



United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization



2019
IYPT
International Year
of the Periodic Table
of Chemical Elements

Die Elemente: #1

Wasserstoff H (engl.: Hydrogen)
„Treibstoff des Universums“



Lateinisch: Hydrogenium

Griechisch: υδρογόνο

Living Document
des H₂-Cluster der FH Münster
Prof. Dr. Thomas Jüstel, FB CIW



¹H
Hydrogenium
1,0079

Vorkommen

Universum ca. 90 % aller Atome, 9% He, 1% „Metalle“
ca. 75 % der Gesamtmasse

Sonne ca. 80 % aller Atome
(Spektraltyp G2V) ca. 50 % der Gesamtmasse

Erdoberfläche Ozeane, Erdkruste, Atmosphäre
ca. 15 % aller Atome
ca. 0,9 % der Gesamtmasse

Erdkörper fast ausschließlich in gebundener Form
Wasser, Kohlenwasserstoffe, Biomasse

Irdische Häufigkeit Wasserstoffisotope

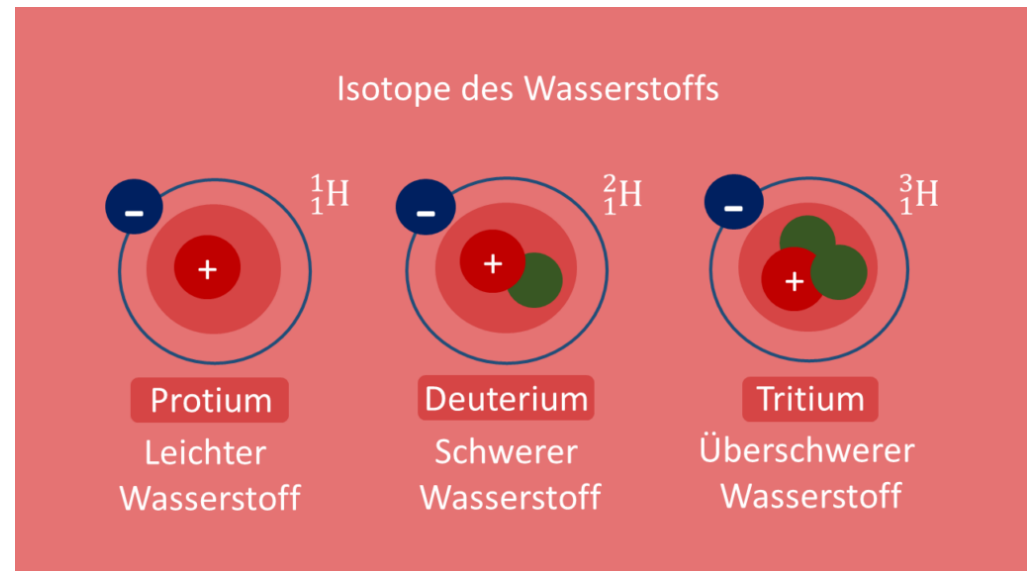
| | | | |
|------------------|--------------------------|------------------------------|--------------|
| ^1H | leichter Wasserstoff | Protium | 99,99 % |
| ^2H (D) | schwerer Wasserstoff | Deuterium | 0,015 % |
| ^3H (T) | überschwerer Wasserstoff | Tritium (β -Strahler) | 10^{-15} % |

Bildung von Tritium in der höheren Erdatmosphäre:



Halbwertszeit:

$$\tau_{1/2}(^3\text{H}) = 12,32 \text{ Jahre}$$



Darstellung

- a) Im Labor $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ ($2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$)
 $\text{CaH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{H}_2$ ($2 \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{e}^-$) Komprop.
- b) Technisch $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ (Wasserelektrolyse, SMR)
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2 + \text{CO}$ (Steam-Reforming)
 $\text{C}_{16}\text{H}_{34} + 8 \text{O}_2 \rightarrow 16 \text{CO} + 17 \text{H}_2$ (Partielle Oxidation, POX)
 $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ (Kohlevergasung zu Wassergas)
 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \rightarrow \text{C}_{n-1}\text{H}_{2n} + \text{H}_2 + \text{C}$ (Thermisches Cracken von KWs)

Reaktivität

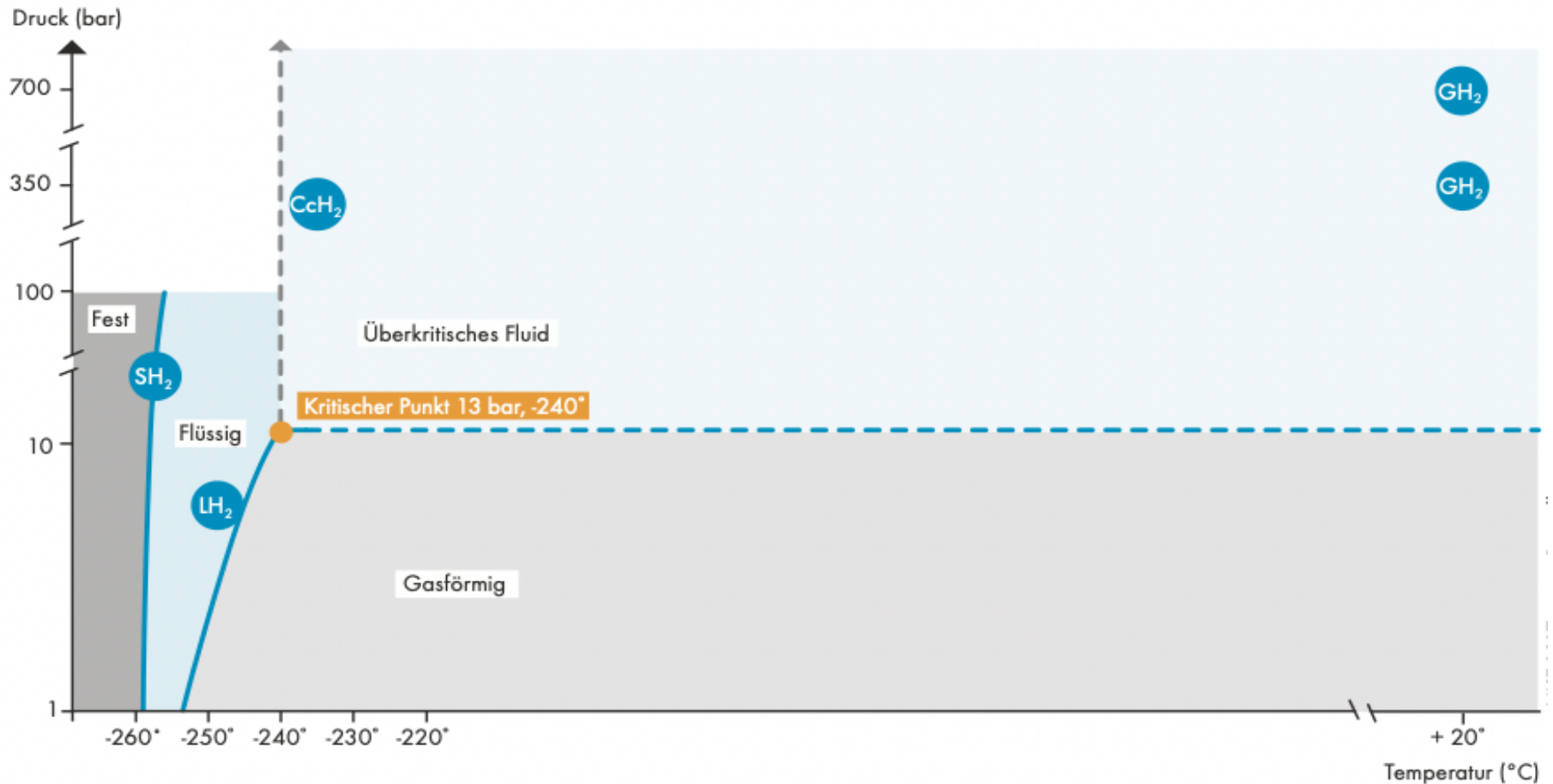
- Molekularer Wasserstoff ist bei RT reaktionsträge: $\Delta H_{\text{diss}} = 436 \text{ kJ/mol}$
- Die stark exotherme Knallgasreaktion $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ muss aktiviert werden
 $\Rightarrow T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$, UV-Strahlung, Funken, Pt-Katalysator....
- Atomarer Wasserstoff ist sehr reaktionsfähig und reduziert die Oxide „edler“ Metalle, wie CuO , SnO_2 , PbO und Bi_2O_3 , zu den Metallen
- Bildung von H-Atomen: Mikrowellen, Lichtbogen, bei $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ zu etwa 8% dissoziiert

Physikalische Eigenschaften

| | |
|--------------------------|---|
| Relative Atommasse | 1,0079 g/mol |
| Atomradius | 52,7 pm („Bohr-Radius“) |
| Elektronenkonfiguration: | 1s ¹ |
| Elektronegativität: | 2,2 (Pauling) |
| 1. Ionisierungsenergie | 13,598 eV |
| Oxidationsstufen | +1, 0, -1 (Hydride) |
| Normalpotential | 0,0 V (Nullpunkt, da Referenzelektrode) |
| Schmelzpunkt | -259,1 °C |
| Siedepunkt | -252,0 °C |
| Kritische Temperatur | -234 °C |
| Dichte bei 273 K | 0,0899 kg/m ³ |
| Löslichkeit in Wasser | 22 ml pro Liter Wasser bei 0 °C, 1013 mbar |
| Spezif. Wärmekapazität | 14304 J/kgK |
| Wärmeleitfähigkeit | 0,1805 W/mK (größte aller Gase) |
| Isotope | ¹ H (Protium) stabil |
| | ² H (Deuterium) stabil |
| | ³ H (Tritium) β ⁻ -Zerfall zu ³ He |

Physikalische Eigenschaften

T-p-Phasendiagramm von Wasserstoff



Physikalische Eigenschaften

Fester Wasserstoff

~ $1,1 \cdot 10^6$ bar

~ $1,5 \cdot 10^6$ bar

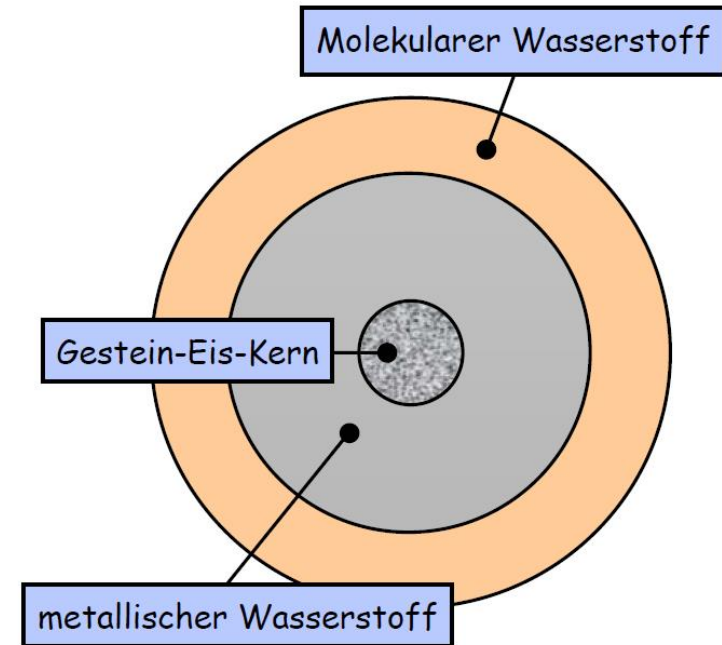
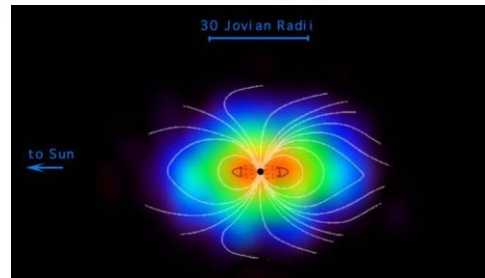
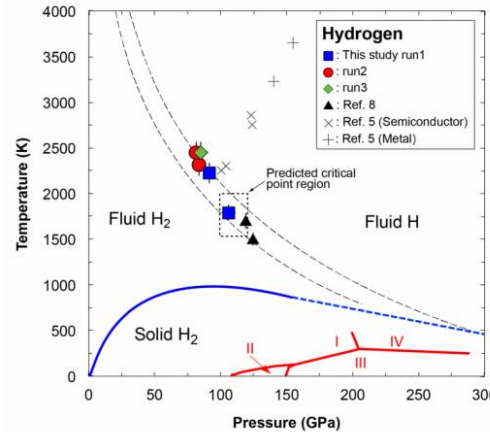
molekular (transparent, Isolator) → molekular (elektrisch leitend) →
atomares Metall (supraleitend durch Metallhydride: MeH_x ?)



Jupiter

~ 318 Erdmassen

~ 60 Jupiterradien umfassendes Magnetfeld!



Innerer Aufbau

Physikalische Eigenschaften

Thermische Spaltung von H₂ in 2 H-Radikale

| | | | | | | |
|-------------------|--------------------|-------|------|------|------|------|
| Temperatur [°C] | 1500 | 2000 | 3000 | 4000 | 5000 | 6000 |
| Anteil atomarer H | 10 ⁻³ % | 0.08% | 8% | 62% | 95% | 99% |

„Farbmetrik“

- **Grüner Wasserstoff** Durch Elektrolyse mit Strom aus PV, Wind-, Wasserkraft
- **Grauer Wasserstoff** Durch Dampfreformierung
- **Blauer Wasserstoff** Grauer Wasserstoff, wobei das CO₂ abgeschieden und gespeichert wird
- **Türkiser Wasserstoff** Durch thermische Spaltung von Methanol
- **Roter Wasserstoff** Durch Elektrolyse mit Strom aus Atomkraftwerken
- **Weißer Wasserstoff** Durch geochemische Prozesse in Lagerstätten

Physikalische Eigenschaften

Atomarer Wasserstoff H⁰ (HI)
1s¹ → Grundzustand: n = 1

Hyperfeinstrukturübergang bei
21,11 cm (1,420 GHz) durch
Spin-Spin-Kopplung

Vorhersage 1944 durch van de Hulst
Entdeckung 1951 durch Ewen&Purcell

Best. der Verteilung und Kinematik
neutralen Wasserstoffs in der Milchstr.

Feinstrukturübergang (LS-Kopplung)
²p_{3/2} - ²p_{1/2} 28,37 cm (1,06 GHz)

Übergänge der Balmer Serie im
sichtbaren Bereich:

5-2 434.047 nm
4-2 486.133 nm
3-2 656.272 nm

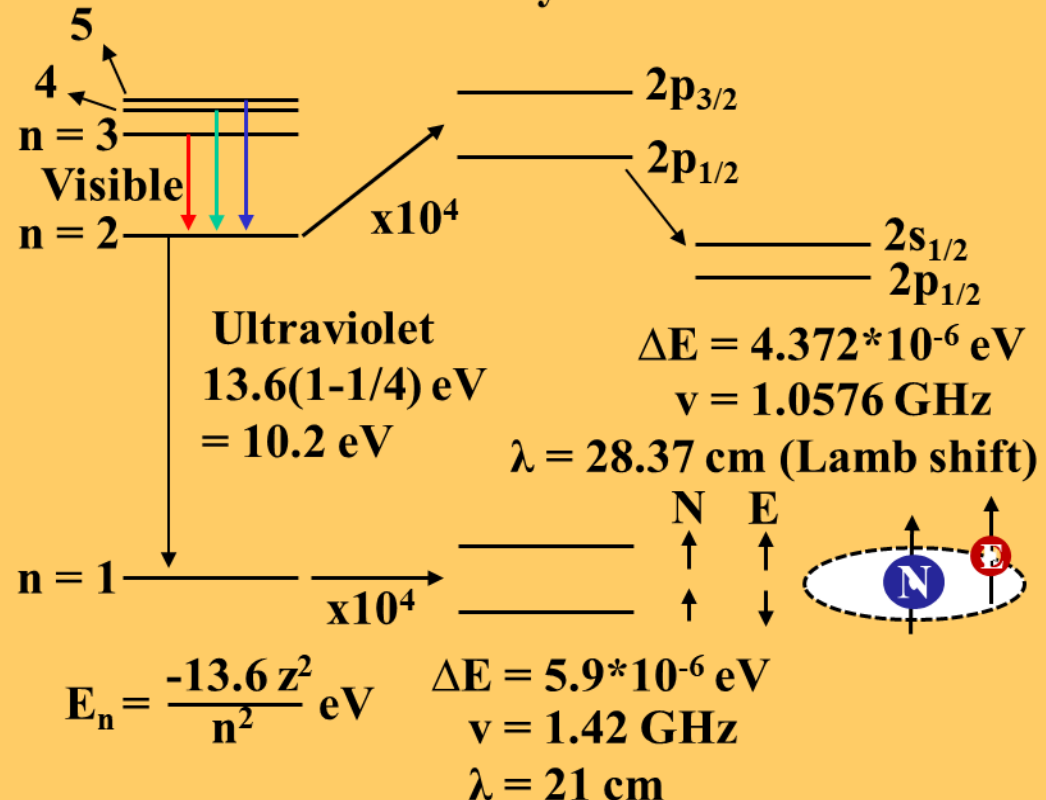
Energieniveaus von Wasserstoff (HI)

Visible: $\Delta E = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ (< thermal energy)

$$4.5 \cdot 10^{-5} \text{ eV} = 3/2 k_B T \text{ at } 0.35 \text{ K}$$

$$\nu = 10.9 \text{ GHz Doppler broadening } \sim 4 \text{ GHz}$$

$$\lambda = 2.8 \text{ cm barely resolvable}$$



Physikalische Eigenschaften

Auftrieb durch geringste Dichte aller Gase

$$\rho(\text{H}_2) = 0,09 \text{ g/l} = M(\text{H}_2)/V_M \quad \text{Vergleich: } \rho(\text{Luft}) = 1,29 \text{ g/l}$$

$$\text{Auftrieb: } \rho(\text{Luft}) - \rho(\text{H}_2) = 1,2 \text{ g/l bzw. } 1,2 \text{ kg/m}^3$$

→ Erster Gasballon: Jacques Charles, 01.12.1783 (Pariser Stadtschloss)

Höchstes Diffusionsvermögen v aller Gase

$$v \sim 1/(M)^{1/2}$$

Effusion aus Behältnissen und Wasserstoff diffundiert selbst durch Metalle wie Eisen, Platin oder Palladium verhältnismäßig leicht!

Geschichte

Entdeckung des Wasserstoffs

Sir Henry Cavendish

1766

- Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Metalle
- Isolierung des Gases und erste Beschreibung der Eigenschaften
"Entflammbare Luft"
- Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff liefert Wasser

Namensgebung

Antoine Lavoisier

1783

Erste Elektrolyse von Wasser

Paets van Troostwijk

1789

Brennstoffzelle

Sir William Grove

1839

"Galvanische Gasbatterie"

Kalte Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff:



Geschichte

| | | |
|--|-----------------------------------|-------------|
| Löslichkeit von Wasserstoff in Pd | Thomas Graham | 1866 |
| Visionäre Vorhersage: <i>"Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeit hinaus die Energieversorgung der Erde sichern."</i> | Jules Verne | 1870 |
| <i>→ Photokatalytische Wasserspaltung ist Primärenergieprozess der Biosphäre!</i> | | |
| Flüssiger Wasserstoff | James Dewar | 1898 |
| Bohrsches Atommodell | Nils Bohr | 1913 |
| Atombindung im Wasserstoffmolekül 1s - 1s σ -Bindung | W. Heitler & F. London | 1927 |
| Entdeckung von Deuterium | Harold Clayton Urey | 1931 |

Geschichte

Risiken bei der Wasserstoffverwendung: Brennbares, explosives Gas

Zeppelin LZ129 „Hindenburg“ Explosion, Lakehurst, NJ 06.05.1937

Challenger Explosian nach dem Start, Cape Canaveral, FL 28.01.1986

Installation des H₂-Ofens „Hector“ FH Münster, CIW 14.05.2008
(T_{max} ~ 1850 °C: Bisher unfallfreier Betrieb!)

Supraleitung in LaH₁₀ bei 250 K M.I. Eremets 2019

Supraleitung in C-S-H₂ bei 288 K, 267 GPa R.P. Dias 2020

Supraleitung in LuH₂:N at 294 K, 1 MPa R.P. Dias 2023

Anwendungen

Hydrierungen, Reduktionsmittel, Treibstoff, Ammoniaksynthese & Energieträger

1. Hydrierung von C=C Bindungen \Rightarrow Härtung von Pflanzenölen (\rightarrow Margarine), Hydrotreating von Erdöl: $R-CH=CH-R + H_2 \rightarrow R-CH_2-CH_2-R$
2. Reduktionsmittel \Rightarrow Metallurgie: Mo, W, Ge, Co, Stahl usw.
 $WO_3 + 3 H_2 \rightarrow W + 3 H_2O$
3. Ammoniaksynthese \Rightarrow Haber-Bosch Verfahren
 $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$
4. Treibstoff für Raumfahrzeuge \Rightarrow Space Shuttle
Flüssigtank $2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$
Feststoffraketen $8 Al + 3 NH_4ClO_4 \rightarrow 4 Al_2O_3 + 3 NH_3 + 3 HCl$
Steuertriebwerke $2 NO_2 + CH_3N_2H_3 \rightarrow 2 N_2 + CO_2 + 2 H_2O + H_2$
5. Energieträger: Vorstufe für synthetische Treibstoffe wie NH_3 , N_2H_4 , $CH_3N_2H_3$, Methan, Methanol, Ethanol, Triphenyltoluol (TPT),
6. Methanolsynthese: $CO + 2 H_2 \rightarrow CH_3OH$
 $CO_2 + 3 H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$



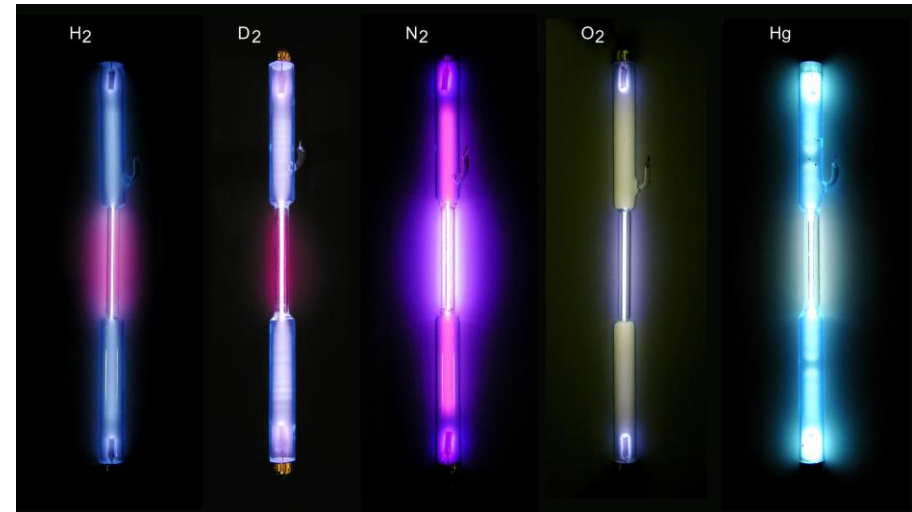
Anwendungen

Energieträger

- Autogenes Schweißen H_2/O_2 Knallgasgebläse bis 3000 °C
- Brennstoffzellen H_2 60 MJ/kg bei 50% Wirkungsgrad
- Raketentriebwerke H_2 120 MJ/kg
- *zum Vgl. Flugzeugturbine* Kerosin 43 MJ/kg
- **Kernfusion (ITER)** D_2/T_2 **72 TJ/kg (Energiequelle der Sterne)**

Lichtquellen

- Wasserstoff-Spektrallampe
- Deuteriumlampen für die VUV-Spektroskopie



Quelle: Wikipedia

Anwendungen

Brennstoffzelle

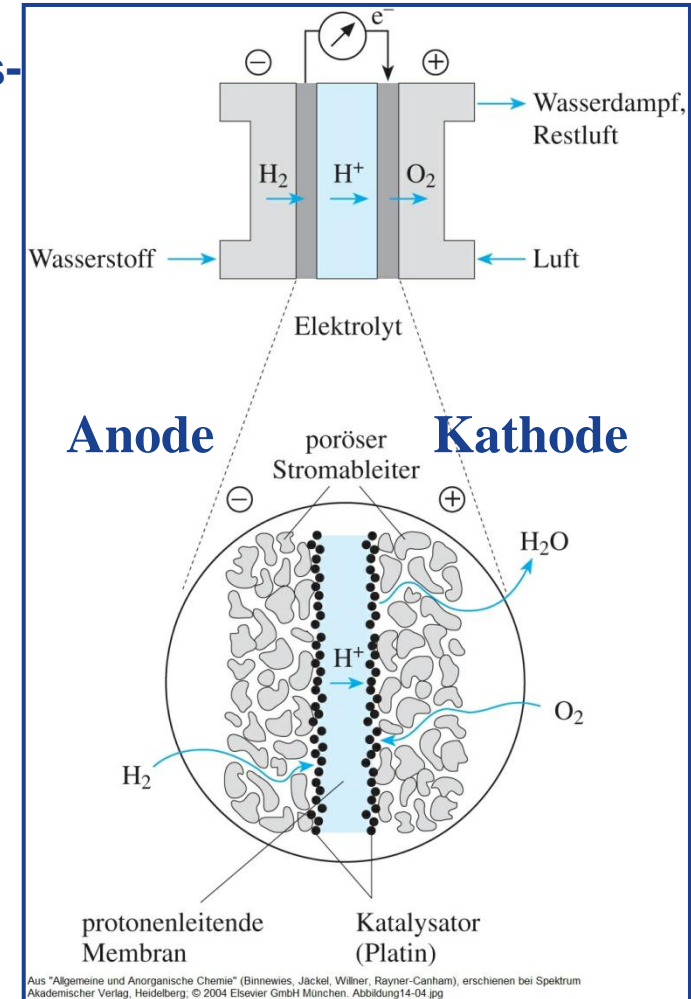
= Galvanische Zelle, welche chemische Reaktionsenergie eines kontinuierlich zugeführten Brennstoffes und eines Oxidationsmittels in elektrische Energie umwandelt:



$$\Delta_r H^0 = - 572 \text{ kJ/mol} , U = 0,5 - 1,0 \text{ V}$$

⇒ Dezentrale Energieerzeugung + Elektro-KFZ

Aufbau einer Brennstoffzelle



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jackel, Wilner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung14-04.jpg

Wasserstoffspeicherung als Hydride

Motivation

- sichere Speicherung
- Wasserstoffdichten wie in der Flüssigkeit oder höher
- kein Verlust bei der Speicherung
- Speicherung ist reversibel

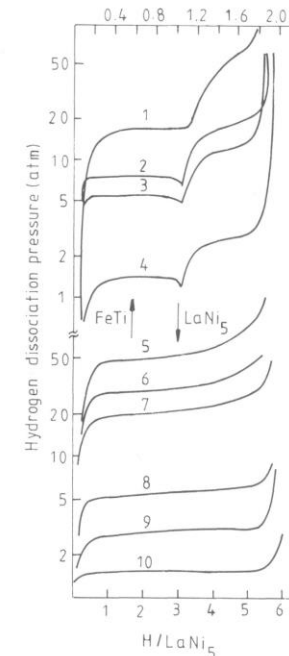
Anforderung an Hydridspeicher

- geringe Masse
- schnelle Kinetik zur Wasserstoffaufnahme
- große reversible Speicherkapazität
- exotherme Hydrierreaktion
- endotherme Rückreaktion

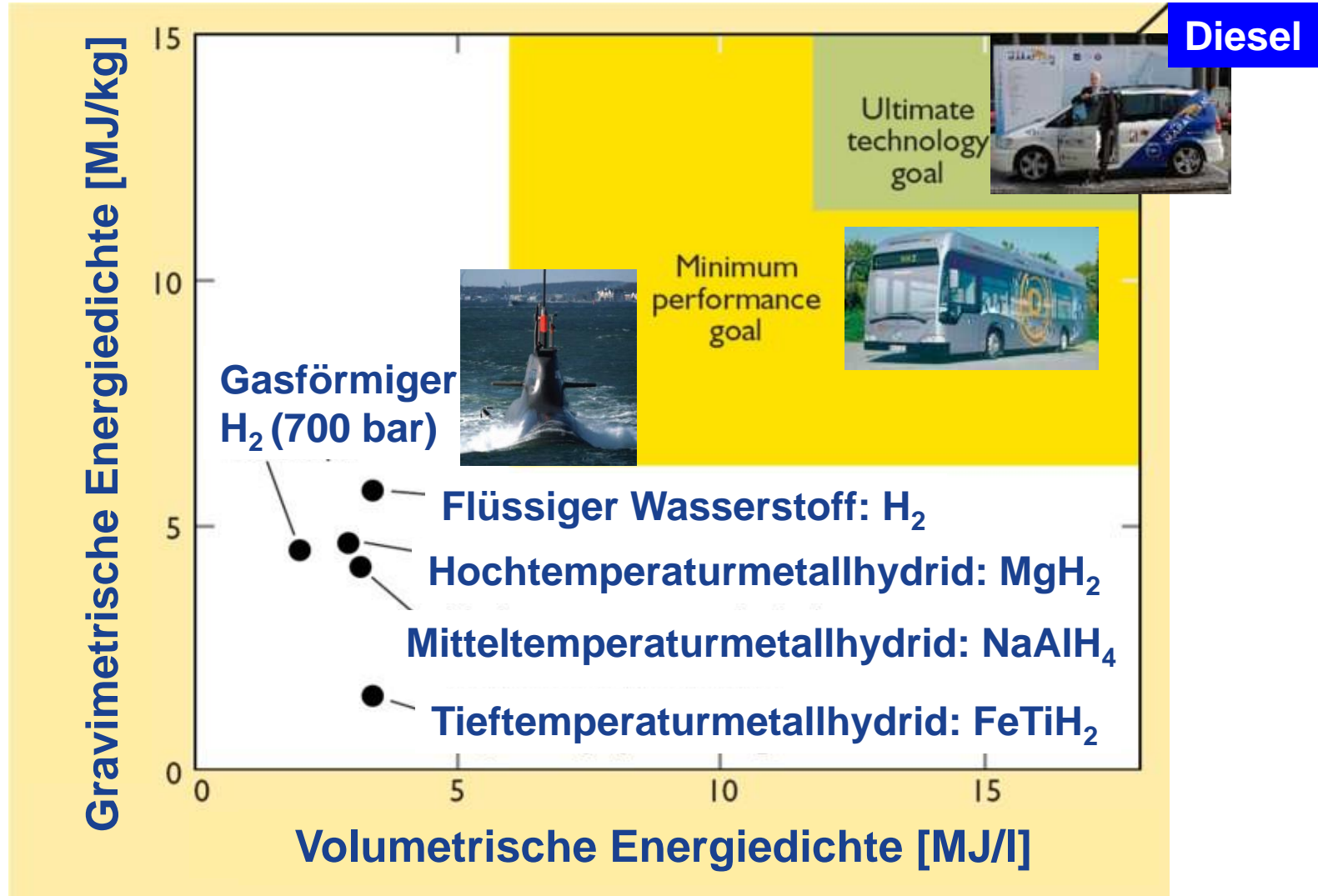
Beispiele

- Pd, V, Nb zu geringe H₂-Aufnahme
- Ti, Zr, SEE speichern große Mengen H₂, aber fast irreversible Reaktion
- LaNi₅ (CaCu₅-Typ, P6/mmm) + 3 H₂ → LaNi₅H₆ (25% Gitteraufweitung, P31m)
- FeTi (CsCl-Typ)

Figure 7.11. Pressure-composition isotherms of LaNi₅ hydride and FeTi hydride. 1, 343 K; 2, 313 K; 3, 303 K; 4, 273 K; 5, 413 K; 6, 393 K; 7, 373 K; 8, 333 K; 9, 313 K; 10, 293 K. (After Cohen & Wernick, 1981.)

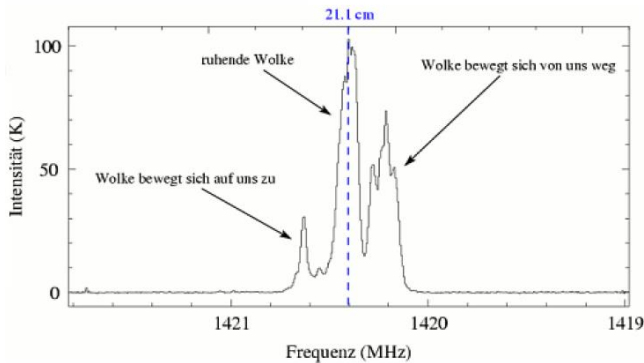


Wasserstoffspeicherung Status



Analytik

› Astronomie



21,11 cm Wasserstofflinie (1420,4 MHz) HI-Emissionslinie in der Radioastronomie:

- Gastemperatur
- Magnetfeldstärke
- Struktur und Kinematik von Galaxien/-haufen

› Biologie/Chemie

¹H-NMR Spektroskopie (Kernspin ¹H: I = ±1/2):

- Strukturaufklärung von (Bio)Molekülen

› Elektrochemie

Normalwasserstoffelektrode

- Referenzelektrode in der CV, Coulometrie, etc.

› Medizin

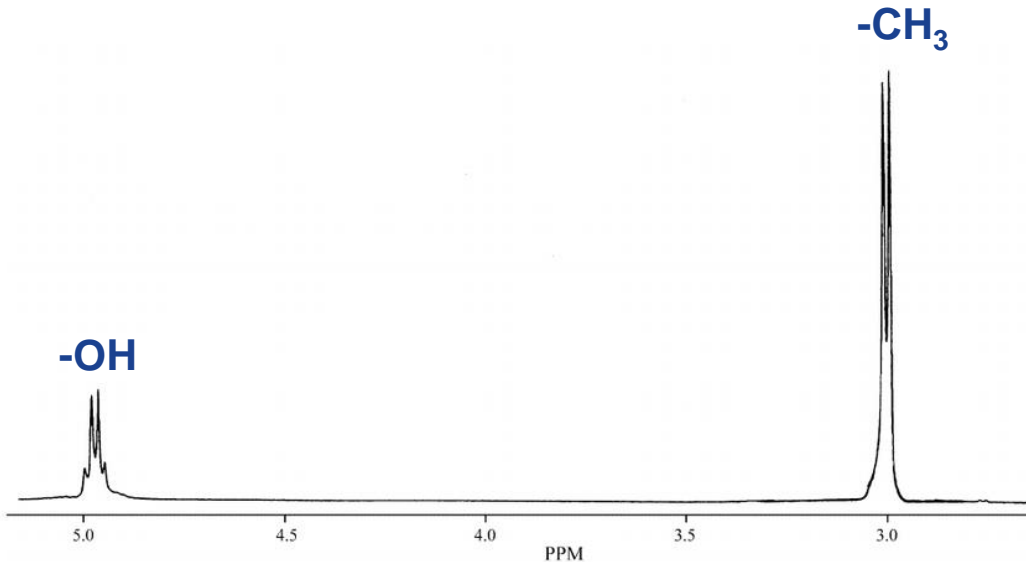
Kernspintomographie (MRT, T1-Relaxation)

- Bildgebung in der Diagnostik

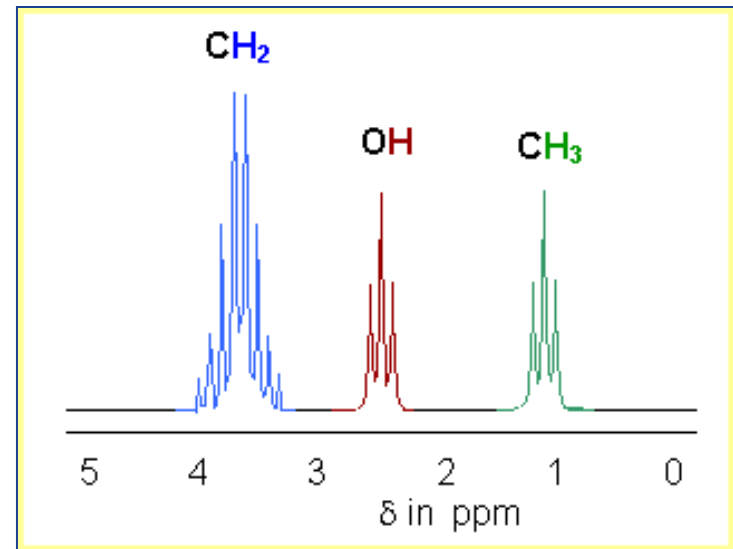
Analytik

› NMR-Spektroskopie

^1H -NMR Spektrum von Methanol bei 253 K



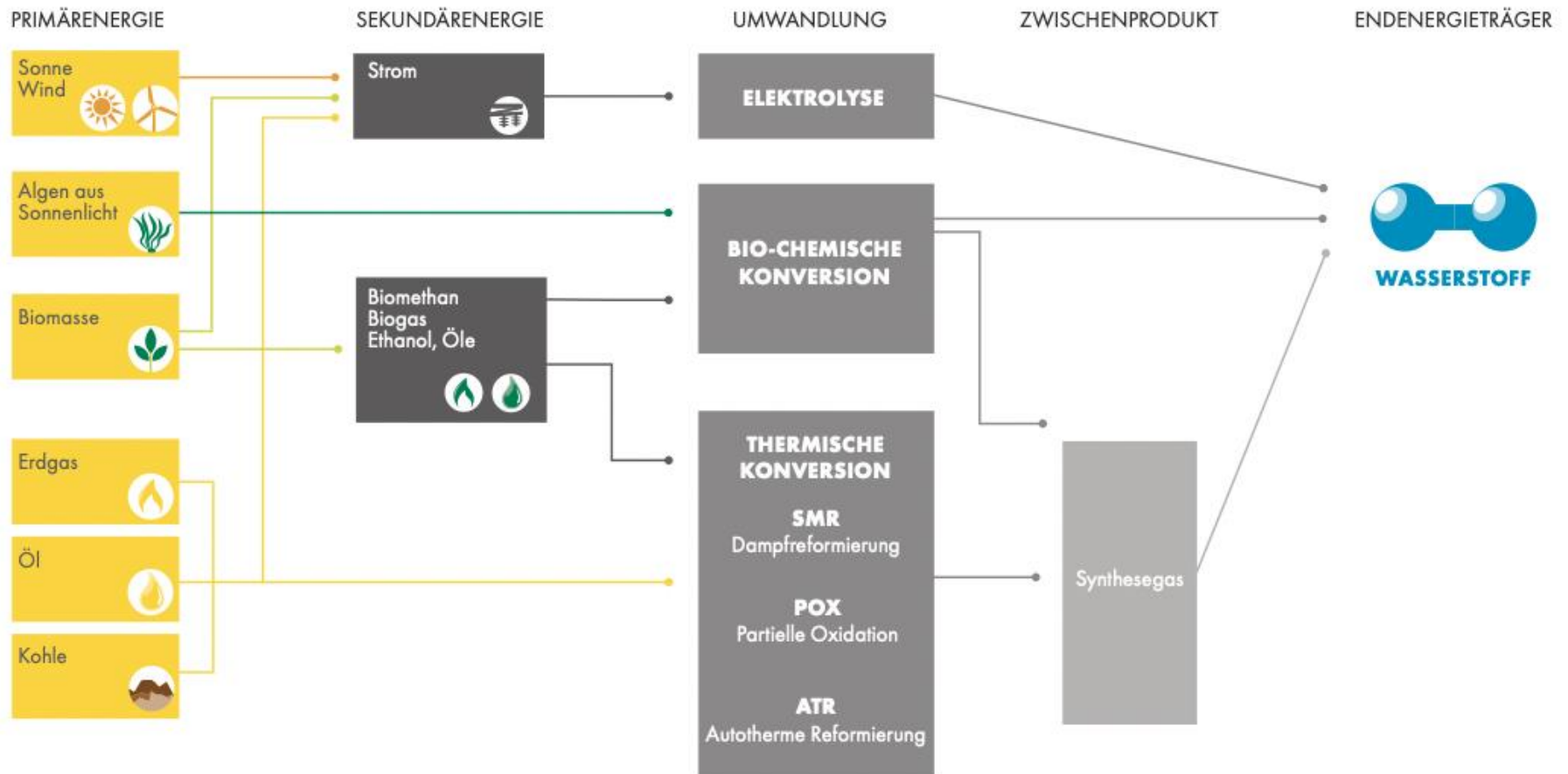
^1H -NMR Spektrum von Ethanol bei 77 K



1. Jede Protonensorte gibt ein eigenes NMR-Signal, hier 2 bzw. 3 Typen
2. NMR-Signale spalten durch Wechselwirkung mit den Nachbarprotonen in M Linien auf:
 $M = (n+1)*(m+1)$ mit $n, m = \text{Zahl der äquivalenten Nachbarprotonen}$

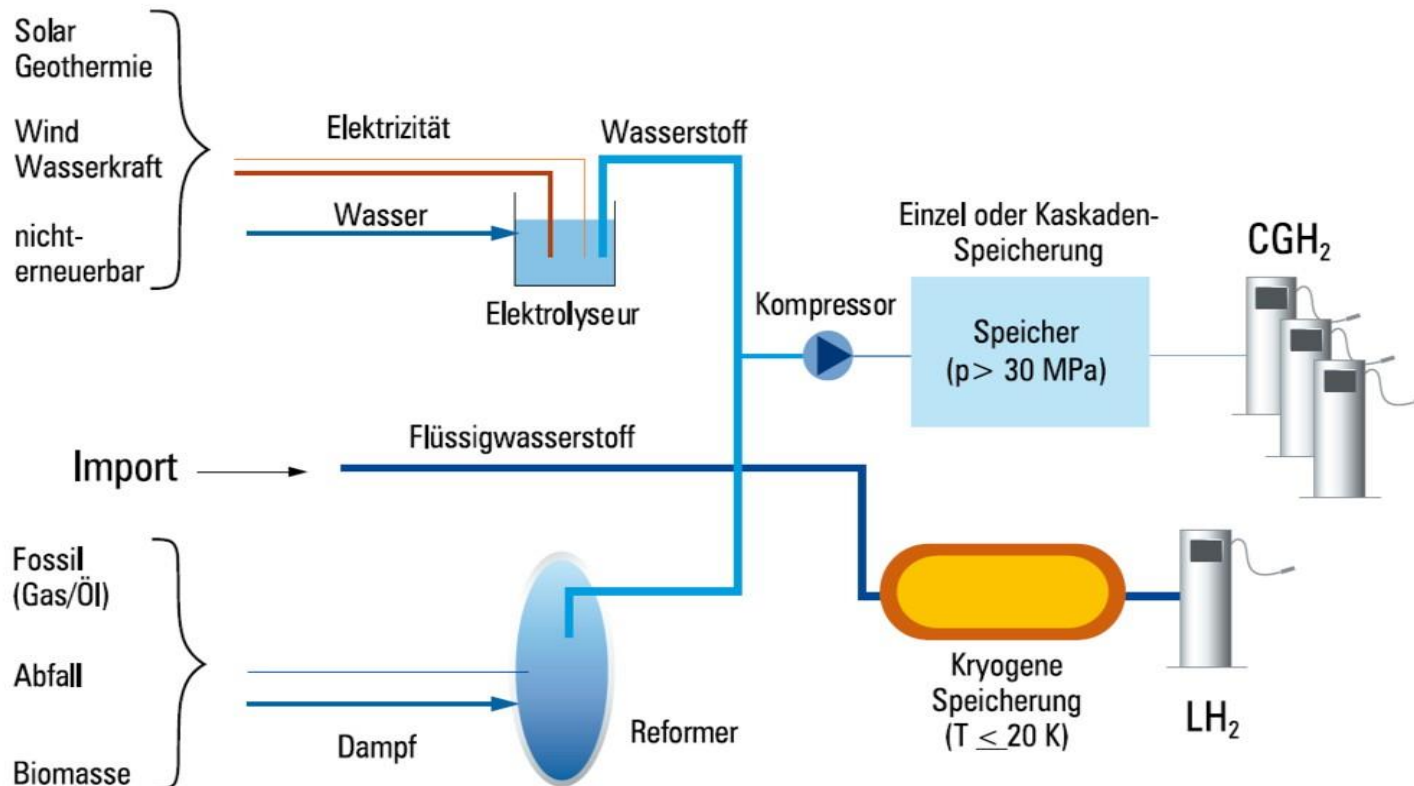
Wasserstoffherzeugung (Übersicht)

Lit.: J. Adolf, C. H. Balzer, J. Louis, U. Schabla, M. Fishedick, K. Arnold, A. Pastowski, D. Schüwer, Shell Wasserstoffstudie, Energie der Zukunft?, Hamburg, 2017



Wasserstoff: Unde venis – Quo vadis?

Quelle: Deutscher Wasserstoff- und Brennstoffzellenverband „Woher kommt die Energie für die Wasserstofferzeugung - Status und Alternativen“: http://www.hyweb.de/Wissen/docs2006/DWV_Woher-H2_NOV2006.pdf



Wasserstoff durch Dampfreformierung

48% H₂ weltweit aus Erdgas, Methan (CH₄)



→ hoher Energieaufwand und CO₂-Bildung

Vorteil: zentrale Erzeugung ermöglicht
CO₂-Sequestrierung bzw. Carbon Capture
and Storage (CCS)

F&E: Neue Katalysatoren für Mikroreformer

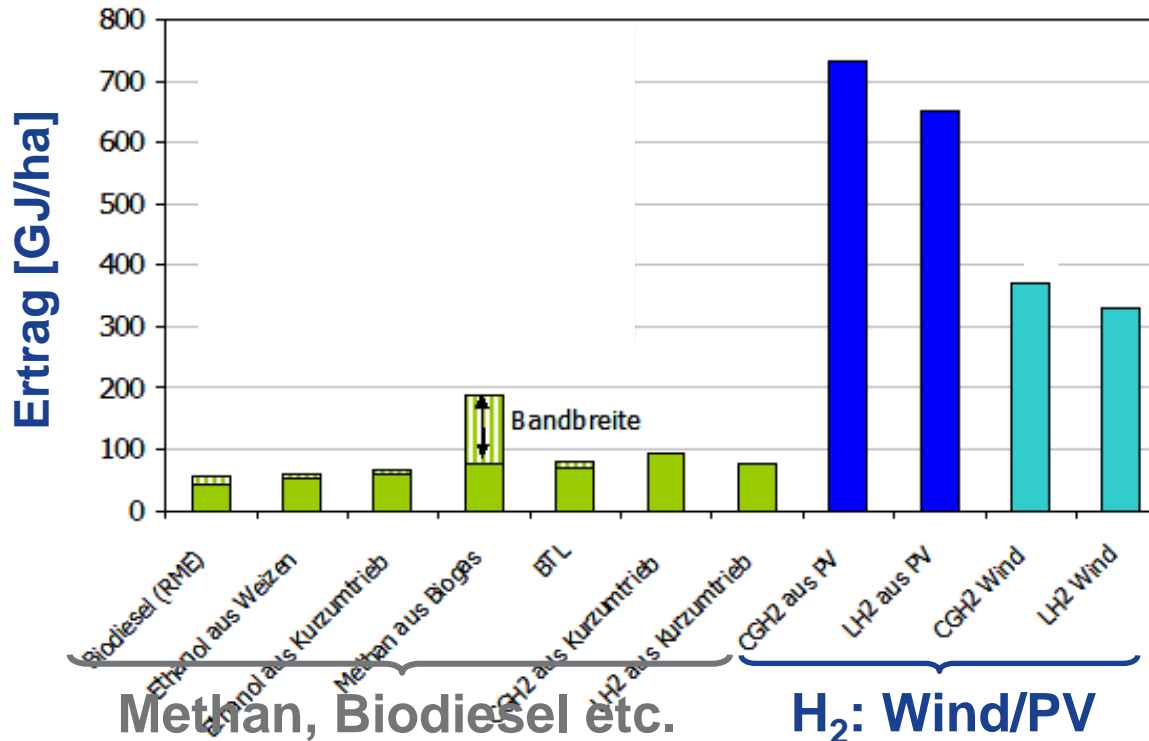


Dampfreformierungs-
anlage in Brunsbüttel

Wasserstoff aus Biomasse

Studie der Ludwig Bolkow Systemtechnik GmbH 2007

Produziert man Wasserstoff aus Photovoltaik- oder Windkraftanlagen auf einem Acker anstatt auf der gleichen Fläche Biokraftstoffe zu produzieren, so erhält man etwa 10mal mehr Kraftstoff



Quelle: http://www.hyweb.de/Wissen/docs2007/LBST-Analysis_Biofuels-vs-H2-wind-PV-yield_09OCT2007.pdf

Elektrolytische Wasserstoffherzeugung

Gesamtreaktion: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2$

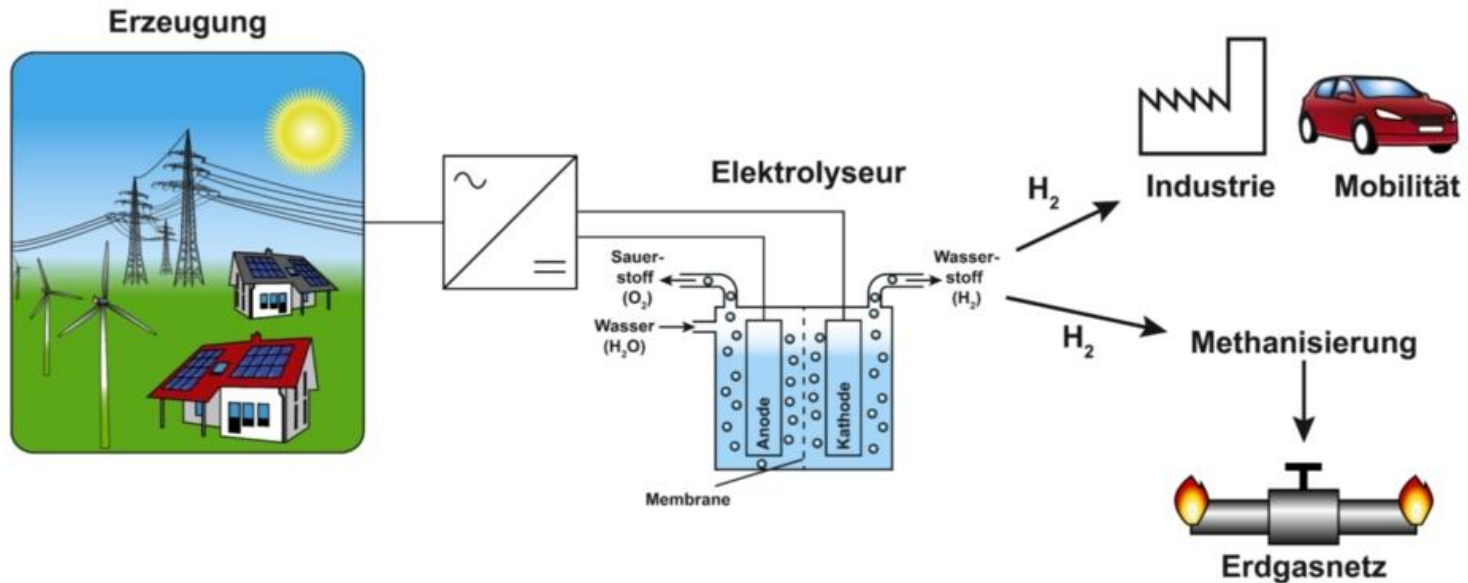
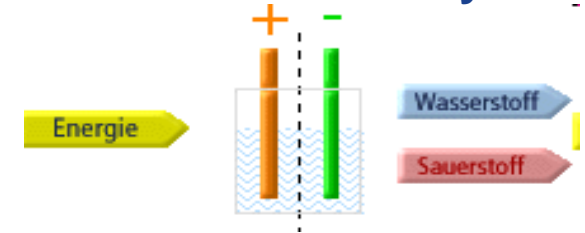
OER (Anode): $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$

HER (Kathode): $4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^- + 2 \text{H}_2$

Wirkungsgrad: 60 – 85%

Verfahren: Alkalische Elektrol., Membranelektrolyse, HT-Dampfelektrolyse

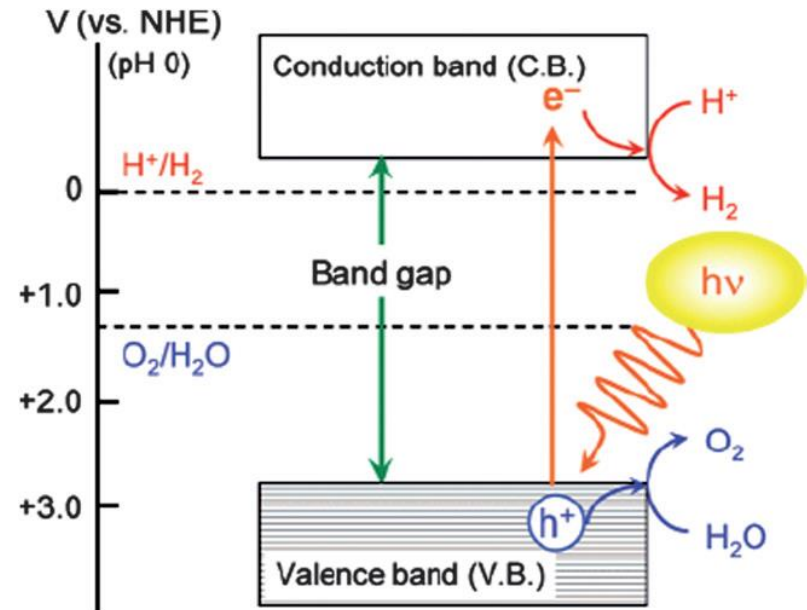
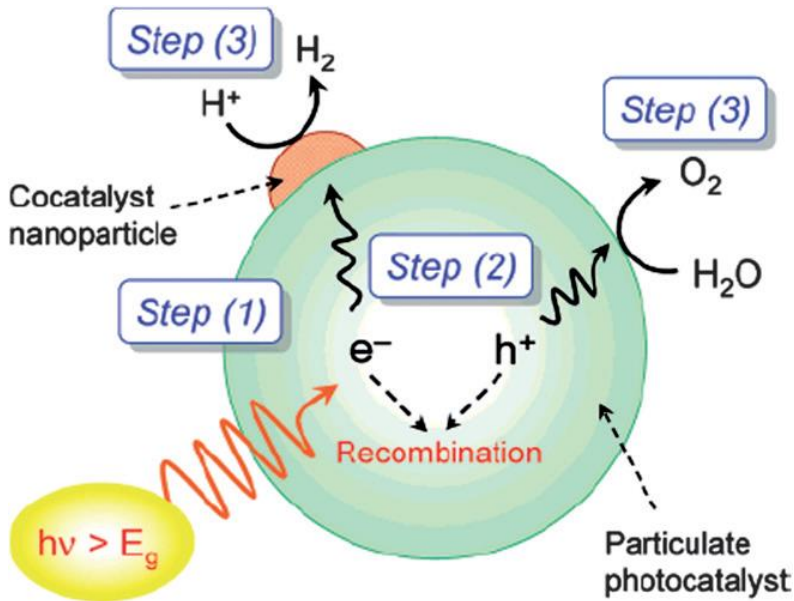
PEM Wasser-Elektrolyseur



Solare Wasserstoffherzeugung: Photokats

Erstes System demonstriert in 1971 → TiO_2 mit Pt als Co-Katalysator
Lit.: A. Fujishima and K. Honda, Nature 238 (1972) 38

Wasserspaltung theoretisch möglich ab etwa 1000 nm (1,23 eV), in realen Systemen liegt die erforderliche Energie bei 690 nm (~1,8 V) wegen der Überspannung durch Grenzflächeneffekte



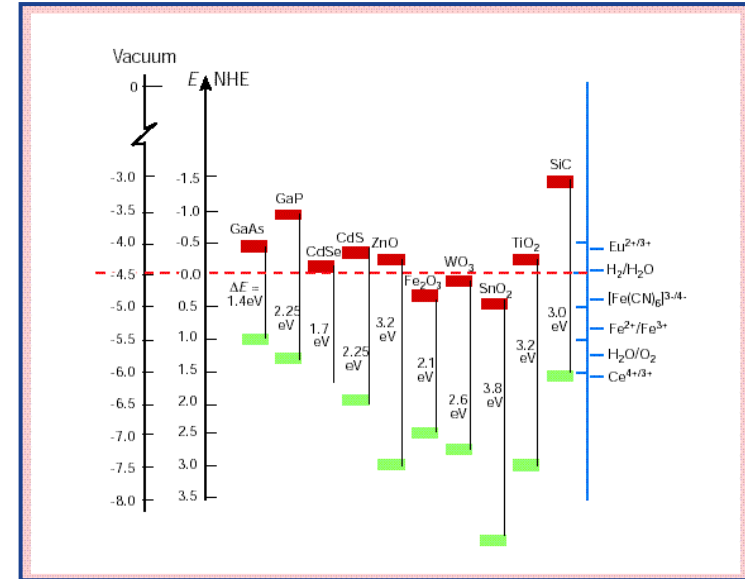
Solare Wasserstoffherzeugung: Photokatalysatoren

Randbedingungen für anorganische Materialien

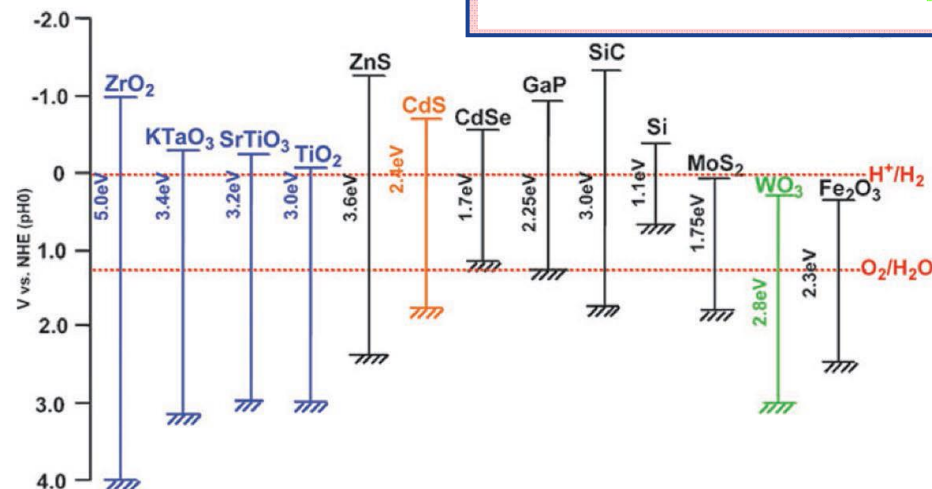
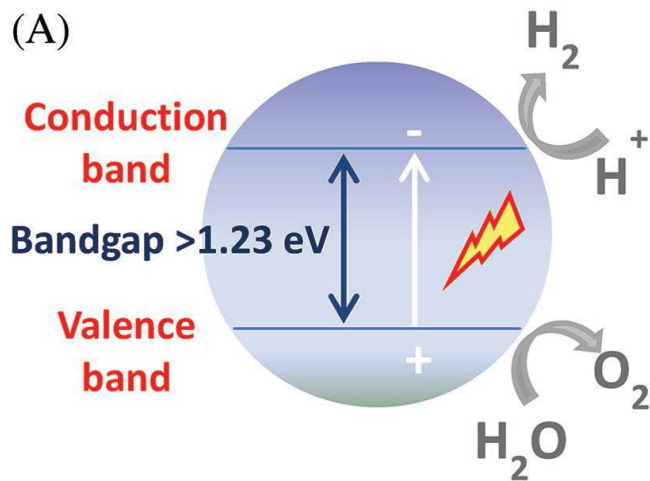
Bandlücke 2,0 – 3,0 eV

VB ~ -6,0 V unter Vakuumniveau

LB ~ -4,0 V unter Vakuumniveau

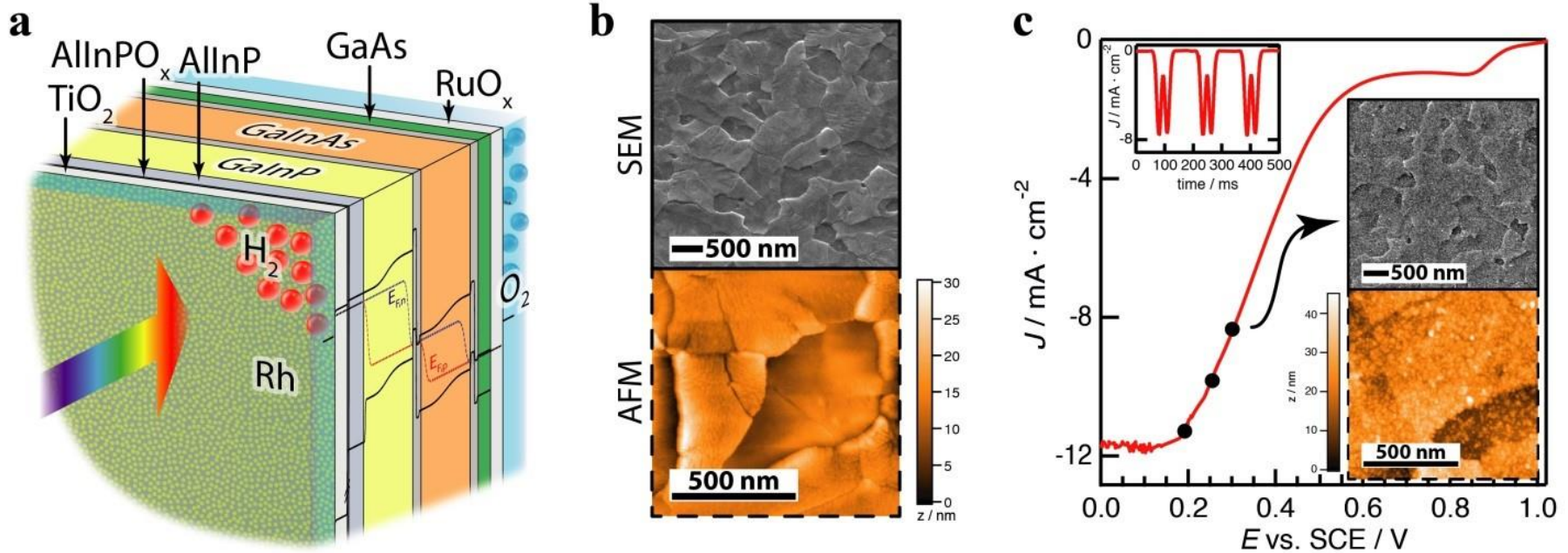


(A)



Solare Wasserstoffherzeugung: Rekord

Lit.: ACS Energy Letters 3 (2018) 1795, „Monolithic Photoelectrochemical Device for Direct Water Splitting with 19% Efficiency”



Kathode: Rh



Anode: $\text{Ru}^{\text{II/III/IV}}\text{O}_x$

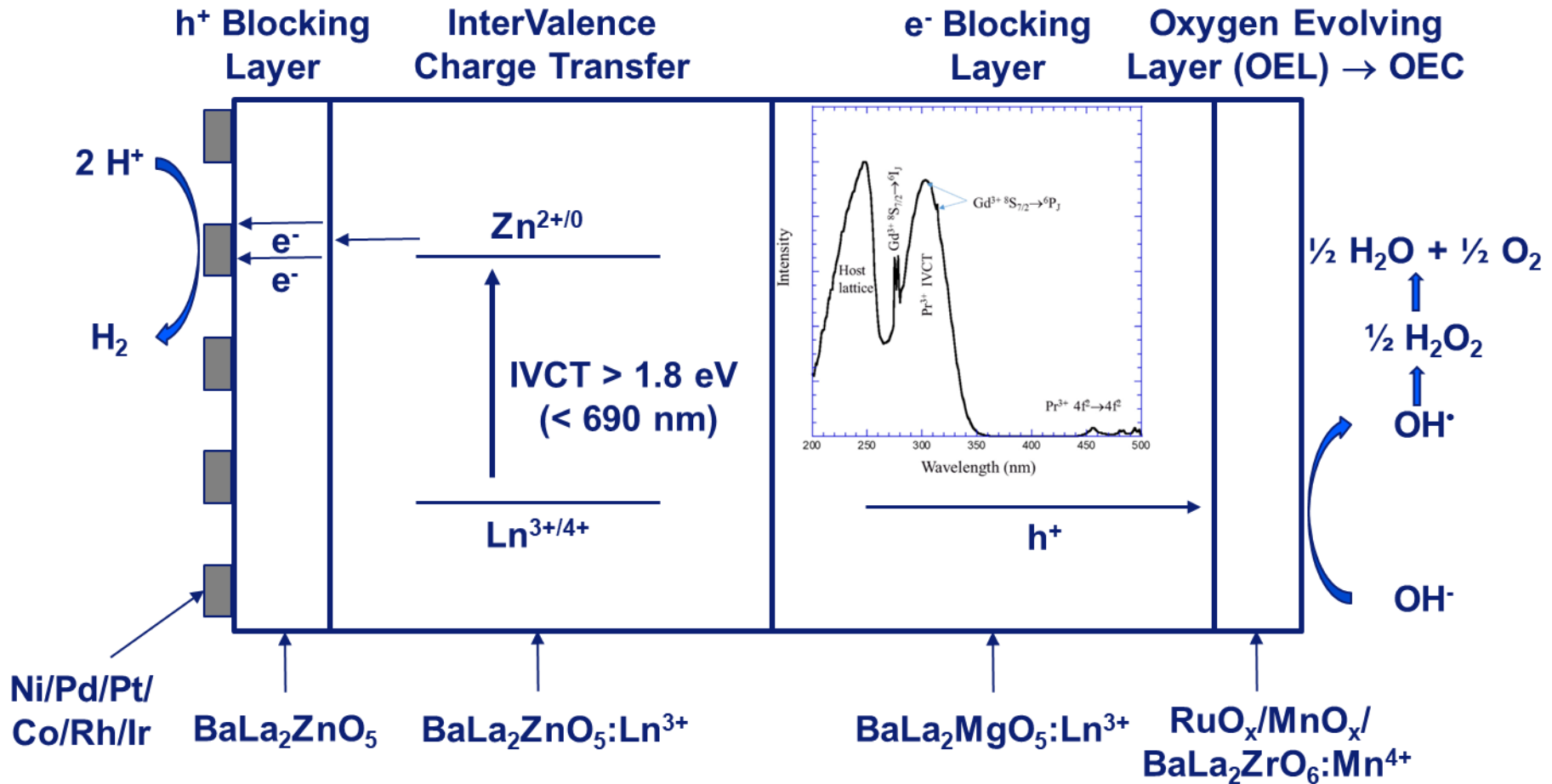


Probleme: Stabilität der Elektronen- und Lochleiter (Ga,In)(P,As) \rightarrow PH_3 , AsH_3

Absorptionskante von $\text{TiO}_2 \sim 3,2 \text{ eV}$

Solare Wasserstoffherzeugung: Keramik

Komposit-Keramik-Perowskite → $\text{Ba}_2\text{La}(\text{Mg,Zn})\text{O}_5:\text{Ln}^{3+}$ mit $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Tb}$



Zusammenfassung

Wasserstoff ist der Primärenergiebrennstoff im Universum

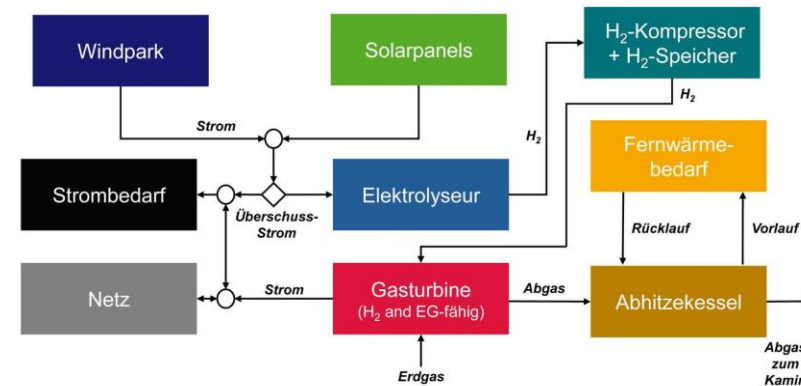
- Fusion von Wasserstoff zu Helium und Metallen (bis etwa Fe/Ni) in den Sternen liefert Energie für Milliarden von Jahren
- Fusionsprodukte: Wärme + Licht + die Elemente des Periodensystems

Wasserstoff ist ein wichtiges Reduktionsmittel in der chemischen Industrie und Metallurgie

- Basis der Ammoniak- und Düngemittelproduktion
- Zukunft der Stahlerzeugung

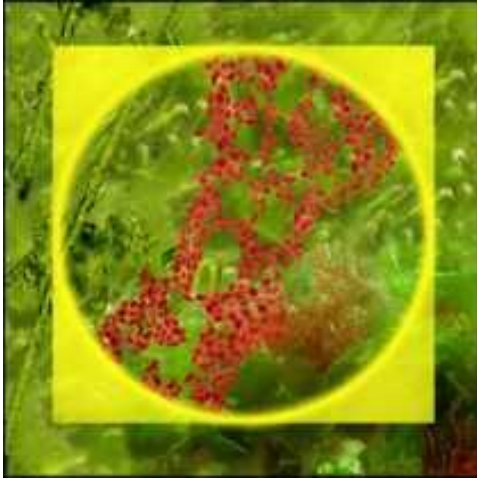
Wasserstoff ist der Energieträger der Zukunft

- Brennstoffzellen: Stromerzeugung
- Gasturbinen: Strom- und Wärmeerzeugung
- Wasserstoffverbrennungsmotoren: Mobilität
- Fusionsreaktoren: Zentrale Strom- und Wärmeerzeugung

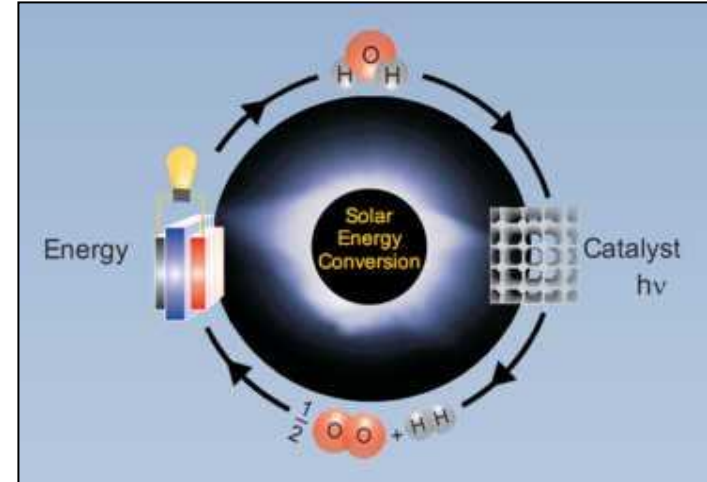


Ausblick

Wasserstoff als Basis einer globalen Energiewirtschaft ohne die irdische Atmosphäre mit Treibhausgasen zu belasten (Ergo: Entropieneutral!)



**Photobiologische H₂-Erzeugung
mit [Mn₄Ca]ⁿ⁺-Cluster
ca. 1 Mrd. Jahre Entwicklungszeit**



**Photokatalytische H₂-Erzeugung
mit anorganischen Oxiden
seit etwa 50 Jahren F&E**

**Vorschlag: Neues globales Manhattan-Projekt des 21. Jahrhunderts
→ H₂-Photoreaktoren als „Waffe“ gegen die Klimakrise**

Let solar light do the job (Science 315, 2007, 789; PNAS 103, 2006, 15729)

Ausblick

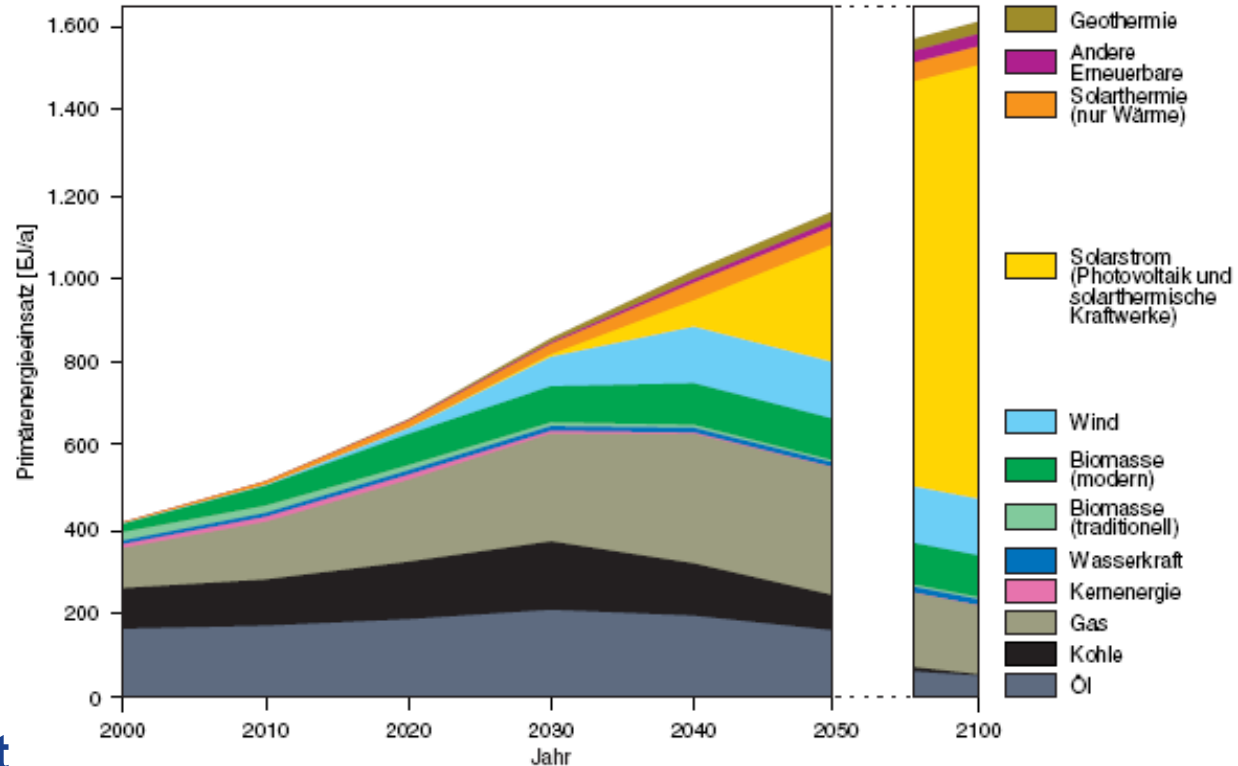
„Its time to act“

Zeitpunkt Daily CO₂

April 2013 398 ppm
 April 2022 420 ppm
 April 2023 423 ppm
 April 2024 427 ppm
 AGR ~ +4 ppm/y
 April 2033 ~ 463 ppm
 April 2053 ~ 550 ppm
 April 2100 ~ 750 ppm

~ 2 °C Ziel mit 50%-iger
 Wahrscheinlichkeit nicht
 mehr erreichbar

Zunahme des globalen Primärenergieverbrauchs



2000: 400 EJ/a → 2015: 580 EJ/a → 2100: 1200 EJ/a

Literatur

- Joseph J. Romm, *Der Wasserstoffboom*, Wiley-VCH, 2006
- R. Job, *Electrochemical Energy Storage*, De Gruyter, 2020
- R. Pöttgen, T. Jüstel, C. Strassert (eds.), *Rare Earth Chemistry*, De Gruyter, 2020
- M van der Voorde, *Hydrogen Production and Energy Transition*, De Gruyter, 2021
- T. Schmidt, *Wasserstofftechnik*, Hanser, 2. Auflage, 2022
- R. Pöttgen, T. Jüstel, C. Strassert (eds.), *Applied Inorganic Chemistry*, Vol. 1-3, De Gruyter, 2022

