

# Kleinste Teilchen mit großer Wirkung

## *Quantenchemie kann Brennstoffzellen zum Durchbruch verhelfen*

### Forschung

**Wie kommt der Wasserstoff in den Festkörperspeicher? Welche Prozesse laufen in Brennstoffzellen und Batterien auf atomarer Ebene ab? Wie lässt sich die Aktivität von Elektroden erhöhen? Die Antworten auf solche Fragestellungen können wesentlich zum besseren Verständnis der Energiespeicherung sowie der Energiewandlung beitragen. Dafür bedarf es allerdings einer genauen Analyse der kleinsten Teilchen – auf Quantenebene. An der Universität Ulm werden dazu umfangreiche Arbeiten zur theoretischen Modellierung von atomaren Strukturen und Elementarprozessen in der Energiespeicherung und -wandlung vorgenommen.**

Quantenchemische Elektronenstrukturrechnungen führen nicht direkt zu verbesserten Speichern, Brennstoffzellen oder Batterien. Sie ermöglichen aber ein vertieftes Verständnis der elementaren Prozesse, die in der Energiespeicherung und -wandlung ablaufen. Dabei sind solch theoretische und computergestützte Untersuchungen nicht darauf beschränkt, bereits durchgeführte Experimente im Nachhinein zu erklären, sondern sie können inzwischen auch vertrauenswürdige Voraussagen über Materialeigenschaften und Reaktionsmechanismen machen oder aktiv an der Ausgestaltung von Projekten zusammen mit Experimentatoren teilnehmen.

Dies ist wichtig, weil zum Beispiel eines der größten Probleme zur Verbesserung der Effizienz von Brennstoffzellen in der kinetischen Hemmung einer elementaren chemischen Reaktion liegt, nämlich in der Sauerstoffreduktionsreaktion, die bis heute noch zu einer hohen Überspannung und damit beträchtlichen Verlusten führt. Quantenchemische Rechnungen geben Einblicke in die Struktur-Wirkungs-Beziehungen und ermöglichen somit neue Erkenntnisse zu, die zu neuartigen Konzepten führen können. Mittel- bis langfristig wird dies zu einer Verbesserung der Energietechnologie führen.

Im Folgenden soll an zwei Beispielen illustriert werden, welche Erkenntnisse aus quantenchemischen Rechnungen gewonnen werden können:

#### **Beispiel 1: Metallhydridspeicher**

Moderne Metallhydridspeicher haben zwar ein hohes Speichervermögen, allerdings ist das Be- und Entladen durch hohe Difusionsbarrieren behindert. Daher werden diese Metallhydridspeicher mit dünnen Palladiumfilmen bedeckt, die als Promotoren zur Wasserstoffinsertion dienen. Palladium kann große Mengen von Wasserstoff speichern, ist jedoch aufgrund seines hohen Gewichts nicht als Material für Wasserstoffspeicher geeignet. Allerdings wird es immer noch als Modellsystem zum Verständnis für die Wasserstoffspeicherung angesehen. Weiterhin ist das Gewichtsargument bei der Beschichtung mit dünnen Palladiumfilmen vernachlässigbar. Trotz der Rolle als Modellsystem war es jedoch bisher nicht vollkommen verstanden, wieso Wasserstoff so leicht in den Palladiumfestkörper eindringen kann, denn die Diffusion eines einzelnen Wasserstoffatoms von der Oberfläche in den Festkörper ist auch bei Palladium durch eine relativ hohe Barriere behindert. Hier haben quantenchemische Rechnungen vor Kurzem Licht ins Dunkel gebracht und die wichtige Rolle von konzertierten Aktionen aufgedeckt [1].

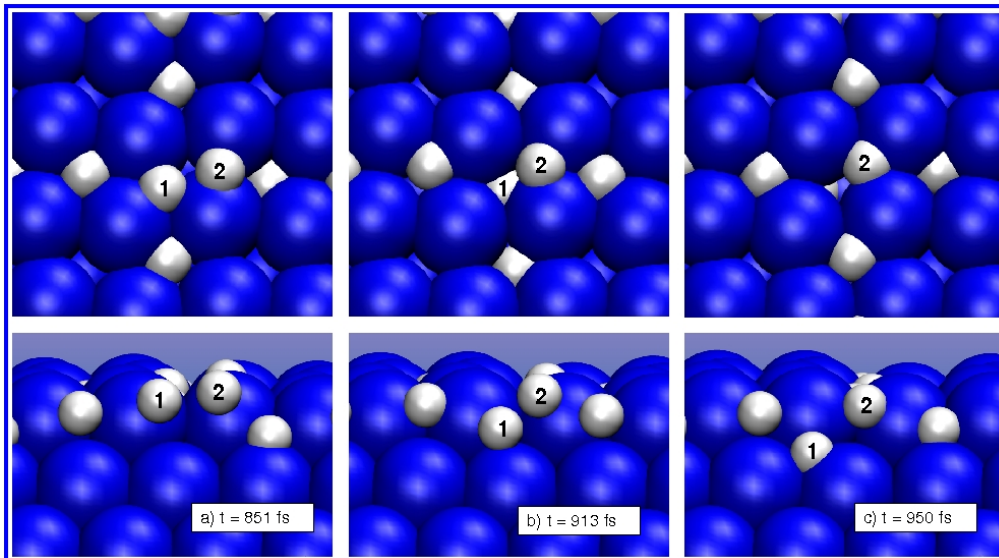


Abbildung 1 Schnappschüsse aus einer ab initio Molekulardynamiksimulation der Absorption von Wasserstoff (weiße Kugeln) auf einer Palladiumoberfläche (blaue Kugeln) in Drauf- und Seitenansicht. Die beiden Wasserstoffatome, die am Absorptionsereignis beteiligt sind, sind mit Zahlen markiert, die Zeiten sind in Femtosekunden angegeben.

Ausgangspunkt waren so genannte „ab initio Molekulardynamiksimulationen“, bei denen ganz vom Anfang an die Wechselwirkung von Wasserstoffmolekülen mit Palladiumoberflächen untersucht wurden, die bereits von Wasserstoffatomen bedeckt worden waren. In diesen Computerexperimenten wurden Ereignisse beobachtet, wie sie in Abbildung 1 durch Schnappschüsse illustriert sind. Auf einer Palladiumoberfläche sind Wasserstoffatome adsorbiert. In den Simulationen wurde nie beobachtet, dass ein einzelnes Wasserstoffatom von einem Adsorptionsplatz auf der Oberfläche in den Festkörper propagiert. Bei einer hohen Wasserstoffbedeckung befinden sich die Wasserstoffatome allerdings nicht nur in den sogenannten vierfach-kordinierten Muldenplätzen, sondern auch in Brückenpositionen zwischen zwei Palladium- und zwei Wasserstoffatomen, wie das Wasserstoffatom 2. In den Simulationen konnten mehrere Ereignisse wie in Abbildung 1 illustriert identifiziert werden, bei denen ein Atom aus der einer Muldenposition (Atom 1) in den Festkörper eindringt und die dabei freiwerdende Adsorptionsmulde von einem benachbarten Wasserstoffatom aus der Brückenposition (Atom 2) in einer konzertierten Bewegung gleichzeitig besetzt wird

Um diesen Mechanismus besser zu verstehen, wurden die Potentialenergiekurven der Adsorption und Absorption von Wasserstoff auf einer Wasserstoff-vorbedeckten Palladiumoberfläche berechnet. Solche Kurven können mit automatisierten Suchalgorithmen bestimmt werden bei vorgegebenen Anfangs- und Endpunkt eines Prozesses. In Abbildung zwei sind die Energien von vier verschiedenen Zuständen dargestellt. Molekularer Wasserstoff ( $H_{2,ad}$ ) kann auf einer Wasserstoff-vorbedeckten Oberfläche adsorbieren, allerdings ist es energetisch am günstigsten, wenn Wasserstoff dissoziativ auf der Palladiumoberfläche adsorbiert ( $H_{ad}H_{ad}$ ). Die Diffusion eines einzelnen Wasserstoffatoms in den Festkörper hinein ist allerdings von einer recht hohen Barriere von etwa 0,6 eV behindert (violette strichpunktierte Kurve in Abbildung 1). Das erklärt, warum solche Ereignisse in den Molekulardynamiksimulation nicht beobachtet wurden. Man muss weiterhin beachten, dass bei der Wasserstoffabsorption ( $H_{sub}H_{ad}$ ) der Energiegewinn geringer ist als bei der Wasserstoffadsorption, d.h. dass sich der Wasserstoff zunächst auf der Oberfläche anlagert.

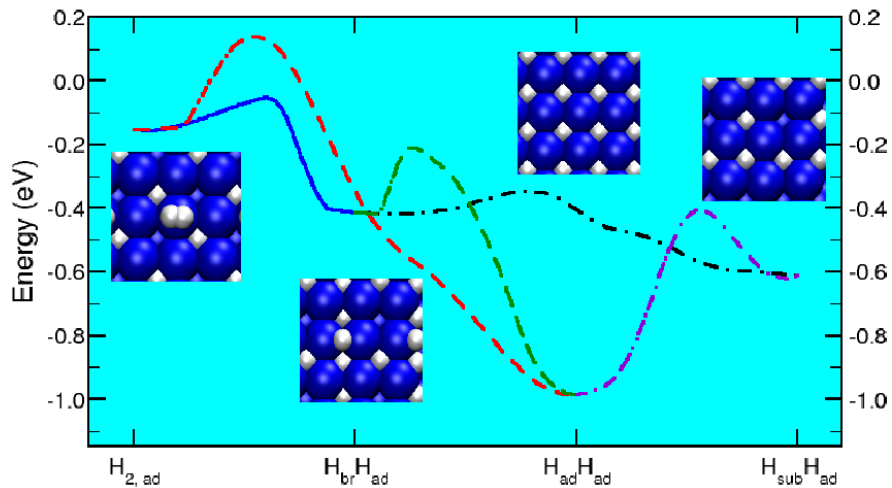


Abbildung 2 Potentialenergiekurven in Elektroenvolt der Adsorption und Absorption von Wasserstoff auf einer Wasserstoff-vorbedeckten Palladiumoberfläche.

Mit Hilfe der Potentialenergiekurve in Abbildung 2 lässt sich aber auch nun der in Abbildung 1 gezeigte Prozess interpretieren. Zum Zeitpunkt  $t = 850$  Femtosekunden (fs) fängt das Wasserstoffatom 1 an, sich nach unten zu bewegen. Allerdings würde seine Energie nicht ausreichen, um die Absorptionsbarriere zu überwinden. Jedoch öffnet das Wasserstoffatom 1 bei dieser Bewegung die energetisch günstige Muldenposition. Wasserstoffatom 2 fängt an, sich von der Brückenposition zur Muldenposition zu bewegen und gewinnt dabei Energie. Diese Energie kann Wasserstoffatom 1 nutzen, um weiter in den Festkörper einzudringen. Mit dieser konzertierten Aktion ist dadurch nur eine geringe Barriere von etwa  $0,1$  eV verbunden (schwarze strichpunktierte Kurve in Abbildung 1). Diese Betrachtungen erklären, warum Wasserstoff so leicht in den Palladiumfestkörper eindringen kann. Solche Prozesse können allerdings nur stattfinden, wenn bereits genügend Wasserstoffatome auf der Oberfläche adsorbiert sind. Dies erklärt damit weiterhin die experimentellen Beobachtungen [2], dass das Eindringen von Wasserstoff in den Palladiumfestkörper erst geschieht, wenn die Oberfläche bereits mit Wasserstoff bedeckt ist.

### Beispiel 2: Katalysatoren in Brennstoffzellen und in der Wasserspaltung

Das zweite Beispiel beschäftigt sich mit der Modellierung von elektrochemischen Grenzflächen, wie sie zum Beispiel in Brennstoffzellen oder in der Elektrolyse vorkommen. Elektrochemische Grenzflächen sind im allgemeinen Grenzflächen zwischen einem Elektronenleiter, der Elektrode, und einem Ionenleiter, dem Elektrolyten. Die im Elektrolyten gelösten Ionen können aber auf der Elektrodenoberfläche adsorbieren. Dadurch bildet sich die sogenannte elektrochemische Doppelschicht, die makroskopisch wie ein Plattenkondensator wirkt, der zu einem Potentialabfall führt. Allerdings ist die atomare Struktur der Doppelschicht noch unklar. Auch hier können quantenchemische Rechnungen zur Aufklärung beitragen.

In sauren Elektrolyten befinden sich neben Anionen aber auch immer Protonen, d.h. positiv geladene Wasserstoffatome, deren Konzentration durch den pH-Wert gegeben ist. Abhängig von der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkungsenergie kann dies zur Adsorption von Wasserstoff auf metallischen Elektroden führen. Während dies bei Edelmetallen wie Gold wegen der geringen Wechselwirkung nicht der Fall ist, sind Platin-Elektroden typischerweise bei niedrigen Potentialen mit Wasserstoff bedeckt. Um Eigenschaften der elektrochemischen Grenzfläche zu berechnen, muss man beachten, dass Flüssigkeiten keine festen Strukturen haben, sondern dass man thermisch über viele Konfigurationen mitteln muss. Dies kann wieder mittels *ab initio* Molekulardynamiksimulationen erreicht werden [3].

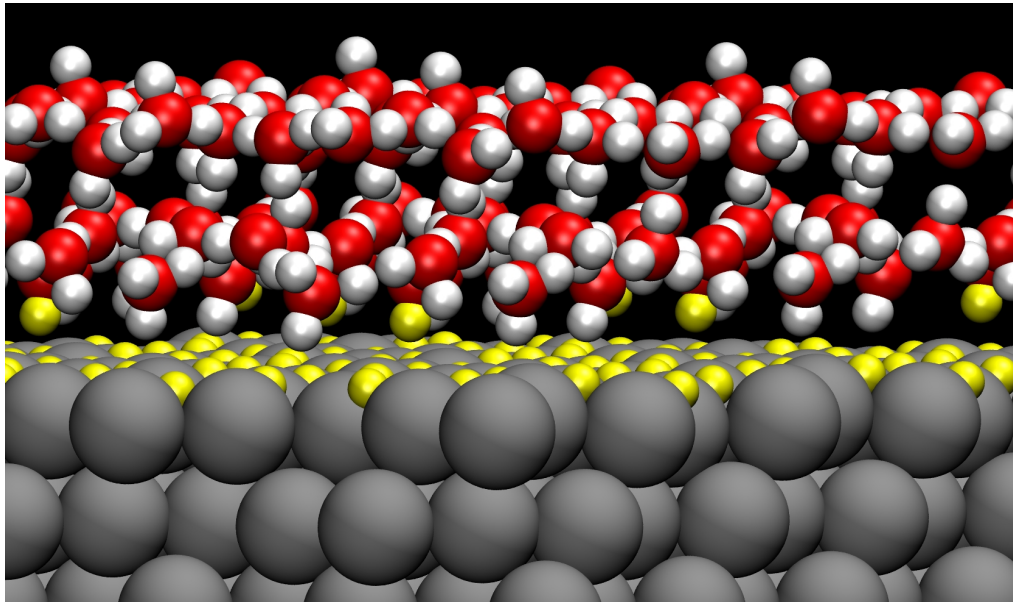


Abbildung 3 Struktur der Grenzfläche zwischen einer Platin-Elektrode und einem wässrigen Elektrolyten aus einer Simulation bei Raumtemperatur. Die adsorbierten Wasserstoff-Atome sind in gelb gekennzeichnet.

Abbildung 3 zeigt einen Schnappschuss der Struktur der Wasser-Platin-Grenzfläche aus einer Raumtemperatursimulation [4]. Die adsorbierten Wasserstoffatome sind dabei in gelb gekennzeichnet. Die Bedeckung ist dabei wieder so gewählt, dass nicht alle Wasserstoffatome in den günstigsten Adsorptionsplätzen adsorbieren können. Die schwach gebundenen Wasserstoffatome nennt der Elektrochemiker *Over-Potential Deposition*, da ein stärkeres negatives Potential nötig ist, damit diese Plätze besetzt werden. Diesmal führen die schwach gebundenen Wasserstoffatome aber zu einer erhöhten katalytischen Aktivität der Platinoberflächen, denn diese Atome können leicht reagieren, zum Beispiel zu Wasserstoffmolekülen, was ein wichtiger Prozess in der katalytischen Wasserspaltung zur Wasserstoffproduktion ist.

Durch solche Simulationen können die Elementarprozesse, die in Brennstoffzellen und in der Wasserspaltung ablaufen, besser verstanden werden. Platin stellt eines der besten Katalysatormaterialien dar, allerdings ist Platin ein sehr seltenes und teures Metall. Daher werden weltweit zahlreiche Anstrengungen unternommen, um ein Ersatzmaterial zu finden, das katalytisch ähnlich aktiv wie Platin ist, aber viel preiswerter. Bei dieser Suche können quantenchemischen Rechnungen sehr hilfreich sein. Zwar lässt sich durch Rechnungen alleine kein neuer Katalysator etablieren, die Anzahl der nötigen zeitaufwändigen Experimente kann aber durch die Theorie stark reduziert werden. In Ulm wird diese enge Zusammenarbeit im Rahmen der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Forschergruppe FOR 1376 (Elementary reaction steps in electrocatalysis: Theory meets experiment) durchgeführt [5]. Dabei ist die Theorie nicht nur dazu da, um experimentelle Ergebnisse besser zu verstehen, sondern auch um aktiv vielversprechende Forschungsprojekte zu identifizieren.

Das Institut für Theoretische Chemie an der Universität Ulm befasst sich mit der Wechselwirkungen einzelner Atome mit Ober- und Grenzflächen und greift dafür auf quantenchemische Elektronenstrukturrechnungen zurück. Die Methoden zur Berechnung derartiger Grenzflächenprozesse basieren zumeist auf der so genannten Dichtefunktionaltheorie (DFT), für deren Entwicklung Walter Kohn im Jahr 1998 den Nobelpreis für Chemie erhielt. Die DFT verbindet numerische Effizienz mit einer hinreichenden Genauigkeit, so dass Systeme mit bis zu 1.000 Atomen auf heutigen Rechnern behandelt werden.

Literatur:

[1] S. Sakong, C. Mosch, A. Lozano, H.F. Busnengo und A. Groß, *ChemPhysChem* **13**, 3467 (2012)

[2] U. Muschiol, P.K. Schmidt und K. Christmann, *Surf. Sci.* **395**, 182 (1998).

[3] S. Schnur und A. Groß, *New J. Physics* **11**, 125003 (2009).

[4] T. Roman und A. Groß, *Catal. Today* **202**, 183 (2013).

[5] siehe [www.uni-ulm.de/nawi/nawi-theochemfg/](http://www.uni-ulm.de/nawi/nawi-theochemfg/)

Autor:

Gross.jpg

Axel Groß

Institut für Theoretische Chemie, Universität Ulm

[axel.gross@uni-ulm.de](mailto:axel.gross@uni-ulm.de)