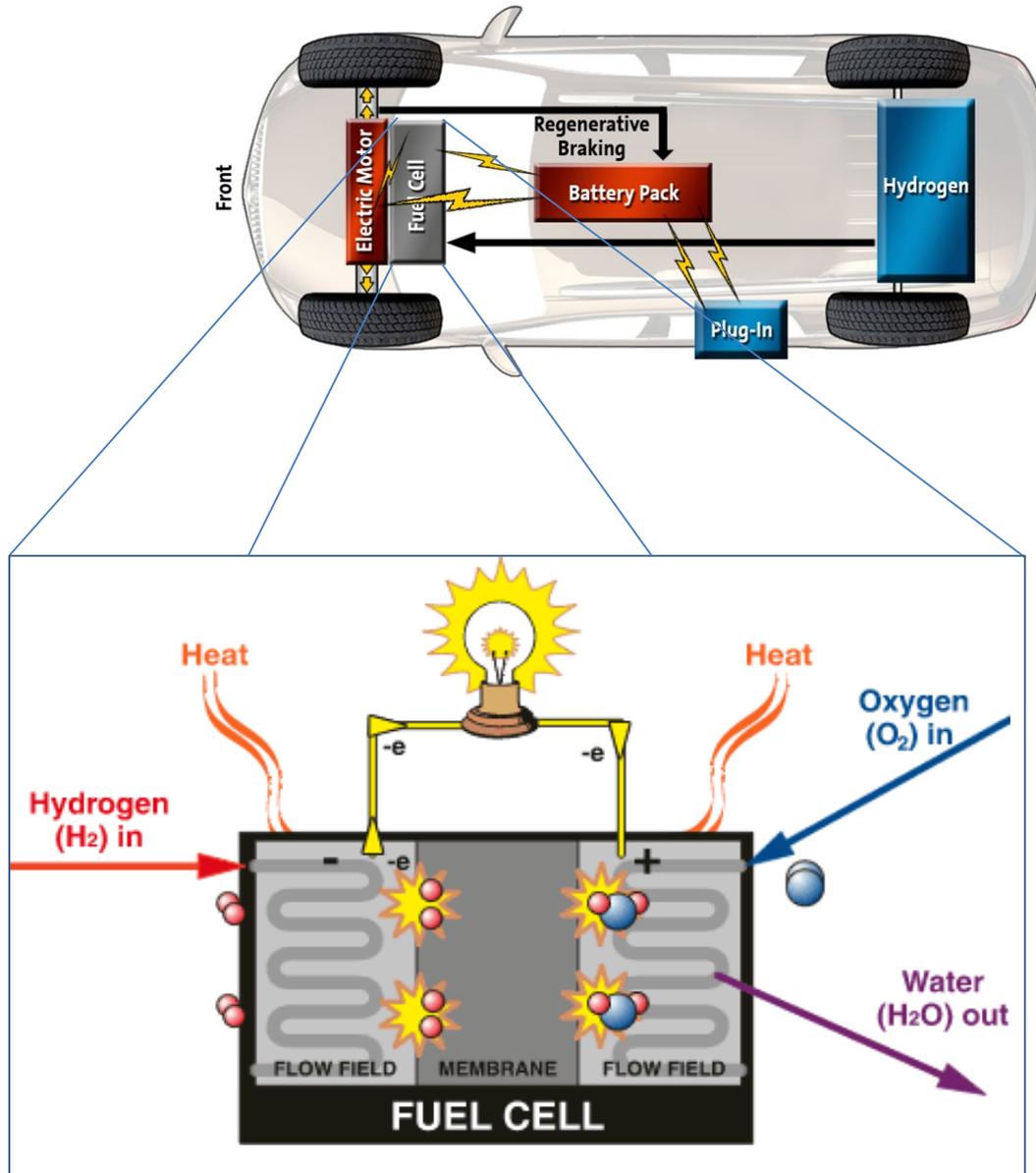
# Wasserstoff als Fahrzeugtreibstoff

- Reichweite 400 km.
- Wasserstoffspeicherung in einem kleinen Volumen (Tank) ist schwierig.

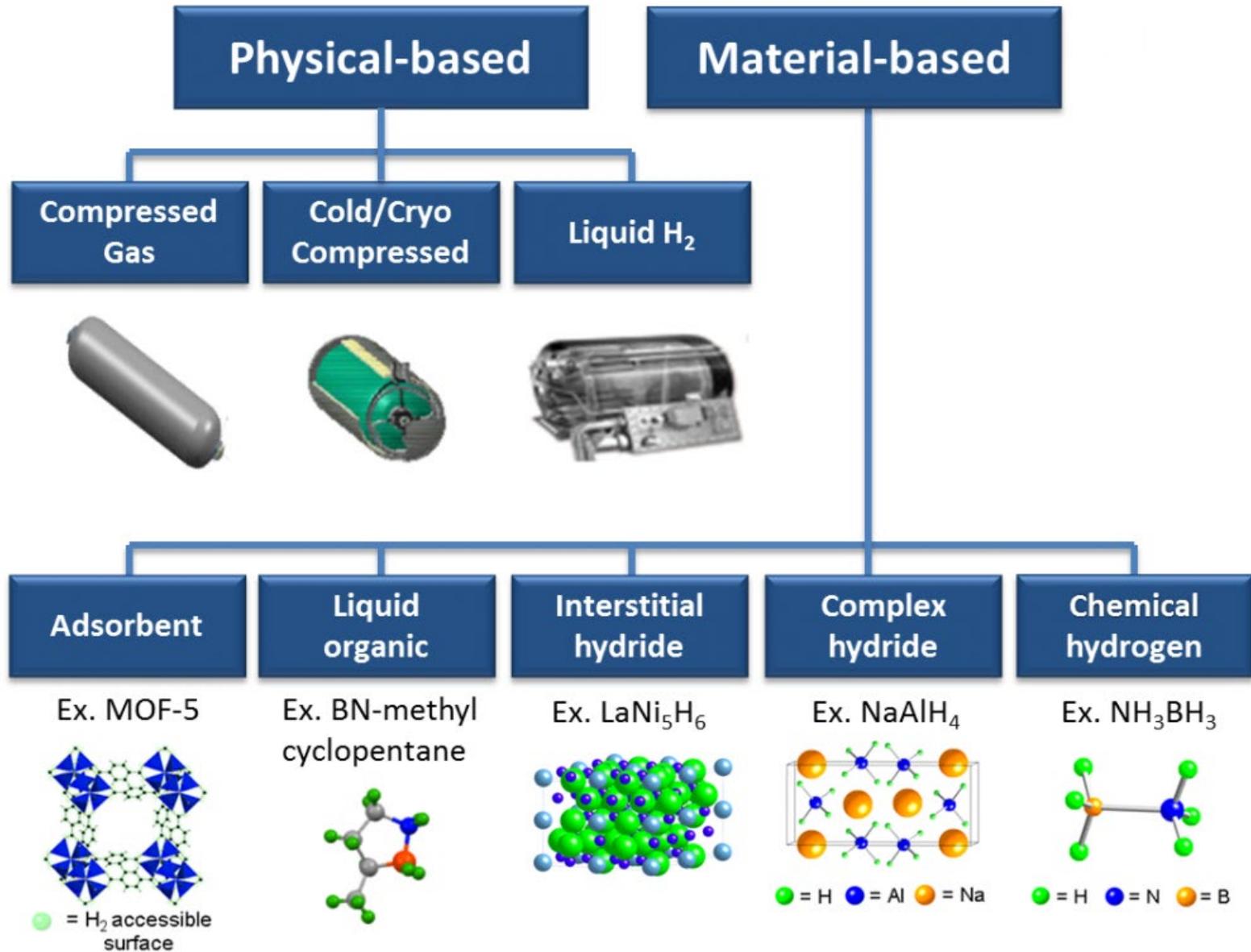


- H<sub>2</sub>-Pipelines brauchen einen 50% grösseren Durchmesser als Erdgasleitungen (bei gleicher Energiedurchflussrate) → Kosten!
- H<sub>2</sub>-Verteilung verdoppelt die Produktionskosten.
- Weiter Bereich der Entflammbarkeit von 4% zu 75%.
- **H<sub>2</sub>-Speicherung muss verbessert werden.**

# Wasserstoff als Stromquelle (Brennstoffzellen)



# Wie wird H<sub>2</sub> gelagert?



# Physikalische Speicherung

- **Komprimierte Lagerung:**

Komprimiertes  $H_2$  ist ein gasförmiger Zustand bei dem  $H_2$  unter Druck (bis zu 700 bar) gelagert wird.  
- Schwer, grosse Tanks und energieaufwendig.

- **Flüssige Lagerung**

kryogener  $H_2$ :  $-253^\circ\text{C}$ , Drücke von 6-350 bar in wärmeisoliertem Tank.

- Hohe Tankkosten, energieaufwendig...
- Verflüssigungskosten entsprechen 30 bis 40% des Energieinhalts.

- **Hybrid Technologien**

komprimierter  $H_2$  bei kryogenen Temperaturen.  
Konzept in Entwicklung.

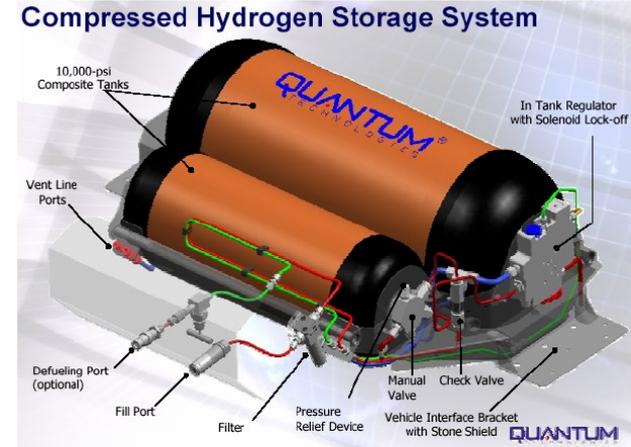


Figure 11: Compressed gas hydrogen storage system<sup>42</sup>

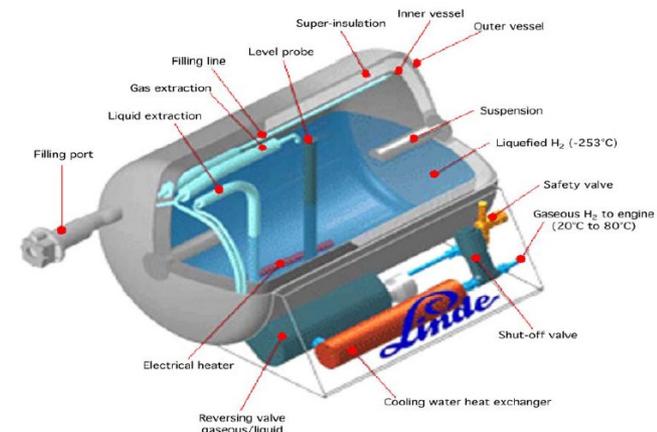
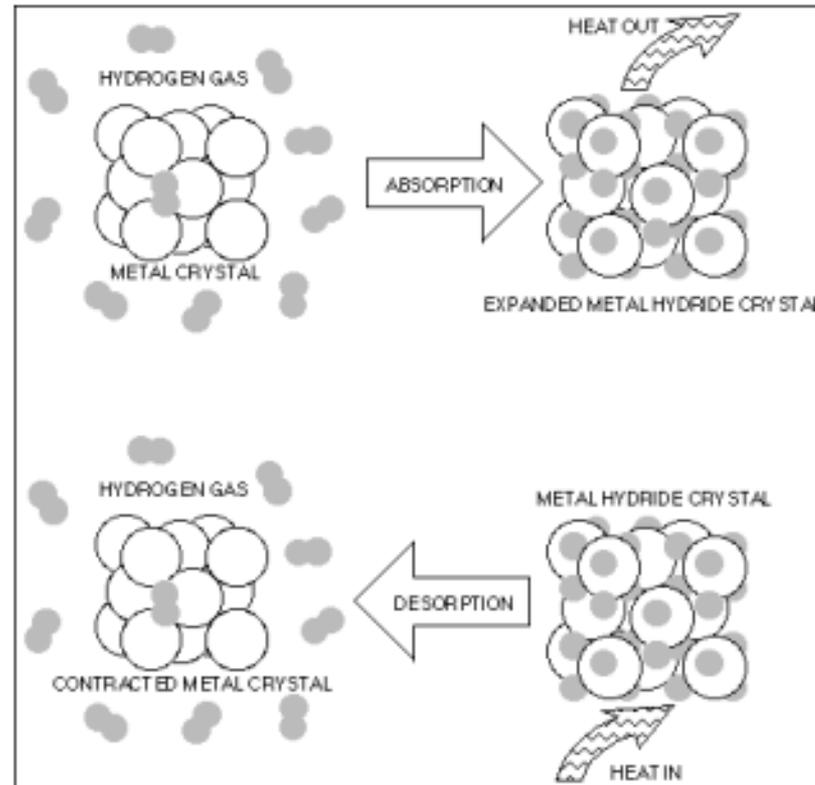


Figure 13: Liquid hydrogen storage system<sup>44</sup>

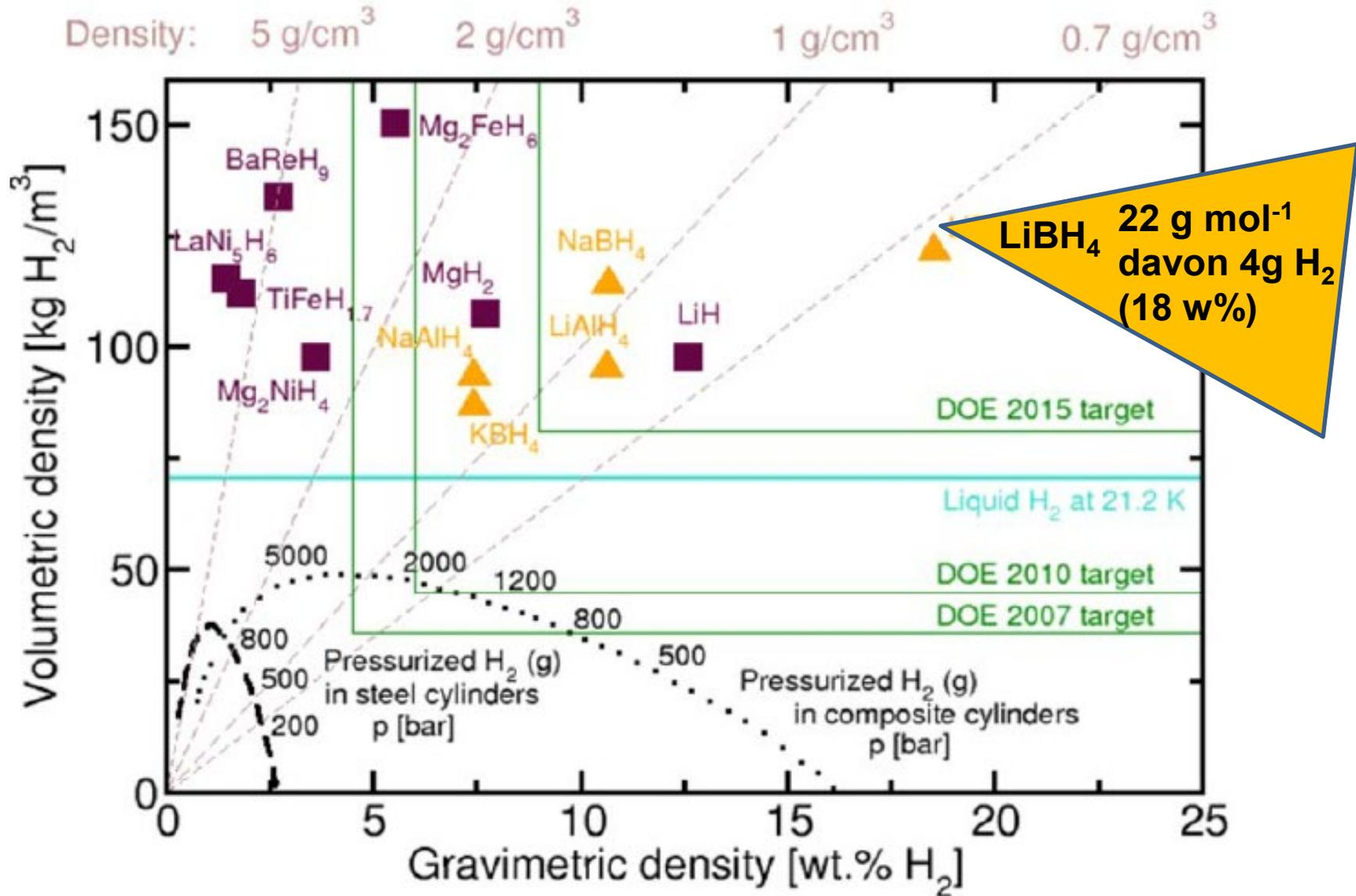
# H<sub>2</sub> Speicherung in Materialien: Metalhydride

- Die meisten Metalle binden stark H<sub>2</sub>.
- Hohe Temperaturen (120 °C – 200 °C) werden zur Freisetzung von H<sub>2</sub> benötigt.
- Diese Energiekosten können durch Mischhydride vermieden werden, die einen starken und schwachen Hydridakzeptor besitzen: [LiNH<sub>2</sub>](#), [LiBH<sub>4</sub>](#) und [NaBH<sub>4</sub>](#)



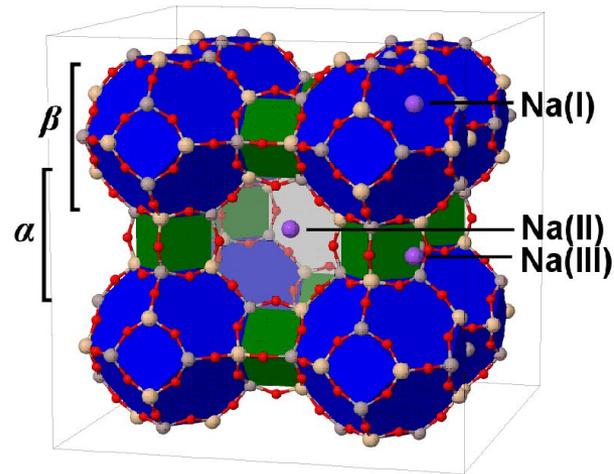
L. Regli *et. al.* *J. Alloys Comp.* 2005, 404-406, 637

# H<sub>2</sub> Speicherung in Materialien: Metalhydride



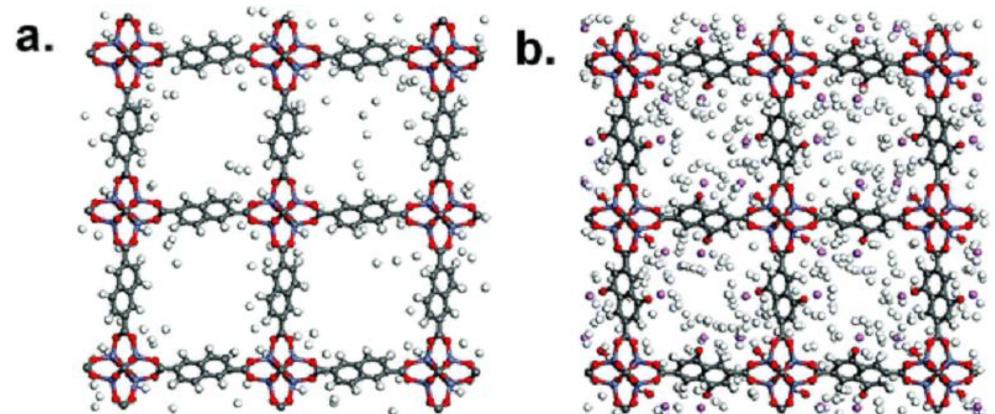
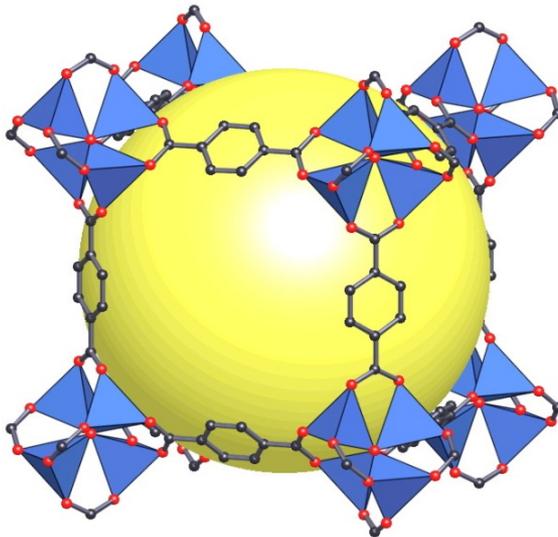
# H<sub>2</sub> Speicherung in Materialien: Sorbentien

- Zeolites



L. Regli *et. al.* *J. Alloys Comp.* 2005, 404-406, 637

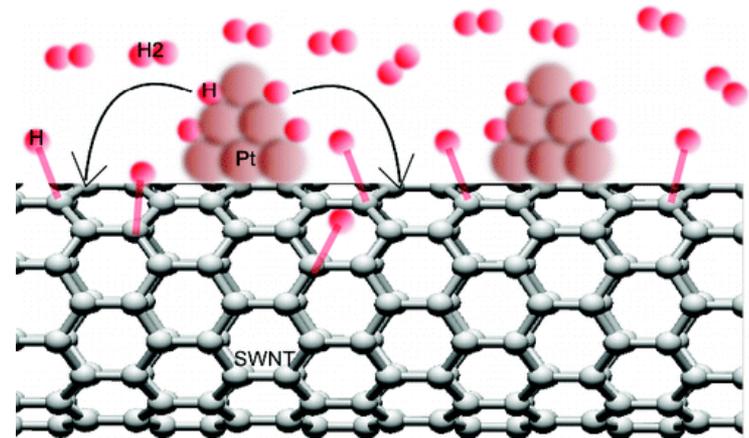
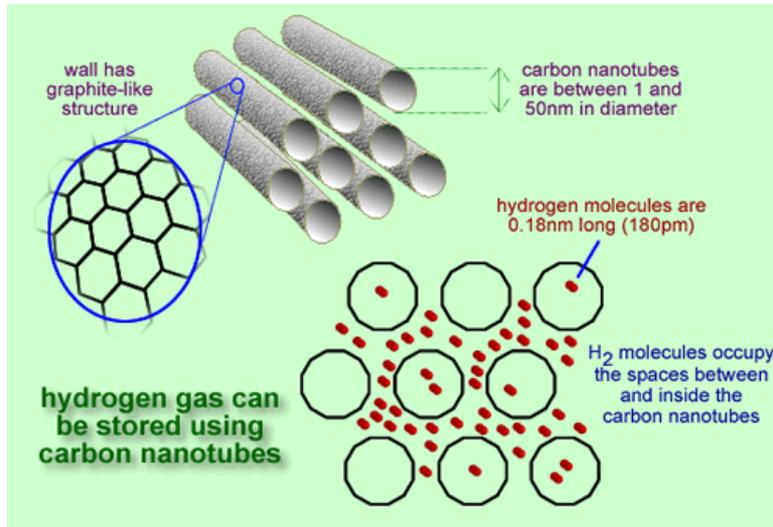
- MOFs



IRMOF-8 Käfig mit adsorbiertem H<sub>2</sub> bei 77 K und 1 bar: (a) unmodifizierter IRMOF-8 and (b) Li-Alkoxid modifizierter IRMOF-8

# H<sub>2</sub> Speicherung in Materialien: Sorbentien

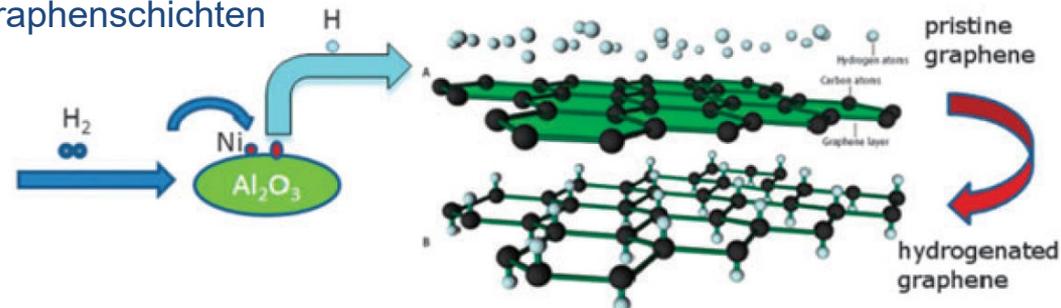
- Kohlenstoff
  - Single Walls Kohlenstoffnanoröhren



R. Brownick, S. Rajasekaran, D. Friebe, C. Beasley, L. Jiao, H. Ogasawara, H. Dai, B. Clemens, A. Nilsson, J. Am. Soc. Chem, 2011

[http://www.greener-industry.org.uk/pages/greener\\_cars/5\\_greener\\_cars\\_PM2.htm](http://www.greener-industry.org.uk/pages/greener_cars/5_greener_cars_PM2.htm)

- Hydrogenierte Graphenschichten



L. Zheng, Z. Li, S. Bourdo, F. Watanabe, C. C. Ryerson, A. S. Biris, Commun. Chem, 2011

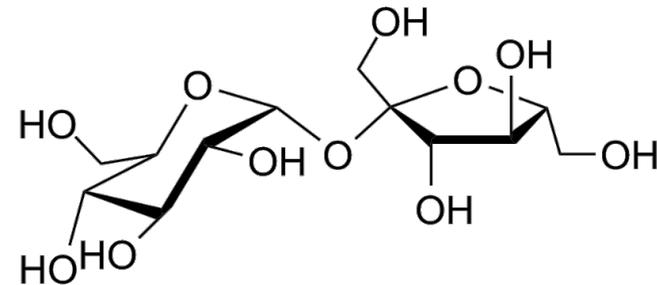
# H<sub>2</sub> Speicherung: “Chemischer Wasserstoff”

**Kovalent gebundener H<sub>2</sub>** in flüssiger oder fester Form. H<sub>2</sub> Freisetzung von chemischen Speichern ist meist endotherm und benötigt Hitze und einen Katalysator.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$


## •Zucker (nachwachsend)

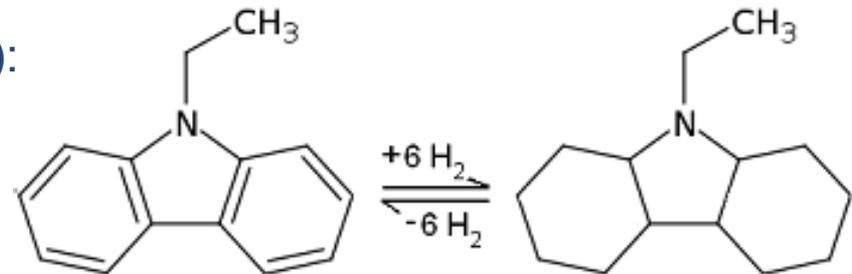
- 14.8 wt%
- Benötigt einen “Bioreformer” (Enzyme-Cocktail)



## •Kohlenwasserstoffe und Alkohole

## •Flüssige organische H<sub>2</sub>-Quellen (LOFs):

- Zykloalkane (7.1 wt%)
- N-Heterozyklen (5.8 wt%)
- Ameisensäure (4.3 wt%)



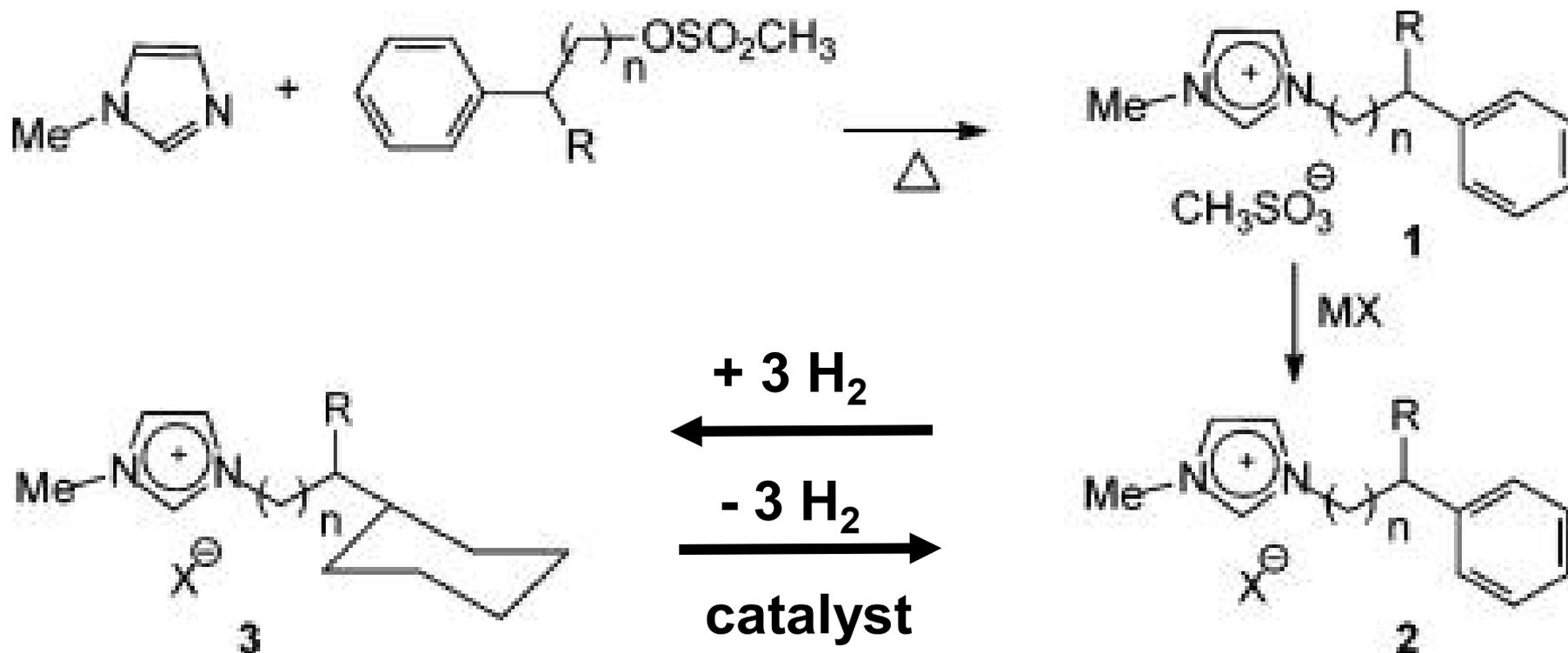
Metall-katalysierte Dehydrogenierung/Hydrogenierung

Reaktion	$\Delta H_R$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> (wt%)	$\Delta E_F$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> OH → H <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub>	89.1	6.2	-152.9
H <sub>2</sub> CO → CO + H <sub>2</sub>	5.5	6.6	-236.6
H <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub> O → HCOOH + H <sub>2</sub>	-20.9	4.2	-262.9
HCOOH → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	-14.9	4.3	-256.9
CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + 3 H <sub>2</sub>	53.3	12.0	-672.7
2 CH <sub>3</sub> OH → HCO(OCH <sub>3</sub> ) + 2 H <sub>2</sub>	54.3	6.2	-429.5
CH <sub>3</sub> OH + NH <sub>3</sub> → HCO(NH <sub>2</sub> ) + 2 H <sub>2</sub>	64.9	8.1	-419.1
CH <sub>3</sub> OH + NH <sub>3</sub> → H <sub>2</sub> C=NH + H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	120	4.1	-122.0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH → CH <sub>3</sub> CHO + H <sub>2</sub>	63.3	4.3	-178.7
CH <sub>3</sub> CHO + H <sub>2</sub> O → CH <sub>3</sub> COOH + H <sub>2</sub>	-20.5	3.2	-262.5
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O → CH <sub>3</sub> CHO + 2 H <sub>2</sub>	42.8	6.2	-442.4
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH + 3 H <sub>2</sub> O → 2 CO <sub>2</sub> + 6 H <sub>2</sub>	172.4	12.0	-1280.0
2 CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH → CH <sub>3</sub> CO(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) + 2 H <sub>2</sub>	22.6	4.3	-461.4
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH + NH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub>	41.6	6.3	-442.4
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH → (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub>	37.5	3.3	-204.5



# Ionische Flüssigkeiten (Imidazoliumsalze)

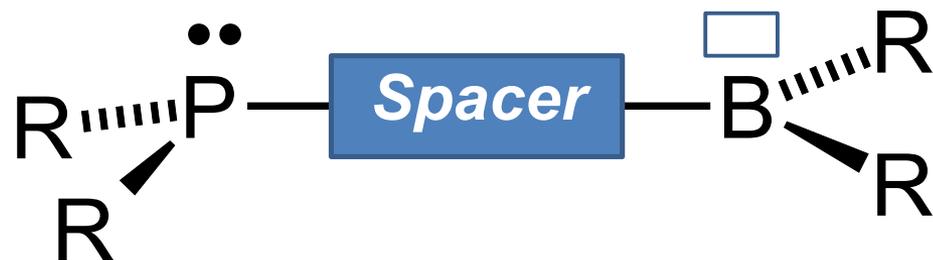
Pd-katalysierte Aufnahme von 6 - 12 Äquivalenten  $H_2$



# Phosphoniumborate (0.25 wt%)

## H<sub>2</sub> Spaltung mit «frustrierten» Lewis-Säure-Base Paaren (FLP)

Polarisierung  
der H-H Bindung



Lewis-Base

Lewis-Säure

