

Elektrokatalyse der Wasserststoffoxidation – theoretische Grundlagen**

Elizabeth Santos und Wolfgang Schmickler*

Die Oxidation von Wasserstoff ist eine der fundamentalen elektrochemischen Reaktionen. Sie bildet die anodische Reaktion der wichtigsten Brennstoffzelle, von der viele Experten erwarten, dass sie die Grundlage einer zukünftigen Wasserstoff-Ökonomie bilden wird.^[1] Wegen ihrer Bedeutung ist sie intensiv untersucht worden; man hat sogar gemutmaßt, dass eine übermäßige Fokussierung auf diese Reaktion die Entwicklung der Elektrochemie um ein Jahrzehnt verzögert hat.^[2]

Die Geschwindigkeit der Wasserststoffoxidation hängt stark vom Elektrodenmaterial ab, und an den unterschiedlichen Metallen variiert sie über mehr als sechs Größenordnungen. An Metallen wie Quecksilber oder Blei verläuft sie extrem langsam, in der Nähe des Gleichgewichtspotentials sogar unmessbar langsam. An Platin hingegen ist sie so schnell, dass man sie zur Definition der Standardbezugselektrode herangezogen hat. Sie verhält sich damit völlig anders als Elektronentransferprozesse in der äußeren Sphäre, deren Geschwindigkeiten praktisch unabhängig vom Elektrodenmaterial sind^[3,4] und die gut durch die Theorie von Marcus beschrieben werden.^[5]

In der Vergangenheit gab es etliche Versuche, die katalytische Aktivität der Metalle für die Wasserststoffoxidation mit physikalischen oder chemischen Eigenschaften in Bezug zu setzen. So wurden, mit mäßigem Erfolg, phänomenologische Korrelationen zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Austrittsarbeit,^[6] der Stärke der Metall-Wasserstoff-Bindung^[7,8] und dem Anteil an leeren d-Orbitalen^[9] aufgestellt. In jüngster Zeit wurden Konzepte aus der Gasphasenkatalyse herangezogen, insbesondere die Lage des d-Band-Zentrums.^[10] Wir werden hier zeigen, dass die Prinzipien der Gasphasenkatalyse in der Tat auch auf elektrochemische

Reaktionen zutreffen, wegen des unterschiedlichen Verlaufs dieser Reaktionen aber auf andere Weise gelten.

Die Gesamtreaktion ist: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$. Der Anfangszustand ist das stabile Molekül, der Endzustand zwei Protonen in der Lösung, die durch Hydratation stabilisiert sind. An den meisten Metallen führt der erste Schritt zur Anreicherung von Protonen auf der Oberfläche, die dort nicht stabil sind und in die Lösung desorbieren. Dazu bedarf es einer thermischen Schwankung, die das bindende Orbital des Moleküls zum Fermi-Niveau E_F des Metalls anhebt; dabei gehen zwei Elektronen vom Molekül zum Metall über, die Bindung bricht auf, und das System relaxiert zu zwei Protonen.^[11] Deswegen muss ein guter Katalysator die Energie vermindern, die benötigt wird, um das bindende Orbital zum Fermi-Niveau anzuheben.

Im Unterschied zu Gasphasenreaktionen kann man die elektrochemische Wasserststoffoxidation nicht allein mit Ab-initio-Methoden behandeln, und zwar aus mehreren Gründen: 1) Die Wechselwirkung der Protonen mit Wasser ist sehr stark, eine realistische Rechnung müsste also viele Wassermoleküle berücksichtigen. 2) Es gibt keine konsistente Methode, das Elektrodenpotential in diese Rechnungen einzuführen. 3) Genausowenig kann man die Fluktuationen des Lösungsmittels, die das bindende Orbital zum Fermi-Niveau heben, darstellen. Deswegen haben wir in früheren Arbeiten^[11–13] einen Formalismus für elektrochemische Reaktionen mit Bindungsbruch entwickelt, der auf einer Kombination der erweiterten Hückel-Theorie, des Anderson-Newns-Modells^[14] und der Theorie des elektrochemischen Elektronentransfers^[15] beruht. Modellrechnungen mit idealisierten Zustandsdichten zeigten einen Mechanismus auf, mit dem ein d-Band, dessen Zentrum sich in der Nähe des Fermi-Niveaus befindet, die Aktivierungsenergie verringern kann. Der Wert einer Theorie erweist sich aber erst, wenn sie experimentelle Daten erklären kann. Deswegen wenden wir hier unsere Konzepte auf die Wasserststoffoxidation an einer Reihe von Metallen an, um deren katalytische Eigenschaften zu verstehen. Unser Ziel ist es dabei nicht, absolute Werte für die Aktivierungsenergie zu berechnen, sondern ihre Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial zu bestimmen.

Die Einzelheiten unserer Theorie haben wir früher veröffentlicht,^[11,12] deshalb behandeln wir hier nur ihre Anwendung auf die Wasserststoffoxidation. Die wichtigsten Größen, die die Wechselwirkung zwischen Metall und Molekül charakterisieren, sind die Chemisorptionsfunktionen $\Delta(\varepsilon)$ und $A(\varepsilon)$, die von der elektronischen Energie ε abhängen.^[14,16] Erstere bestimmt die Breite der molekularen Zustandsdichte (DOS) und ist definiert als:

$$\Delta = \pi \sum_k |V_{a,k}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad (1)$$

[*] Prof. Dr. W. Schmickler
Institut für Theoretische Chemie
Universität Ulm, 89069 Ulm (Deutschland)
Fax: (+49) 731-502-2819
E-Mail: wolfgang.schmickler@uni-ulm.de

Dr. E. Santos
Facultad de Matemática, Astronomía y Física
Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba (Argentinien)
und
Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung
Helmholtzstraße 8, 89081 Ulm (Deutschland)

[**] Wir danken Cristian Sanchez (Universität Córdoba, Argentinien), Axel Groß, Kay Pötting und Florian Wilhelm (Universität Ulm) für die Bestimmung der Zustandsdichten der Metalle. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schm 344/34-1, Sa 1770/1-1), der Europäischen Union (NENA-Projekt), von COST und von CONICET (Argentinien) unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Hierbei ist $V_{a,k}$ die Kopplungskonstante zwischen einem Wasserstoffatom und einem elektronischen Zustand k auf dem Metall. Wir interessieren uns für die Wechselwirkung mit dem d-Band; dazu können wir in erster Näherung die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten von k vernachlässigen und sie durch eine effektive Kopplung $|V_{\text{eff}}|^2$ ersetzen. Tabelle solcher effektiver Kopplungskonstanten finden sich bei Hammer and Nørskov.^[10,17] Die Summe über k geht dann in die Zustandsdichte $\rho_d(\varepsilon)$ des d-Bandes über:

$$\Delta(\varepsilon) = |V_{\text{eff}}|^2 \rho_d(\varepsilon) \quad (2)$$

Die andere Chemisorptionsfunktion $\Lambda(\varepsilon)$ beschreibt die Verschiebung des Wasserstoff-Niveaus aufgrund der Wechselwirkung mit dem Metall. Man erhält sie aus $\Delta(\varepsilon)$ durch eine Hilbert-Transformation (siehe Hintergrundinformationen). Die Zustandsdichten der wichtigsten Metalle finden sich in der Literatur oder können leicht mit den üblichen DFT-Programmen berechnet werden. Somit sind wir in der Lage, die Chemisorptionsfunktionen zu berechnen, und diese bestimmen, wie die Geschwindigkeit der Wasserstoffsäureoxidation von der Art des Metalls abhängt.

Die Werte der anderen Parameter sind weniger entscheidend, da sie für alle Metalle denselben Wert haben und damit den Trend nicht beeinflussen. Ihre Wahl wird in den Hintergrundinformationen begründet. Wir merken jedoch an, dass die Reorganisationsenergie des Protons etwa $\lambda = 3 \text{ eV}$ beträgt und sie damit einen großen Einfluss auf die Reaktion hat.

Die relative Lage der elektronischen Niveaus in der Lösung bezüglich des Fermi-Niveaus E_F hängt vom Elektrodenpotential ab. Zurzeit ist es nicht möglich, in unserem Modell eine absolute Energieskala aufzustellen, da wichtige Größen wie die Reorganisationsenergie oder der Verlauf des Potentials in der Doppelschicht an den verschiedenen Metallen nicht exakt genug bekannt sind. Wir wollen jedoch nicht versuchen, absolute Werte für die Aktivierungsenergien zu berechnen; vielmehr ist es unser Ziel, relative Werte zu erhalten und die große Bandbreite in der katalytischen Aktivität zu erklären. Deswegen haben wir für alle Metalle denselben, wohldefinierten Bezugszustand gewählt: das Elektrodenpotential, bei dem ein Wasserstoffmolekül in der Lösung eine elektronische Energie von -4λ hat. Diese Energie entspricht etwa derjenigen des Endzustandes unserer Reaktion: zwei Protonen auf der Elektrodoberfläche.

Wir haben die Kopplungskonstanten $|V_{\text{eff}}|^2$ und die elektronischen Zustandsdichten der (111)-Oberflächen der sd-Metalle Cu, Ag, Au und einer Reihe von Übergangsmetallen erhalten. In dieser Gruppe variieren die Kopplungskonstanten etwa um einen Faktor fünf (siehe Hintergrundinformationen); innerhalb einer Spalte des Periodensystems werden sie mit zunehmender Ordnungszahl größer, da die Valenzorbitale ausgedehnter werden und ihre Überlappung mit dem Wasserstoff zunimmt. Abbildung 1 zeigt beispielhaft die Zustandsdichten mehrerer Metalloberflächen; die beiden Übergangsmetalle Ni und Pt haben eine hohe Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus, während diejenigen der sd-Metalle wesentlich tiefer liegen.

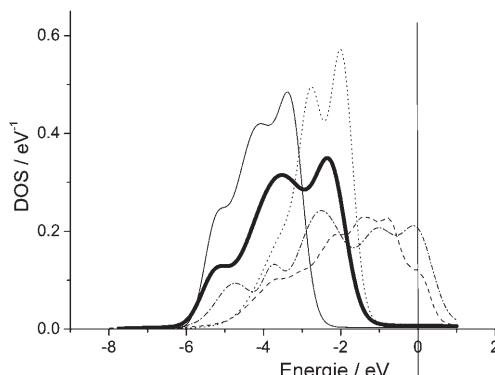


Abbildung 1. Oberflächenzustandsdichten der d-Bänder von einigen der untersuchten Metalle. Die Integrale über die Zustandsdichten wurden auf 1 normiert; die vertikale Linie entspricht dem Fermi-Niveau. Dünne Linie: Ag(111); dicke Linie: Au(111); gepunktete Linie: Cu(111); Striche und Punkte: Pt(111); gestrichelte Linie: Ni(111).

Mit diesen Daten haben wir Potentialflächen als Funktion der Bindungslänge r zwischen den Wasserstoffatomen und der verallgemeinerten Solvenskoordinate q berechnet. Letztere bezeichnet die Konfiguration des Lösungsmittels und ist aus der Marcus-Theorie bekannt.^[5] Kurz gesagt: Eine Solvenskoordinate q bezeichnet eine Konfiguration, in der das Lösungsmittel mit einem Teilchen der Ladung $-q$ im Gleichgewicht wäre. Somit ist das neutrale Molekül im Gleichgewicht mit einer Solvenskonfiguration von $q=0$, und zwei vollständig geladene Protonen entsprechen $q=-2$. Zwei Beispiele für solche Potentialflächen sind in Abbildung 2 gezeigt. Auf diesen Flächen verläuft die Reaktion auf folgende Weise: Am Anfang besteht das System aus dem Molekül und befindet sich in dem Tal bei $q=0$, $r=r_0$, wobei r_0 den Gleichgewichtsabstand bezeichnet. Der Endzustand, zwei Protonen, entspricht dem Tal mit der Sohle bei $q=-2$. Dieses Tal wird mit zunehmendem r tiefer, weil die Coulomb-Abstoßung abnimmt. Anfangs- und Endzustand sind durch eine Barriere getrennt, deren Sattelpunkt die Aktivierungsenergie festlegt. Aus der Abbildung 2 wird deutlich, dass die Art des Metalls einen großen Einfluss auf die Form der Potentialflächen ausübt. Insbesondere ist an Platin wegen des Einflusses des d-Bands die Barriere wesentlich niedriger als an sp-Metallen.

Aus solchen Oberflächen haben wir die Aktivierungsenergie der Wasserstoffsäureoxidation berechnet und sie mit experimentellen Daten für den Logarithmus der Austauschstromdichte verglichen; die Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt. Die Aktivierungsenergien sind bezüglich der Energie angegeben, die das Molekül im Innern der Lösung hat. Sie stellen kein absoluten Werte dar, sondern geben den allgemeinen Trend wieder. Zusätzlich zu den aufgelisteten sd- und Übergangsmetallen haben wir auch Rechnungen für ein generisches sp-Metall durchgeführt, indem wir die Kopplungskonstante $|V_{\text{eff}}|^2 = 0$ gesetzt haben, und die Ergebnisse mit experimentellen Werten für typische sp-Metalle wie Cd und Pb verglichen, deren Austauschstromdichten in der Größenordnung von $10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$ liegen. Leider streuen die experimentellen Daten erheblich. Das kann nicht nur daran liegen, dass viele Werte an polykristallinen Elektroden ge-

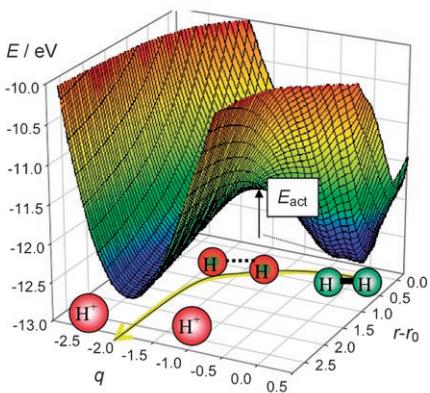
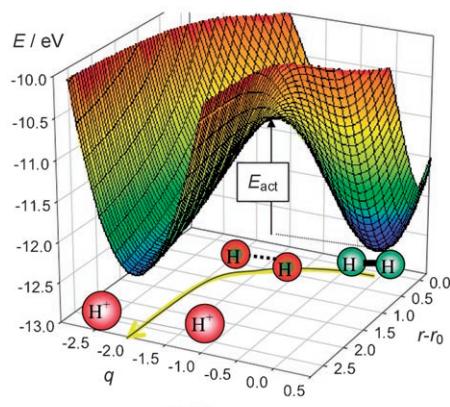
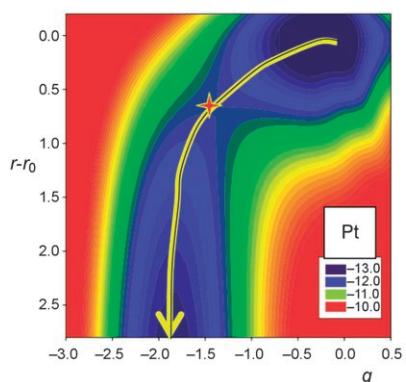
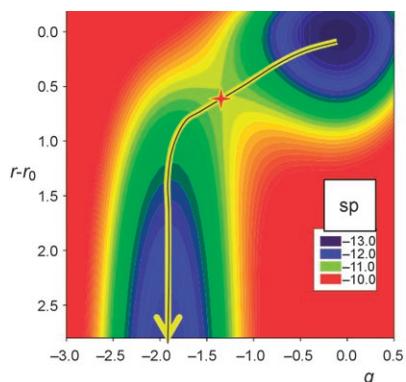


Abbildung 2. Potentialflächen für die Oxidation von H_2 als Funktion der Bindungslänge r und der Solvenskoordinate q . r_0 bezeichnet den Gleichgewichtsabstand, r ist in atomaren Einheiten angegeben (1 a.u. = 0.529 Å). Oben: sp-Metall; unten: Platin. Die roten Kreuze bezeichnen die Sattelpunkte.

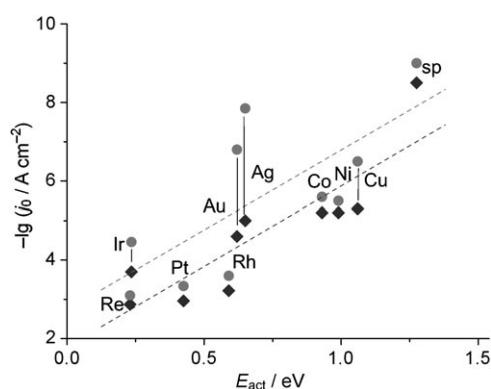


Abbildung 3. Experimentelle Daten für die Austauschstromdichte j_0 der Wasserstoffoxidation, aufgetragen gegen die von uns berechneten Werte für die Aktivierungsenergie. Die experimentellen Daten wurden der Zusammenstellung von Nørskov et al.^[8] entnommen; zusätzlich haben wir Werte für Ni und Cu aus Lit. [9] verwendet. Wo mehr als zwei experimentelle Werte existierten, haben wir die Extremwerte genommen, um den Bereich anzuzeigen. Für sp-Metalle haben wir die Werte von Cd und Pb verwendet. Die Linien sind Angleiche an die beiden experimentellen Datensätze.

messen wurden. Die Hauptgründe für die Streuung dürften unterschiedliche Techniken zur Präparation der Elektroden und unterschiedliche Messmethoden sein. Als allgemeine Regel gilt: Wahrscheinlich sind die höheren Geschwindig-

keiten genauer, denn Verunreinigungen inhibieren die Reaktion, und nicht adäquate, d.h. zu langsame Messmethoden ergeben zu niedrige Werte. Wie dem auch sei, es gibt eine gute Korrelation zwischen den von uns berechneten Aktivierungsenergien und den experimentellen Geschwindigkeiten. Insbesondere erklären unsere Rechnungen sehr gut den großen Unterschied zwischen Übergangsmetallen wie Pt, Re, Ir auf der einen Seite und Ni und Co auf der anderen. Alle diese Metalle haben eine sehr hohe DOS am Fermi-Niveau, allerdings sind Ni und Co wesentlich weniger aktiv, da ihre Kopplungskonstanten (2.82 eV^2 und 3.4 eV^2) viel kleiner sind als die der erstgenannten Metalle, die zwischen 8 eV^2 und 14.6 eV^2 liegen. Das Verhalten der drei sd-Metalle wird stärker von den Kopplungskonstanten beeinflusst (die von Cu zu Au zunehmen) als von den Zustandsdichten. Die Ursache für die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit an sp-Metallen ist natürlich die Abwesenheit eines d-Bandes beim Fermi-Niveau.

Die Aktivierungsenergie wird von der Wechselwirkung des bindenden Orbitals des Wasserstoffmoleküls mit dem d-Band bestimmt, wenn es aufgrund einer Fluktuation zum Fermi-Niveau angehoben ist. In diesem kritischen Zustand beträgt die Besetzung des bindenden Orbitals etwa eins, sodass ein Elektron schon zum Metall übergegangen ist. Abbildung 4 zeigt einige Beispiele für die DOS des H_2 -Moleküls im aktivierte Zustand. An Pt(111) ist die DOS des bindenden Orbitals erheblich verbreitert: Sie weist

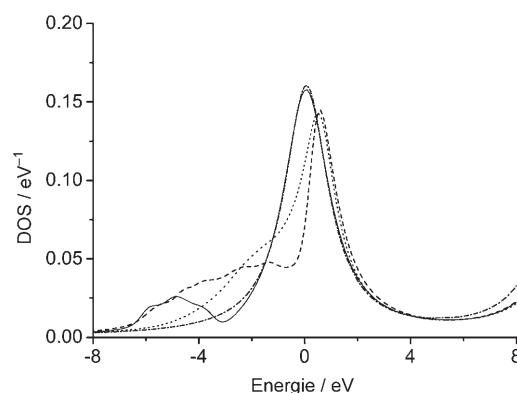


Abbildung 4. Zustandsdichten des Wasserstoffmoleküls im aktivierte Zustand; nur das bindende Orbital wird gezeigt. Volle Linie: Ag(111); gestrichelte Linie: Pt(111); gepunktete Linie: Ni(111); Striche und Punkte: sp-Metall.

ein breites Maximum auf, das schon in den Bereich oberhalb des Fermi-Niveaus verschoben ist und deswegen nicht zur Energie beiträgt, und einen ca. 4 eV breiten Teil, der unterhalb von E_F liegt. Demgegenüber beeinflusst Ni(111) trotz seiner hohen Zustandsdichte am E_F die DOS des Moleküls kaum, weil seine Kopplungskonstante zu klein ist. Ag(111) spaltet trotz der tiefen Lage seines d-Bandes das bindende Orbital in ein breites Maximum bei E_F und in eine kleinere Spitze, die nahe der Mitte des d-Bandes liegt. In diesem Fall spielt die starke Kopplung des Ag(111) eine größere Rolle als die günstige Lage des d-Bandes bei Ni(111). In Abwesenheit eines d-Bandes wird das Orbital nur verbreitert. Einen wichtigen Beitrag zur Energie des Systems erhält man durch Integration der elektronischen Energie über den besetzten Teil der molekularen Zustandsdichte.^[17] Deswegen verhindert eine starke Aufspaltung oder Verbreiterung des bindenden Orbitals im aktivierte Zustand die Aktivierungsenergie und katalysiert somit die Reaktion.

Schließlich möchten wir anmerken, dass es eine Gruppe von Metallen wie Ta, Nb und Ti gibt, die wir nicht behandelt haben, obwohl sie eine hohe Zustandsdichte am Fermi-Niveau aufweisen. Diese Metalle sind in wässriger Lösung von einer Oxidschicht bedeckt und deshalb schlechte Katalysatoren.

Unsere Rechnungen beruhen auf der Annahme, dass der Bindungsbruch zu zwei Protonen auf der Oberfläche führt. Diese Annahme ist sicher richtig für Metalle wie Cu, Ag, Au, Co und Ni, die im Potentialbereich der Oxidation atomaren Wasserstoff nicht adsorbieren. Die Metalle der Platingruppe adsorbieren jedoch Wasserstoff bei kleinen Überspannungen, und in diesem Bereich könnte die Desorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Falls dem so ist, würden unsere Rechnungen erklären, warum der Bindungsbruch schneller ist als die Desorption.

Offensichtlich ist unsere Methode zur Abschätzung der Geschwindigkeiten nur eine Näherung, selbst wenn sie zumindest so genau zu sein scheint wie die verfügbaren experimentellen Daten. Die Genauigkeit unserer Rechnungen kann erheblich verbessert werden, indem man die Zustandsdichte des Wasserstoffmoleküls mithilfe der üblichen quantenchemischen Programme als Funktion der Bindungslänge berechnet. Dies sollte bessere Werte liefern, dürfte aber nur wenig zum weiteren Verständnis beitragen.

Elektronentransfer mit gleichzeitigem Bindungsbruch spielt bei vielen wichtigen elektrochemischen Reaktionen eine Rolle; als Beispiele seien die Reduktion von Sauerstoff oder Chlor genannt. In letzteren Reaktionen wird im entscheidenden Schritt das bindende Orbital zum Fermi-Niveau verschoben und nimmt dabei Elektronen auf. Somit können sie, mit den nötigen Abänderungen, mit demselben Modell beschrieben werden. Insbesondere sollte auch ein guter Ka-

talytator für diese Reaktionen eine hohe Dichte von d-Orbitalen am Fermi-Niveau haben.

Wir haben hier gezeigt, dass man die katalytische Aktivität von Metallelektroden für die Wasserstoffoxidation auf der Grundlage zweier Konzepte verstehen kann: der Zustandsdichte des d-Bandes und der Stärke seiner Wechselwirkung mit dem Molekül. Hammer und Nørskov haben beschrieben,^[17] dass dieselben Konzepte die Dissoziation des H₂ im Vakuum bestimmen. Es gibt jedoch einen entscheidenden Unterschied: Bei der elektrochemischen Reaktion geht der Bindungsbruch mit dem Übergang von zwei Elektronen einher; deshalb ist im aktivierte Zustand das bindende Orbital zum Fermi-Niveau verschoben, und die Zustandsdichte des Moleküls in diesem Zustand ist entscheidend. Nichtsdestoweniger ist es befriedigend, dass dieselben Konzepte, selbst wenn sie anders agieren, gebraucht werden können, um diese Reaktion sowohl in der Gasphase als auch in der elektrochemischen Zelle zu verstehen.

Eingegangen am 29. Mai 2007

Online veröffentlicht am 20. September 2007

Stichwörter: Brennstoffzellen · Elektronentransfer · Heterogene Katalyse · Wasserstoffoxidation

- [1] J. K. Nørskov, C. H. Christensen, *Science* **2006**, *312*, 1322.
- [2] J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan, *Surface Electrochemistry*, Plenum, New York, **1993**.
- [3] T. Iwasita, W. Schmickler, J. W. Schultze, *Ber. Bunsen-Ges.* **1985**, *89*, 138.
- [4] E. Santos, T. Iwasita, W. Vielstich, *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 431.
- [5] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966.
- [6] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **1972**, *39*, 163.
- [7] S. Trasatti, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* **1977**, *10*, 213.
- [8] J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandelov, U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, J23.
- [9] B. E. Conway, E. M. Beatty, P. A. D. DeMaine, *Electrochim. Acta* **1962**, *7*, 39.
- [10] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Adv. Catal.* **2000**, *45*, 71.
- [11] E. Santos, W. Schmickler, *Chem. Phys.* **2007**, *332*, 39.
- [12] E. Santos, M. T. M. Koper, W. Schmickler, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 421.
- [13] E. Santos, W. Schmickler, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 282.
- [14] D. M. Newns, *Phys. Rev.* **1969**, *178*, 1123.
- [15] W. Schmickler, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *237*, 152.
- [16] R. A. van Santen, *Theoretical Homogeneous Catalysis*, World Scientific, Singapore, **1991**.
- [17] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **1995**, *343*, 211.
- [18] A. Groß, *Theoretical Surface Science*, Springer, Berlin, **2003**.
- [19] M. S. Mizielinski, D. M. Bird, M. Persson, S. Holloway, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 084710.