

## Gutachten

zum Thema

### "Biomimetische Chemie"

für die

*Enquete-Kommission II des Landtags von Nordrhein-Westfalen*

Vorab-Erläuterung: Das Gutachten fasst zu den vorgegebenen Fragestellungen die Literaturmeinungen und veröffentlichten Ergebnisse, vermischt mit den Ansichten des Autors, der Molekülchemiker ist, zusammen. Da manche der Themen, die in diesem Zusammenhang von Bedeutung sind, in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit innerhalb der Chemie erfahren haben, existiert auch eine Reihe von recht aktuellen Übersichtsartikeln, die einzelne Bereiche in komprimierter Form beleuchten. Manche der allgemeineren Aussagen, die im Gutachten getroffen werden, sind solchen Artikeln oder Kommentaren entnommen, die an entsprechender Stelle zitiert werden. Die Übersichten beschreiben darüber hinaus auch einzelne Systeme, die von anderen Autoren entwickelt wurden und die z.T. auch im Rahmen des Gutachtens kurz Erwähnung finden. An diesen Stellen hat der Autor dieses Gutachtens es oftmals vorgezogen, nicht die Originalarbeit zu zitieren, sondern einen Übersichtsartikel, in dem die Arbeit kurz zusammengefasst wird, wengleich man das bei einer wissenschaftlichen Publikation aus vielerlei Gründen anders halten würde. Beim Verfassen des Gutachtens ist sein Autor jedoch davon ausgegangen, dass das Interesse der Leserschaft an einer ausladenden Referenzliste und den detaillierten Arbeiten eher gering ist. Falls Interesse an allen Originalzitate besteht, ist eine Modifizierung des Gutachtens dahingehend problemlos möglich.

#### **1. Forschungsstand der biomimetischen Chemie sowie ihr Anwendungspotenzial für die chemische Industrie.**

Enzyme katalysieren Reaktionen, die für die chemische Industrie von Interesse sind, mit hoher Effizienz und Selektivität unter physiologischen Bedingungen. Sie ermöglichen eine Vielzahl bemerkenswerter Reaktionen ausgehend von kleinen Molekülen, die beispielsweise Bestandteile der Luft sind. Da solche Moleküle, wie zum Beispiel  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$ , typischerweise thermodynamisch vergleichsweise stabil sind, erfordert ihre erfolgreiche Nutzung eine vorhergehende Aktivierung, und Enzyme verwenden hierzu oftmals Metallionen. Leider können diese „idealen Katalysatoren“ mangels ausreichender Zugänglichkeit und Stabilität abseits von den natürlichen Systemen nur selten in chemischen Laboratorien eingesetzt werden. Aktuelle Katalysatorforschung versucht daher, solche Enzyme als Vorbilder zur Synthese von künstlichen, niedermolekularen Analoga zu nutzen, die ähnliche aktive Zentren aufweisen und eine annähernd vergleichbare Reaktivität besitzen. Dabei unterscheidet man zwischen biomimetischer Chemie, in der ein aktives Zentrum naturgetreu nachgebildet wird, und bioinspirierter Chemie, bei der die strukturelle Übereinstimmung mitunter nur minimal ist, aber die Funktion gewährleistet wird.

Ein Problem, dem sich die biomimetische Chemie stellen muss, ist die fehlende Proteinhülle. Sie ist maßgeblich für die Selektivität und die Reaktionsgeschwindigkeit (über Vororientierung des Substrates) sowie für den Schutz des aktiven Zentrums verantwortlich. Molekulare Modelle, die sowohl die Struktur als auch die Funktion nachahmen, sind daher bislang rar. Der Schlüssel dorthin liegt beim Liganddesign (ein Ligand ist der Teil einer Metallverbindung, der das Metall umgibt), und hier muss in Zukunft insbesondere die zweite Koordinationssphäre (der Teil des Liganden, der über die Bindung des Metallions hinausgeht) berücksichtigt werden, eventuell über den Einsatz von Proteinen, wie sie in den Enzymen auftreten.<sup>1</sup>

Die biomimetische Chemie hat in den letzten 20 Jahren rasante Fortschritte gemacht, und im Bereich der Molekülchemie konnten ausgefeilte Systeme entwickelt werden, die enzymatische Funktionen nachahmen bzw. zum Verständnis derselben beitragen können. Viele dieser Systeme basieren jedoch auf komplizierten, synthetisch anspruchsvollen Liganden und erfordern eine aufwendige Komplex-Präparation, was ihr Potential für die chemische Industrie einschränkt. Systeme aus dem Bereich der Material-Chemie (heterogene Phase) lassen sich vielleicht mit vergleichsweise geringerem Aufwand

herstellen, sind aber mitunter nur noch entfernt mit den biologischen Systemen verwandt und lassen sich weniger leicht verfeinern und maßschneidern.

Unabhängig von diesen Problemen stellen enzymatische Systeme eine wertvolle Inspiration und Motivation bei der Entwicklung effizienter künstlicher Katalysatoren dar. Die Entwicklung braucht jedoch Zeit, denn aufgrund der fehlenden Protein-Hülle und anderer Co-Faktoren sind nicht wenige Probleme zu umschiffen. Ein Beispiel mag dies verdeutlichen: Die lösliche Methanmonooxygenase, ein Enzyme mit zwei Fe-Ionen im aktiven Zentrum, katalysiert eine Reaktion, die – insbesondere auch im Zusammenhang mit der Energiewirtschaft – von hohem Interesse für die chemische Industrie ist: Die selektive Oxidation von Methan mit Sauerstoff zu Methanol. Inzwischen wird seit 30 Jahren am Nachbau der reaktiven Einheit gearbeitet; der Reiz liegt hier natürlich vor allem in der Simulierung der Funktion. Begonnen wurde mit der strukturellen Modellierung und dem Verständnis der spektroskopischen Eigenschaften des Enzyms. Dann lag der Fokus auf der Nachahmung von reaktiven Intermediaten im Katalysezyklus und schließlich auf der erfolgreichen Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Es werden kontinuierlich immer weiter Fortschritte gemacht, und inzwischen existieren einige wenige Systeme, die nicht-aktivierte Kohlenwasserstoffe stöchiometrisch oxidieren können, aber bis zu einem selektiven, biomimetischen Modellkatalysator der Alkane oder gar den stabilsten Kohlenwasserstoff, Methan, in Alkohole überführt, sind noch einige Schritte zu gehen.<sup>2</sup>

Es lässt sich also zusammenfassen, dass das Potenzial der biomimetischen Chemie für die chemische Industrie prinzipiell groß ist, doch der Zeithorizont ist eher lang, was nicht überraschen sollte, wenn man bedenkt, dass die Enzyme über Milliarden von Jahren von der Natur optimiert wurden.

## **2. Kann eine biomimetisch-chemische Fixierung von Kohlenstoffdioxid und Wasserspaltung mittels Sonnenstrahlung (künstliche Photosynthese) technisch-industriell gelingen?**

Die ergiebigsten erneuerbaren Energiequellen stehen nicht ununterbrochen zur Verfügung (die Sonne geht unter und Wind lässt irgendwann nach), was in irgendeiner Form die Speicherung von Energie erforderlich macht. Über Milliarden von Jahren hat unsere Biosphäre die Sonne genutzt, um über die Photosynthese Nahrung und Brennstoff zu erzeugen. Im Zuge der Photosynthese wird Solarenergie eingefangen, konvertiert und in Form von chemischen Bindungen gespeichert; dazu wird zunächst das Primärprodukt NADPH (ein Reduktionsmittel der Natur, das formal Hydrid-Ionen überträgt) erzeugt, das dann zur Synthese von Kohlenhydraten – ausgehend von CO<sub>2</sub> – dient (siehe Abb. 1); die Verbrennung ihrer Folgeprodukte (auch im Zuge des Stoffwechsels) liefert CO<sub>2</sub> zurück. Die Verrottung von Materialien, die aus Kohlenhydraten aufgebaut sind, unter sauerstoffarmen Bedingungen und hohem Druck liefert *fossile Brennstoffe*, deren Energiedichte deutlich höher ist als die der Kohlenhydrate oder ihrer unmittelbaren Folgeprodukte, doch dieser Prozess erfordert Zeit. Die fossilen Ressourcen werden daher immer knapper, da sie viel schneller verbraucht als erzeugt werden. Im Hinblick auf unser Ökosystem, wäre es jedoch unklug, deswegen bei der Planung zum Ersatz der fossilen Brennstoffe auf die Produkte „zeitgenössischer“ Photosynthese (z.B. Holz) zu setzen. Stattdessen sollte man das inzwischen erreichte Wissen über die Photosynthese nutzen, um *künstliche photosynthetische Systeme* zu entwickeln. Insbesondere in den letzten Jahren konnte ein detailliertes, molekulares Verständnis der photosynthetischen Strukturen und Mechanismen entwickelt werden, das uns prinzipiell erlaubt, bestimmte Aspekte der biologischen Prozesse nachzuahmen, um *solare Brennstoffe* zu produzieren. Ziel sollte es dabei jedoch nicht sein, jede einzelne Komponente des natürlichen Systems nachzuahmen. Vielmehr sollten diese Komponenten neue Technologien inspirieren, die vielleicht nicht ganz naturgetreu (und somit auch in der Effizienz unterlegen) sind, dafür aber auch Vorteile besitzen.<sup>4</sup> Beispielsweise liegt die Effizienz des Lichteinfangs und der Ladungstrennung (zentrales Prinzip der Photosynthese, siehe unten) nahezu bei 100 %. Verluste, beispielsweise aufgrund von Stoffwechsel und der Verwendung von intermediären Energieträgern, reduzieren die Gesamteffizienz danach jedoch auf wenige Prozent.<sup>4</sup> Im Prinzip könnten künstliche Systeme derartige Probleme umgehen, indem sie weniger energieübertragende Schritte verwenden.

Neben dem erwähnten effizienten Lichteinfang und der Ladungstrennung sind zwei weitere zentrale Elemente der Photosynthese die Produktion von O<sub>2</sub> aus Wasser

(Wasseroxidation) und die Nutzung der so generierten Reduktionsäquivalente zur parallelen Produktion eines Energieträgers.

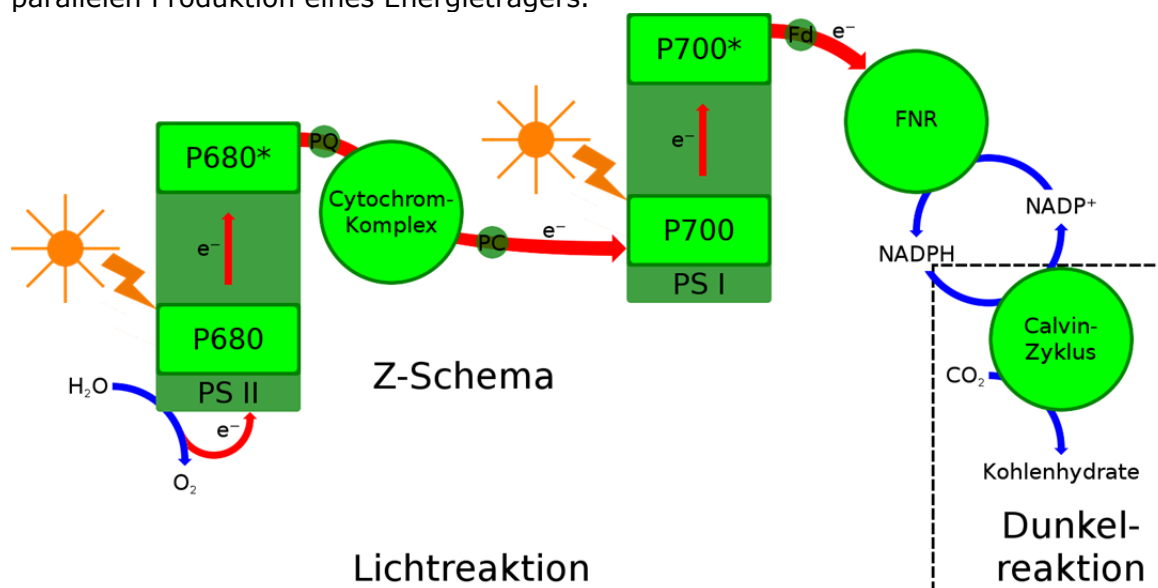


Abbildung 1: Ein vereinfachtes Schema der natürlichen Photosynthese in grünen Pflanzen. Durch Licht angeregte Elektronen werden über eine Reihe von Elektronentransfer-Ketten (sowohl im PS II als auch in PS I) schließlich zur Reduktion des Koenzyms NADP<sup>+</sup> verwendet. Das so entstehende NADPH wird anschließend verwendet, um aus CO<sub>2</sub> Kohlenhydrate zu produzieren.<sup>3</sup>

Im natürlichen System handelt es sich bei letzterem, wie bereits erwähnt, um die Kohlenhydrate, die im Photosystem I unter Verwendung von NADPH (ohne Metallbeteiligung) in einer komplexen Reaktionskette aus CO<sub>2</sub> erzeugt werden. Ein biomimetischer Prozess müsste somit photochemisch ausgehend von aus Wasser freigesetzten Elektronen ein genügend starkes Reduktionsmittel erzeugen, das dann von einer „Synthese-Einheit“ zur Konvertierung von CO<sub>2</sub> zu Kohlenhydraten genutzt werden kann. Ein effizientes künstliches System dieser Art ist bislang noch nicht bekannt (siehe 2c).

Man kann jedoch auch einfacher denken und die aus dem Wasser generierten Elektronen zur Reduktion der Protonen des Wassers nutzen, denn die Generierung von Wasserstoff ist mechanistisch vergleichsweise leicht zu bewerkstelligen. Ein Ansatz zur zukünftigen Gewinnung von Energie im Zuge einer künstlichen Photosynthese besteht daher in der lichtgetriebenen Spaltung von Wasser zu Sauerstoff und Wasserstoff, deren Zusammenführung in Brennstoffzellen dann Energie liefert.

Damit die Wasseroxidation, entweder in Kombination mit der Wasserstoff-Generierung oder der CO<sub>2</sub>-Reduktion, effizient erfolgen kann, sind Katalysatoren erforderlich, und zwar für jeden dieser Redox-Prozesse. Dabei stellt insbesondere die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff ein anspruchsvolles Problem dar, da zur Bildung eines Sauerstoffmoleküls aus Wasser eine Vielzahl von Bindungen gebildet und gebrochen werden müssen, in Kombination mit vier Elektronentransferschritten. Noch schwieriger ist die Katalyse der Reduktion von CO<sub>2</sub> zu Wertprodukten, und auch beim Lichteinfang gilt es, viele Hürden zu überwinden.

Im Folgenden befasst sich das Gutachten zunächst mit Möglichkeiten zur Realisierung des Lichteinfangs bevor bislang bewerkstelligte Reaktionen diskutiert werden.

## 2a. Lichteinfang und Elektrokatalyse

Die Lichtenergie der Sonne wird im Photosystem durch ein Netz von Pigment-Protein-Antennenkomplexen absorbiert und sehr effizient zum photochemischen Reaktionszentrum transferiert. Dort findet eine Ladungstrennung statt, die die freie Energie für die weiteren chemischen Reaktionen liefert.<sup>3</sup>

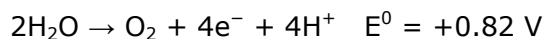
Jedwedes künstliche System, das Licht zur Synthese von Wertprodukten ausnutzen soll, benötigt ebenfalls Lichtsammel-Einheiten. Folgende wichtige Funktionen müssen somit

von einem photoelektrochemischen (PEC) System für die Produktion eines Brennstoffs geleistet werden:<sup>5</sup>

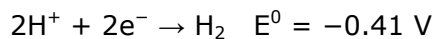
- 1) Effizienter Lichteinfall mit hohem molekularem Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) (idealerweise vergleichbar mit  $\epsilon = 90.000 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$  der natürlichen Antennenkomplexe), der einfallende Photonen in Elektronen-Loch-Paare überführt, die dann in Redoxreaktionen zur Generierung eines Brennstoffes verbraucht werden.
- 2) eine effiziente Ladungstrennung und ein schneller Ladungstransport
- 3) robuste und effiziente Elektrokatalyse

Da nur wenige Materialien all diese Funktionen gleichzeitig in hinreichender Form erfüllen, wurden sie oft in speziellen Anordnungen auf verschiedene Materialien verteilt.

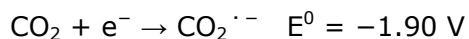
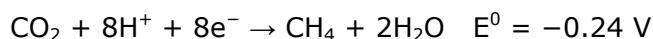
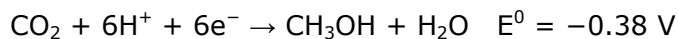
Ein Halbleiter als Licht-Absorber trägt sowohl dafür als auch für die Ladungstrennung Sorge. Anorganische Halbleiter sind daher im Moment die vielversprechendsten Lichteinfall-Systeme, zumal sie gleichzeitig oftmals hohe Stabilitäten und Quantenausbeuten mit sich bringen. Um die Lichtempfindlichkeit der Halbleiter, bei denen es sich oft um Oxidmaterialien handelt, zu steigern und die Absorption in den längerwelligen Bereich zu rücken (bei gleichzeitiger Erhaltung des Reduktionspotentials), werden häufig zwei Halbleiter gekoppelt (Tandem-Zelle), die im sichtbaren Bereich absorbieren; auch dies ist in gewisser Weise biomimetisch, denn schließlich verwendet auch die Natur zwei gekoppelte Photosysteme (siehe Abb. 1), um mit sichtbarem Licht die vergleichsweise große Potentialdifferenz (siehe die folgenden Potentialbetrachtungen) zu überwinden. Alternativ können auch Farbstoffe angekoppelt werden, deren Anregung dann ein Elektron in das Leitungsband (z.B. von  $\text{TiO}_2$ ) überführt (*dye-sensitized solar cell*, kurz *DSSC*). Photo-generierte Löcher die die Halbleiteroberfläche erreichen, können dann Elektronen von Wassermolekülen abstrahieren, aus denen am Ende  $\text{O}_2$  entsteht. Bei pH 7 beträgt das Nernst Potential (gegen Normalwasserstoff-Elektrode) dafür +0.82.



Die Elektronen im Leitungsband können parallel zur Reduktion von Protonen zu Wasserstoff dienen.



Eine Nutzung der im Zuge der Wasseroxidation generierten Elektronen und Protonen zur Überführung von  $\text{CO}_2$  in  $\text{C}_1$ -Moleküle, wie  $\text{CO}$ , Ameisensäure, Formaldehyd, Methanol oder Methan ist ebenfalls denkbar, und zwar theoretisch bei folgenden Standardpotentialen<sup>5</sup>:



Obwohl die  $\text{CO}_2$  Reduktion in Kombination mit der Wasseroxidation somit theoretisch bereits bei einer Potentialdifferenz von 1.06 V erreicht werden könnte (Methan-

Synthese), wird in der Praxis aufgrund von Überspannungen eine deutlich höhere Differenz benötigt,<sup>5</sup> und dies gilt auch für die H<sub>2</sub>-Generierung.

Um solche Überspannungen zu senken, ist es vorteilhaft, entweder unter recht basischen oder sauren Bedingungen zu arbeiten, und man benötigt die erwähnten Katalysatoren, sowohl für die Reduktion (Brennstoff-Synthese, H<sub>2</sub> oder C<sub>1</sub>-Produkte) als auch insbesondere für die Oxidation (O<sub>2</sub>-Bildung), die folglich ebenfalls im Fokus aktueller Forschung stehen.

Während für die Katalyse der H<sub>2</sub>-Synthese bereits viele Varianten zur Auswahl stehen (auch dort besteht natürlich trotzdem noch Optimierungspotential), sieht die Situation für die CO<sub>2</sub>-Reduktion anders aus. Unter den obengenannten Solarbrennstoffen, die ausgehend von CO<sub>2</sub> generiert werden können, werden CO und Ameisensäure (bzw. dessen Anion, Format) am leichtesten gebildet, da diese Reaktionen nur zwei Elektronen erfordern. Alle anderen Verbindungen der obigen Gleichungen, wie Methanol oder Methan erfordern mehr Elektronen, was ihre Bildung mechanistisch komplex und langsam macht. Maßgeschneiderte Katalysatoren werden entsprechend benötigt, die molekularer oder aggregierter Natur sein können. Wasserstoff wird bei einem vergleichbaren Potential gebildet wie die C<sub>1</sub>-Bausteine (siehe oben). Dies ermöglicht zwar alternativ die Erzeugung von H<sub>2</sub> als Treibstoff, doch will man C<sub>1</sub>-Energieträger erzeugen, kann diese Reaktion auch zum unerwünschten Nebenpfad werden. Zur CO-Generierung sei noch erwähnt, dass es auch hier natürliche Vorbilder gibt: es existieren *Metalloenzyme*, die (allerdings nicht lichtgetrieben) CO<sub>2</sub> zu CO reduzieren können, welches dann als Energiequelle genutzt wird. Katalysatorforschung zur CO<sub>2</sub>→CO Konvertierung orientiert sich daher mitunter an diesen Enzymen, die dafür teilweise Nickel-Ionen nutzen. Bei erfolgreicher Kopplung solcher Katalysatoren an oben beschriebene Lichteinfang-Einheiten könnte über ein entsprechend künstliches Verfahren photochemisch generiertes CO anschließend beispielsweise über das Fischer-Tropsch-Verfahren zu Kohlenwasserstoffen weiterverarbeitet werden.

Da die Zusammenstellung aller relevanten Elemente für ein *eigenständiges PEC-Wasserspaltungssystem* (2 Katalysatorsysteme, zwei oder mehr lichtabsorbierende Komponenten, Kontaktschichten oder molekulare Verbindungseinheiten, Membranen oder Drähte, etc.) in idealer Weise eine Herausforderung an sich darstellt, haben sich in der Vergangenheit die meisten Studien lediglich auf einen Teil solcher Bauelemente konzentriert, und diesen dann durch Anlegen eines externen Spannungspotentials oder durch Zugabe von Opferreagentien getestet und optimiert. Im Fokus stand dabei in den letzten Jahren insbesondere die Wasseroxidation.

## 2b. Die Wasseroxidation in Kombination mit der Wasserstoff-Synthese

Die Wasseroxidation ist ein energieintensiver Prozess, sowohl im Hinblick auf die zugrunde liegende Thermodynamik als auch aufgrund zusätzlicher Überspannungen und hoher Aktivierungsbarrieren. Nichtsdestotrotz könnte ein adequates Katalysesystem in Kombination mit einem effizienten Lichtsammelsystem die Wasseroxidation und gleichzeitige Herstellung von Wasserstoff oder anderer Solarbrennstoffe mit hinreichender Effizienz ermöglichen.<sup>6</sup> Schon seit längerer Zeit wird die Elektrolyse von Wasser zur Speicherung von Energie genutzt (ca. 80% Energieeffizienz),<sup>7</sup> doch um die Spaltung mit Licht zu erreichen, müssen die erforderlichen Überspannungen mit Katalysatoren erheblich gesenkt werden. In den letzten Jahren wurde daher sehr intensiv zur Wasserspaltung geforscht, aus den unterschiedlichsten Richtungen, und es konnten tatsächlich auch signifikante Fortschritte gemacht werden, die beispielsweise in einem Review<sup>8a</sup> von 2010 zusammengefasst; auch danach gingen die Entwicklungen rapide weiter. Den **Flaschenhals** stellt dabei die **Wasseroxidation** dar, die im natürlichen System an einem Manganoxid-Cluster im Photosystem II abläuft (Oxygen Evolving Complex, OEC). Interessanterweise nimmt das Photosystem II unter den Bedingungen, unter denen es arbeitet, bei hoher Lichtintensität Schaden, aber die Natur hat einen Reparaturzyklus entwickelt, so dass sich das komplexe Enzym selbst heilen kann. Biomimetische Systeme müssten dazu ebenfalls in der Lage sein, und es lag nahe, solche Systeme auf Basis von Manganoxiden zu entwickeln, doch lange Zeit konnten nur inkrementelle Fortschritte gemacht werden. Ein Durchbruch in dieser Richtung gelang D. G. Nocera et al. 2008 mit Oxiden eines anderen Elementes: Cobalt. Es wurde gezeigt, dass sich aus einer wässrigen Lösung von Cobalt(II)- und Phosphat-Ionen

elektrochemisch selbstorganisiert eine Cobaltoxid-Schicht (Co-OEC) abscheiden lässt, die bei niedrigem Überpotential in der Lage ist, elektrochemisch  $O_2$  aus Wasser freizusetzen und sich bei Deaktivierung auch selbst regeneriert.<sup>9</sup> Diese Erkenntnisse wurden in der Folgezeit genutzt, um ein „künstliches Blatt“ zu entwickeln (eines der wenigen bislang bekannten eigenständigen PEC-Wasserspaltungssysteme), in dem eine solche Cobaltoxid-Schicht als Anode über eine lichtabsorbierende triple-junction a-Si-Schicht ( $\rightarrow$  Dreifach PV-Zelle) mit einer NiMoZn-Metallegierung als Kathode zur Generierung von Wasserstoff verknüpft ist.

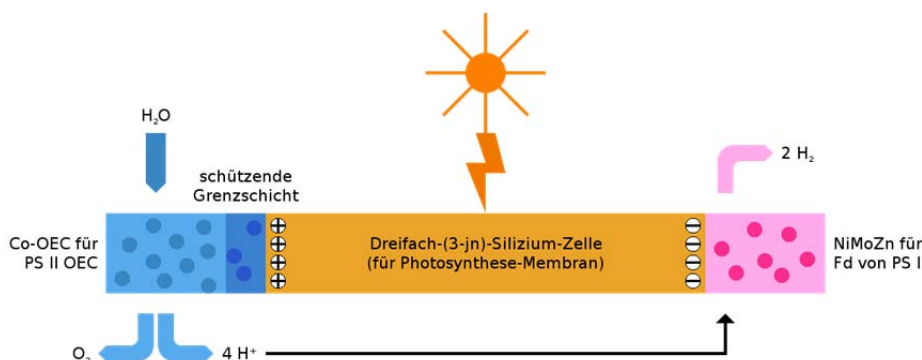


Abbildung 2: Ein „künstliches Blatt“ nach D. G. Nocera.<sup>10</sup>

Bei Sonnenlichtbestrahlung setzt ein solches Blatt an seiner einen Seite Sauerstoff und an der anderen Seite den „Brennstoff“ Wasserstoff frei.<sup>10</sup> Im Rahmen dieser Arbeiten wurde auch das Konzept der „personalized Energy“ (PE)<sup>11</sup> entwickelt, nach dem Lichtenergie am Tage zur Wasserelektrolyse genutzt und der gebildete Wasserstoff gespeichert wird. Dieser kann dann bei Bedarf in einer Brennstoffzelle mit Sauerstoff wieder zusammengeführt werden, so dass Energie und Wasser generiert werden.

Da Wasserstoff und Sauerstoff an entgegengesetzten Seiten eines solchen Blattes entstehen, ist die Trennung der Reaktionsprodukte trivial. Das Hauptproblem künstlicher Blätter liegt in dem großen Weg, den die Protonen von der Anode zur Kathode zurückzulegen haben (siehe Abb. 3, rechts) und der natürlich mit der Ausdehnung des Blattes auch immer größer wird; bereits bei einer Größe/Oberfläche von wenigen  $cm^2$  beobachtet man bereits signifikante Ohmsche Spannungsabfälle und somit große Abnahmen in der Gesamteffizienz.<sup>6</sup> Dies wird am Element von Nocera et al. deutlich, das STH-Effizienzen (STH = solar-to-hydrogen = Solarenergie-zu-Wasserstoff) von 4.7 % für eine drahtgebundene Anordnung erreicht, aber nur 2.5 % für ein drahtloses System.<sup>9</sup> Die Einführung von protonenleitenden Membranen, die strukturierte Photoelektroden verbinden, könnte hier Abhilfe schaffen, allerdings erhöht dies wiederum die Komplexität (und damit den Preis), die man mit der drahtlosen Konzeption ursprünglich gering halten wollte.<sup>6</sup>

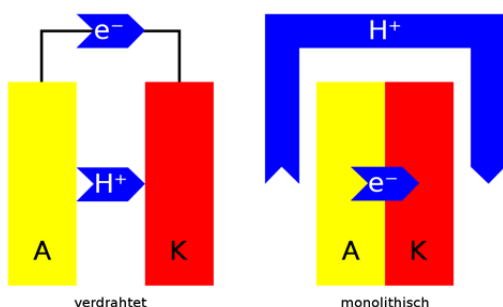


Abbildung 3: Schematische Darstellung<sup>5</sup> des Protonen- und Elektronentransports in verdrahteten bzw. monolithischen Elektrodenanordnungen; A = Anode, K = Kathode

Eine Alternative zu **drahtlosen künstlichen Blättern** wie dem obigen (Abb. 2 entspricht der rechten Seite von Abb. 3) stellen **verdrahtete PEC/Photovoltaik(PV)-Tandemzellen** (Abb. 3 linke Seite) dar, die in gewisser Weise PV-betriebenen Wasserelektrolyse-Einheiten ähneln, aber den Vorteil haben, dass zwischen einem Stromerzeugungsmodus und einem Brennstoffherstellungsmodus gewechselt werden kann.<sup>6</sup> Dies erlaubt eine Verfahrensweise nach der die Brennstoff-Herstellung nur dann erfolgt, wenn das Angebot an Solarenergie den Bedarf an Strom überschreitet. Bis zu diesem Zeitpunkt wird die

benötigte Elektrizität jedoch direkt aus Solarenergie erzeugt, so dass die Zwischenspeicherung eines Brennstoffs (Wasserstoff) entfällt. Dies ist prinzipiell von Vorteil, da auf diese Weise Wandlungsverluste vermieden werden, doch die Kosten eines solchen, relativ komplizierten Systems sind auch deutlich höher. Hier erscheinen drahtlose Konzeptionen attraktiver, denn die Abwesenheit von Drähten und externen Verbindungen vereinfacht die Gestaltung des Gerätes enorm.

**Kosten, Effizienz, Kommerzialisierung.**- Ein Problem der PE stellt die Tatsache dar, dass ein Herunterbrechen der gegenwärtigen Technologie auf die individuelle Stufe ökonomisch nicht machbar ist. Die meisten Energiesysteme sind mit PE nicht vereinbar, da sie für die Funktion in großem Maßstab und mit hoher Effizienz maßgeschneidert wurden.<sup>11</sup> Um PE nutzbar zu machen, müsste somit ganz neu konzipiert und umstrukturiert werden. Damit sie attraktiv wird, müssen nicht nur die Wasserspaltungsreaktionen – wie oben geschildert – optimiert werden, sondern auch die Brennstoffzellen, die Wasserstoffspeicherung etc.<sup>11</sup> Der Erfinder des oben beschriebenen künstlichen Blattes, D. G. Nocera, hat – unterstützt von einem indischen Sponsor – eine Firma (Sun Catalytix) gegründet, die allerdings innerhalb der vorgegeben Zeit mit der technischen Umsetzung noch nicht so weit gekommen ist, wie ursprünglich geplant, so dass das Konzept zunächst verlassen werden musste.<sup>12</sup> Gegenwärtig ist es daher schwer, den Weg irgendeines synthetischen Photosynthese-Bauelementes zum Markt vorherzusagen. Es besteht Konsens, dass die Kombination von hoher Effizienz mit geringen Kosten die eigentliche Barriere für die Technologie darstellt.<sup>12</sup> Da die Nutzung unkonventioneller Quellen, beispielsweise durch Fracking, die Verfügbarkeit von Erdöl/gas erhöht, sinken die Erdgas-Preise und somit die Kosten für die Erzeugung von Wasserstoff aus Methan ( $1.25 \text{ \$ kg}^{-1}$ ), und jede neue Technologie müsste es damit aufnehmen können. Hinzu kommt, dass wie oben erwähnt die Wasserstoff-Infrastruktur noch nicht ausgebildet ist. Ein Hauptnachteil des Nocera-Systems ist, dass es im Hinblick auf die Effizienz noch zu wünschen übrig lässt (STH-Umwandlungseffizienz = 4.7% (siehe oben) für ein  $2 \text{ cm}^2$  großes Zwei-Elektroden-Element (verdrahtet) bei fast neutralen pH-Werten, 300 mV  $\text{O}_2$ -Überspannung). Nach Literaturangaben müsste die STH größer als 16 % sein und das System müsste länger als 15.000 h zersetzungsfrei arbeiten.<sup>26</sup> Gegenwärtig wird versucht, die benötigte Menge an Silizium zu reduzieren und die Produktion zu erhöhen (Roll-to-roll Printing, Abscheidung des Katalysators oder ggf. auch des Halbleiters auf Silizium).<sup>12</sup>

Die Leistung eines solchen und auch anderer monolithischer PV-getriebener Elektrolysesysteme wird durch die Stromstärke, die das PV-Element liefern kann bestimmt. Eine Erhöhung der Leistung solcher PV-Zellen wird aufgrund der komplizierten Strukturen mit mehreren Sperrschichten, die wiederum nötig sind, um die benötigte Spannung von 1.6 V zu erreichen, nur schwer zu realisieren sein.<sup>6</sup> Alternativ kann man eine Zelle mit nur einer oder zwei Sperrschichten (Einzel- oder Doppelzelle) in Kombination mit einer *Photoelektrode* konstruieren, die einen Schottky-Kontakt zur wässrigen Lösung bildet. Bei geeigneter Kooperation der PV-Einheit mit der Photoelektrode sind Effizienzen von 16 % denkbar.<sup>6</sup> Eines der besten Beispiele für einen solchen Aufbau ist eine p-GaInP<sub>2</sub>-Photokathode, der ein einzelner p-GaAs-n-GaAs-Übergang vorgespannt ist. Die STH-Effizienz beträgt dabei 12.4 %, <sup>6</sup> doch die Kosten einer solchen Vorrichtung sind sehr hoch, und ein großes Problem stellt die erhebliche Photokorrosion dar. Trotz dieser Probleme und der Tatsache, dass die für III-V-Materialien benötigten Elemente (insbesondere Indium) nicht reichhaltig auf der Erde vorkommen, werden aufgrund ihrer hohen Effizienz weitere Untersuchungen an dieser Materialklasse durchgeführt, denn Kosten-Studien zeigen, dass die Effizienz eines Elementes den Kilopreis des damit generierten  $\text{H}_2$  stärker beeinflusst als die Gerätekosten (pro  $\text{m}^2$ ) oder die Lebensdauer.<sup>6</sup> Die Ergebnisse neuerer Studien<sup>13</sup> zur technischen und ökonomischen Durchführbarkeit der solaren Wasserspaltung in industriellen Anlagen und Maßstäben räumten PEC-Zellen jedenfalls Potential ein: Während Wasserstoff, der mit PV-gekoppelten Elektrolysesystemen (erreichte Effizienz 18%) erzeugt wird, trotz sinkender PV-Preise, noch immer nicht wettbewerbsfähig mit solchem ist, der mit Kohle-erzeugter Elektrizität generiert wurde ( $4.09 \text{ \$ kg}^{-1}$ ), sieht man die Möglichkeit, dass bei weiterem technischen Fortschritt mit Hilfe von PEC-Wasserspaltung Wasserstoff zu Preisen von  $2\text{--}4 \text{ \$ kg}^{-1}$  bereit gestellt werden kann.<sup>13</sup> Der Schlüssel liegt hier bei der Material-Synthese und -Effizienz. Die ideale

Produktionsmethode sollte im großen Maßstab zu bewerkstelligen sein, aber dennoch Kontrolle auf der Nanoskala ermöglichen.<sup>5</sup>

**Weitere Optimierung des Wasseroxidationskatalysators und des Lichtabsorbers.**- Die Verwendung von Cobaltoxiden als Wasseroxidationskatalysatoren ist noch nicht ideal (geringes Vorkommen, Vergesellschaftung mit anderen Metallen und große Verteilung von Cobalt auf der Erde), und auch die Effizienzen befinden sich, wie dargestellt, noch nicht in dem gewünschten Bereich. Gegenwärtig wird daher versucht, Ähnliches auch mit den häufiger in der Natur vorkommenden Metallen Mangan oder (idealerweise) Eisen zu leisten.

Um den Stabilitäts- und Kostenproblemen zu begegnen wurde von Miller et al. eine monolithische Mehrfach-PEC/PV-Zelle entwickelt,<sup>14a</sup> in der eine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder WO<sub>3</sub>-Photoanode durch eine amorphe SiGe:H-Tandemzelle vorgespannt wird, und für diese Art der Anordnung wurde der Begriff "Hybrid-Photoelektrode" geprägt.<sup>6</sup> Die Effizienz dieses frühen Versuchs (2004/2005) war nur mäßig (0.7 % STH für WO<sub>3</sub>), doch die Stabilität (vor allem auch im sauren Milieu) war vielversprechend.<sup>6</sup> Anstelle der PV-Zelle kann auch eine Farbstoffsolarzelle (DSSC) verwendet werden, dessen Kombination mit WO<sub>3</sub> durch Augustynski und Grätzel bereits 2001 eine STH von 4.5 % geliefert hatte. In den letzten Jahren wurde dann über STHs von 1.17 und 3.1 % für nanostrukturierte Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DSSC- bzw. WO<sub>3</sub>/DSSC-Elemente berichtet.<sup>14b, 6</sup>

Systeme wie die in diesem Abschnitt beschriebenen, in denen PV mit PEC gekoppelt wird, gehören zu den Anordnungen, die allgemein die höchsten STF (Solar-to-fuel) Effizienzen erreichen, doch ein Problem stellen die immer noch zu hohen Kosten dar.<sup>7</sup> Eine Schlüsselkomponente ist die Metalloxid-Photoelektrode der PEC-Einheit, denn sie bestimmt üblicherweise die Leistung solcher Systeme über den Photostrom, den sie bereitstellt. Entsprechend intensiv wird in dieser Richtung geforscht und nach halbleitenden Photoelektroden gesucht, die eine gute Lichtabsorption im sichtbaren Bereich mit einer effizienten Ladungstrennung und hoher chemischer Stabilität vereinen. Bis heute wurde kein Material gefunden, das diese Eigenschaften in gewünschtem Maße vereint.<sup>6</sup> Metalloxide bieten sich aufgrund ihrer vergleichsweise hohen chemischen Stabilität an, die allerdings von Metall zu Metall auch vom pH-Wert abhängt. Viele Vertreter haben große Bandlücken und nur mäßige optische Absorptionskoeffizienten; die katalytischen Aktivitäten sowie die Ladungsträgerbeweglichkeit und -lebensdauer sind oft gering.<sup>6</sup> Tatsächlich sind in Abwesenheit von PV große Bandlücken nötig, um die Wasserspaltung möglich zu machen, doch sie gehen automatisch mit einer schlechten Lichtabsorption im sichtbaren Bereich einher, so dass häufig ein Sensibilisator erforderlich ist (→ DSSC, siehe oben). Beispielsweise existiert ein System in dem [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> als Sensibilisator für TiO<sub>2</sub> dient und das IrO<sub>2</sub> (Nanopartikel) als Oxidationskatalysator verwendet. Allerdings musste eine Spannung von 330 V angelegt werden, um die Wasseroxidation einzuleiten, da das Reduktionspotential auf der TiO<sub>2</sub> Leitungsband-Seite zu gering war, und der Elektronentransfer vom IrO<sub>2</sub> zu den Elektronenlöchern des [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> war so langsam, dass die Effizienz 0.9 % nicht überschritt (die Umsatzzahl betrug lediglich 16). Dieses Beispiel dient somit eher dem „proof-of-principle“ für die Möglichkeit der Kombination einer Farbstoff-sensibilisierten Photoanode mit nanostrukturierten Wasseroxidationskatalysatoren.<sup>6</sup>

TiO<sub>2</sub>, mit dem die Forschung zur lichtgetriebenen Wasserspaltung Anfang der 70er Jahre einsetzte, ist nachwievor ein interessantes Material mit vielen positiven Eigenschaften (schneller Elektronentransport, gute photokatalytische Aktivität, hohe chemische Stabilität). Da seine große Bandlücke die maximale Energieumwandlungseffizienz jedoch auf 1–2 % beschränkt und durch Dotierung zwar die Absorption von sichtbarem Licht aber auch die Geschwindigkeit der Ladungsträgerrekombination erhöht wird, gehen PEC-Forscher zunehmend davon aus, dass TiO<sub>2</sub> als Lichtabsorber für Anwendungen mit Solarenergieumwandlung am Ende nicht geeignet ist.<sup>6</sup>

Allgemein ergibt sich bei Metalloxiden mit geringen Absorptionskoeffizienten ein Bedarf an großen Eindringtiefen, damit hinreichend viel Licht absorbiert wird. Auf der anderen Seite leiden diese Materialien unter geringen Loch-Diffusionswegen, so dass Ladungsträger zu weit entfernt von den Stellen, wo sie benötigt werden, erzeugt werden.<sup>5</sup>



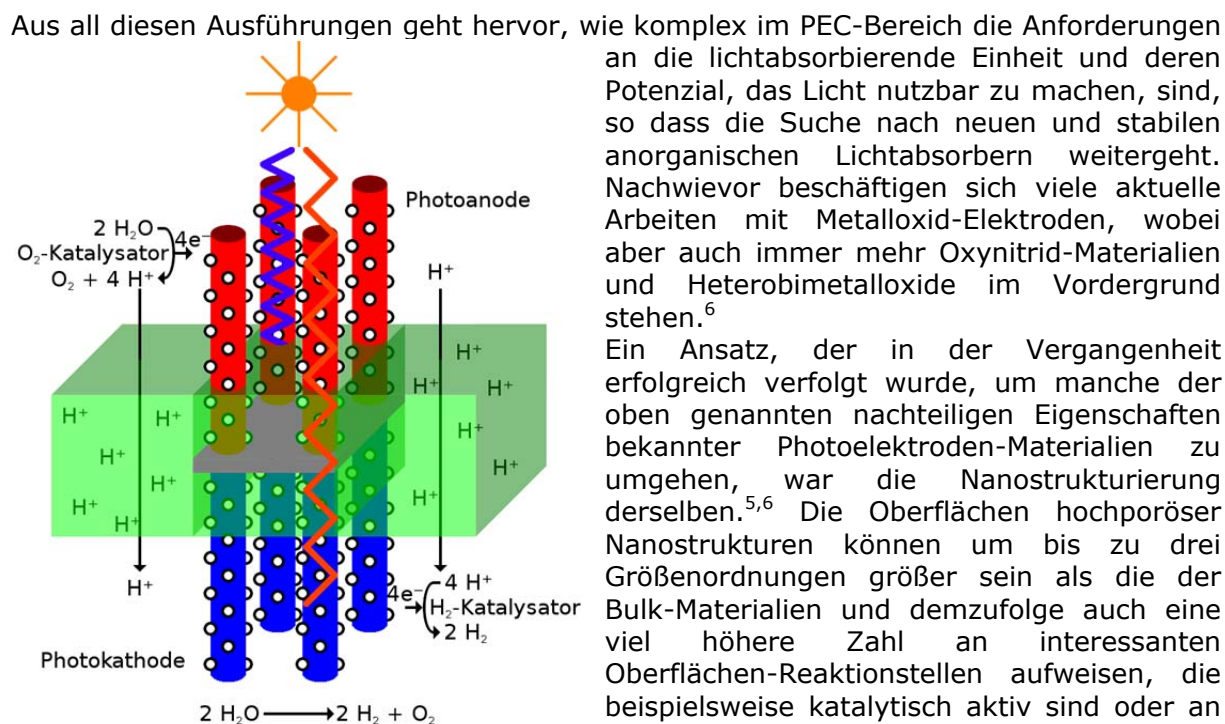


Abbildung 4: Konzept eines künstlichen Blattes basierend auf Anordnungen lichtsammlender, mit Katalysatoren funktionalisierter Nanodrähte in einer Membran.<sup>6</sup>

Nanostrukturen im Fokus, die in vielerlei Hinsicht einen weiteren Entwicklungsschritt darstellen und auf Nanodrähten, Nanosäulen und Nanoröhrenanordnungen basieren. Beispielsweise wird ein Konzept verfolgt, in dem Silizium-Nanodrähte in einer protonenleitenden Membran eingebettet und dann an beiden Seiten der Membran mit passenden Katalysatoren, sowohl für die Wasseroxidation als auch für die Reduktion von Protonen, funktionalisiert werden müssen (siehe Abbildung 4).<sup>15, 6</sup> Das Arrangement dieser verschiedenen Komponenten in der dargestellten Weise zu einem eigenständigen Gerät für die solare Wasserspaltung, das gleichzeitig auch noch kosteneffizient ist, ist eine enorme Herausforderung, die sich aber natürlich im Falle der erfolgreichen Bewältigung in vielerlei Hinsicht auszahlen würden.<sup>6</sup>

Weitere vergleichbare, filigrane Systeme sind bekannt, die vor allem zunächst von akademischem Interesse sind, aber einen Proof-of-Principle darstellen und sicher grundlegenden Einfluss auf andere Forschungsgebiete haben werden. Auf eine nähere Beschreibung wird hier jedoch verzichtet. Darüber hinaus sollte erwähnt werden, dass parallel auch von vielen Arbeitsgruppen weltweit immer effizientere molekulare Wasseroxidationssysteme entwickelt werden, deren Funktionstüchtigkeit größtenteils durch Zusatz von externen Oxidationsmitteln unter Beweis gestellt wurden und werden.<sup>8</sup> Während solche Verbindungen in der Vergangenheit u.a. auch maßgeblich zum mechanistischen Verständnis und zur Auslotung der zielführenden Kriterien (Zahl der nötigen Metallatome in Abhängigkeit vom Metall, etc.) der Wasseroxidation beigetragen haben, ist bislang noch kein System vorgestellt worden, das hinreichend langzeitstabil, mit vertretbarem Aufwand zu synthetisieren und mit der kurzen Lebensdauer der Ladungstrennung kompatibel gewesen wäre. Zwar zeigten erste Studien, dass die Immobilisierung molekularer Systeme an einer Elektrodenoberfläche zu einer Stabilitäts- und auch Aktivitätserhöhung bei der Elektrokatalyse (im Vergleich mit den Bedingungen unter Zusatz externer Oxidationsmittel) führen können, doch bei Untersuchungen zu direkter *STH-Umsetzung* ergaben sich aufgrund der langsamen Reaktion der generierten Löcher mit den Katalysatoren bislang nur geringe Umsatzzahlen.<sup>8b</sup> Hier könnten zukünftige Arbeiten zur Optimierung der Verankerung der Moleküle an den Halbleitern ansetzen.

Zusammenfassend müssen also zur Entwicklung von kommerziell interessanten PEC-Zellen drei Hürden gleichzeitig überquert werden: Effizienz, Stabilität und Skalierbarkeit.

Tatsächlich existieren bereits Lichtabsorber, Membranen und Katalysatoren, die vielleicht individuell effizient, stabil und skalierbar sind, doch diese können nicht nach Belieben mit einander kombiniert werden, um eine funktionstüchtige Zelle zu ergeben, denn die Bedingungen (pH-Wert etc.), unter denen die einzelnen Komponenten optimal arbeiten, variieren.<sup>17</sup> Grundlagenforschung zu den unterschiedlichsten Materialien, deren Funktionen auch unter den unterschiedlichsten Bedingungen getestet werden sollten, so dass am Ende eine möglichst große Auswahl für Materialkombinationen zur Verfügung steht, erscheint daher essentiell um weitere Fortschritte zu machen.<sup>17</sup> Auch die Entwicklung von transparenten Katalysatoren (die demzufolge die effektive Fläche des Halbleiters nicht reduzieren) erscheint wünschenswert. Lichtabsorbermaterialien sollten im wässrigen Medium und auch unter sauren Bedingungen stabil sein.<sup>17</sup> Ein Material, das aufgrund seiner interessanten Absorptionseigenschaften (sichtbarer Bereich, beträchtliche Photoströme und -spannungen für die Wasseroxidation) neuerdings oft eingesetzt wird,<sup>24</sup> ist Bismutvanadat, das unter neutralen Bedingungen stabil ist, jedoch nicht im sauren Milieu.<sup>17</sup> Letzteres kommt aber zwangsläufig zustande, wenn man in den Zellen mit Membranen arbeitet (die demzufolge das Protonentransportproblem (siehe Abb. 3) umgehen und ein Hochskalieren ermöglichen würden). Säurestabil sind beispielsweise Silizium, InP und  $WO_3$ , doch deren Absorptionseigenschaften sind nicht so vorteilhaft. Eine Erweiterung der Palette an lichtabsorbierenden Materialien ist ein wichtiges Ziel für die Zukunft.<sup>17</sup>

Kurz vor der Fertigstellung dieses Gutachtens wurde von der Gruppe um M. Grätzel über einen Durchbruch berichtet.<sup>28</sup> Es wurde eine eigenständige PEC-Zelle vorgestellt, die sich zweier Perowskit ( $CH_3NH_3PbI_3$ )-Solarzellen bedient, die in Reihe geschaltet die nötige Potentialdifferenz erreichen und dabei für Licht vom UV-Bereich bis zu 800 nm aktiv sind. Diese wurden mit zwei identischen Nickel-Schaum-Elektroden verdrahtet, auf deren Oberflächen ein bifunktionaler Fe/Ni(OH)<sub>2</sub>-Katalysator aufgebracht war, der bei niedrigen Überpotentialen sowohl Wasser oxidiert als auch Protonen reduziert (→ nur eine Elektroden-Sorte muss produziert werden). Im alkalischen Milieu wurde damit eine STH-Effizienz von 12.3 % erreicht, wobei bei weiterer Optimierung der Perowskit-Zelle 15% avisiert wurden. Diese Vorrichtung basiert somit auf billigen Materialien, und sie ist effizient und skalierbar. Auch die Stabilität ist beeindruckend, wenngleich hierzu noch ein paar Fragen offen blieben, die einer kommerziellen Nutzung entgegenstehen. Insgesamt ist diese neue Einheit stimulierend für Folgestudien und bietet viele Ansatzpunkte für weitere Optimierungen. Neben der oben beschriebenen p-GaAs-n-GaAs/p-GaInP<sub>2</sub>-Zelle ist das neue Grätzel-System die einzige weitere bekannte eigenständige Wasserspaltungsvorrichtung mit einer STH > 10%, und die Materialkosten von letzterem sehr viel geringer, so dass dieses die neue Messlatte darstellt.

## 2c. Die Wasseroxidation in Kombination mit CO<sub>2</sub> Reduktion

Die lichtgetriebene Wasseroxidation in Kombination mit CO<sub>2</sub>-Reduktion ist im Vergleich zur solaren Wasserstoffproduktion eine noch größere Herausforderung, und die Entwicklungen verliefen hier auch viel langsamer; tatsächlich ist – anders als in anderen Bereichen (z.B. Solarzellen) – ein kontinuierlicher Fortschritt nur schwer auszumachen.<sup>26</sup> Dabei sind die Prinzipien und Lösungsansätze dieselben wie oben für Wasserstoff diskutiert; man benötigt letztlich ein funktionelles PEC-System und arbeitet „lediglich“ – wie oben unter „Lichteinfang“ erläutert – bei anderen Potentialen und unter Zuführung von CO<sub>2</sub> (so dass als weitere effizienzbeeinflussende Komponente<sup>26</sup> das Reaktordesign hinzu kommt). Während allerdings bei der Produktion von Wasserstoff als Energieträger die Wasseroxidation, wie erwähnt, die anspruchsvollere Halbreaktion darstellt, ist bei PECs zur Produktion von Kohlenstoff-haltigen Treibstoffen die CO<sub>2</sub>-Reduktion aus den unter 2a dargelegten Gründen das schwierigere Problem. Entsprechend viel Aufmerksamkeit erfährt sie aktuell im Bereich der Katalysatorforschung. Da letztendlich Elektronen, die durch Licht bereit gestellt werden, auf CO<sub>2</sub> übertragen werden müssen, ist es vernünftig, sich in diesem Zusammenhang auch mit der elektrochemischen Umwandlung von CO<sub>2</sub> zu beschäftigen. Die elektrochemische Reduktion von CO<sub>2</sub> wurde viele Jahrzehnte lang im Labormaßstab untersucht, hat jedoch bislang noch nicht den Sprung zu einem industriellen Prozess geschafft.<sup>7</sup> Dies liegt mitunter auch an einer fehlenden praktikablen Technologie. Bei der Umsetzung zu Kohlenwasserstoffen wie Methanol stellen ein Problem die vergleichsweise geringen Stromdichten dar, die

wiederum vermutlich ihre Ursache in der höheren Komplexität der Reduktion von CO<sub>2</sub> mit sechs Elektronen im Vergleich zur Zwei-Elektronen-Reduktion zu Produkten wie CO und Format haben. Bei den zurzeit erreichten Stromdichten sind die bislang bekannten Prozesse nicht auf einen größeren Maßstab übertragbar, da gezeigt wurde, dass die Investitionskosten fast proportional zur Größe der Elektrodenoberfläche steigen.<sup>7</sup> Denkt man gar an lichtgetriebene Elektrokatalyse, zeigte eine Überschlagsrechnung, dass die Installation einer PEC-Zelle, die mit 2% STF-Effizienz und einer Lebensdauer von 12 Jahren Ameisensäure erzeugt, nicht mehr als 100 €/m<sup>2</sup> kosten darf, um gegenüber fossilen Brennstoffen wettbewerbsfähig zu sein.

Üblicherweise führt die *photochemische* bzw. *photokatalytische* CO<sub>2</sub> Reduktion nur zu den Zweielektronen-Produkten CO oder Format. **Metallkatalysatoren** (Nanopartikel), die auf lichtabsorbierende Halbleiter aufgetragen wurden, waren in der Lage, mehr als nur Zwei-Elektronen-Konvertierungen von CO<sub>2</sub> zu realisieren, allerdings wurde selten nur ein Produkt erzeugt. **Organische Katalysatoren** zeigten dagegen bemerkenswerte Selektivitäten, die zuerst im Rahmen von elektrokatalytischen Studien (ohne Licht) entdeckt wurden. So konnte von A. B. Bocarsly gezeigt werden, dass in Gegenwart von Pyridin als homogenem Co-Katalysator eine recht selektive elektrochemische Umwandlung von CO<sub>2</sub> zu Methanol gelingt.<sup>18</sup> Das einzige Nebenprodukt war Wasserstoff, dessen Bildung man vermeiden kann, wenn man statt mit Palladium-Elektroden mit bestrahlten Halbleitern arbeitet: Wurde eine mit Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlte p-GaP-Elektrode verwendet, wurde mit fast 100%iger Faraday-Effizienz Methanol produziert, bei einem Potential, das 300 mV positiver war als das der Dunkel-Reaktion;<sup>19,7</sup> ein Teil der Energie zur Reduktion kam hier also vom Licht. Während die STF-Effizienz noch zu niedrig für unmittelbare kommerzielle Anwendungen ist (aufgrund der geringen Überlappung des p-GaP Absorptionspektrums mit dem solaren Spektrum), scheint dieses System aktuell die effizienteste Methode zur PEC Methanol-Synthese aus CO<sub>2</sub> zu sein.<sup>19</sup> Statt des Halbleiters kann man auch [Ru(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> als Chromophor zur Generierung der Elektronen verwenden.<sup>7</sup>

**Molekulare, metallorganische Komplexe oder Koordinationsverbindungen als Katalysatoren** haben den Vorteil, leichter modifizierbar und maßschneiderbar zu sein als beispielsweise Nanomaterialien. Sowohl das Metall-Zentrum als auch die organischen Liganden können je nach Bedarf angepasst werden, so dass hohe Selektivitäten erreichbar sind.<sup>5</sup> Gegenwärtig wird ihre Einsetzbarkeit durch geringe Stabilitäten und TOFs begrenzt. Ein Ansatz besteht darin, geeignete molekulare Elektrokatalysatoren mit „Antennen-Komplexen“, die – wie in der Natur – Licht absorbieren und so als Elektronenquellen dienen können, zu verknüpfen. Das beste bislang bekannte System basiert hier auf einem Ruthenium-Polypyridyl Sensitizer und [Re(bipy)(CO)<sub>3</sub>(P(OEt)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> Einheiten als Katalysatoren; es erreicht Quantenausbeuten von 0.21 bei einer Umsatzzahl von 232.<sup>16</sup> Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>X Komplexe können gleichzeitig Licht absorbieren und als Katalysatoren dienen. Eine 1:25 Mischung aus [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup> und [Re(4,4'-(MeO)<sub>2</sub>bpy)(CO)<sub>3</sub>(P(OEt)<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> erzielte hier die höchste Quantenausbeute von 0.59, doch die Umsatzzahlen waren aufgrund von Komplex-Zersetzung allgemein niedrig (bester Wert 48).<sup>16</sup> Die Selektivität solcher Systeme ist jedoch sehr hoch: Zwar wird eine Mischung aus Format und CO erzeugt, doch es wird kein Wasserstoff gebildet. Auch Porphyrin- und Phthalocyanin-Systeme wurden untersucht, die jedoch nur geringe Umsatzzahlen erreichten (ein Eisen-Porphyrin-Komplex zeigte jüngst exzellente Umsatzzahlen als Elektrokatalysator für die Umsetzung von CO<sub>2</sub> zu CO,<sup>20</sup> doch dieser lässt sich nicht unmittelbar zur Konstruktion eines lichtgetriebenen Systems nutzen).

Ein Problem all dieser Studien ist, dass zumeist – als Ersatz für die Anode – Opferreagentien eingesetzt wurden (Elektronen/Protonen-Quellen wie Amine, Ascorbinsäure etc.). Zwar arbeiten viele Arbeitsgruppen daran, den formalen Hydrid-Donor photochemisch zu regenerieren, aber das Thema bleibt eine große Herausforderung.<sup>7</sup> Auch die geringen Umsatzfrequenzen (typischerweise ca. 20 h<sup>-1</sup>) müssten signifikant verbessert werden, um für industrielle Anwendungen auch nur diskutiert werden zu können. Fortschritte in diesem Bereich wären eventuell durch weitere Variation der organischen Liganden erreichbar<sup>5</sup>, doch hierzu ist unter anderem auch das mechanistische Verständnis weiter zu verbessern. Von großer Bedeutung für die Anwendung von molekularen, metallorganischen Katalysatoren in PEC Zellen ist darüber hinaus ihre Verbindung mit dem Halbleiter (siehe oben); diese kann über kovalente Anbindung oder auch in Form von Polymerfilmen erfolgen. Ist dies gelungen, ist natürlich

auch für die Wasseroxidationsseite ein Katalysator erforderlich, doch alles, was dazu von Relevanz ist, wurde bereits unter 2b diskutiert.

Mit den obigen Ausführungen wird klar: Auf dem Weg zu dem anspruchsvollen Ziel der Entwicklung von CO<sub>2</sub>-Reduktionskatalysatoren, die zur Generierung von solaren Treibstoffen eingesetzt werden können, konnten Fortschritte gemacht werden, doch das Design von monolithischen Anordnungen und PEC-Zellen zur CO<sub>2</sub>-Reduktion steckt noch in den Kinderschuhen.<sup>5</sup> Die biomimetische, lichtgetriebene CO<sub>2</sub>-Konvertierung ist somit von einer technischen Umsetzung noch recht weit entfernt. Folglich gibt es inzwischen Ansätze, die sich von der Biomimetik lösen: Unter der Annahme, dass „billiger Wasserstoff“ (ggf. auch über PEC-Zellen produziert) zur Verfügung steht, wird hier versucht, mit Homogen- oder Heterogenkatalysatoren lichtgetrieben CO<sub>2</sub> mit Wasserstoff zu reduzieren. Zu erreichen gilt hier ein Umsatz von 10 mmol CO<sub>2</sub>/h·g.

Ein interessanter Ansatz ist auch die Nutzung von Licht als gleichzeitige Quelle für Thermochemie im Zuge des Aufheizens des Materials durch unspezifische Lichtabsorption, d.h. die parallele Nutzung von Photokatalyse und Wärmeenergie.

Die Konvertierung von CO<sub>2</sub> zu Wertstoffen gelingt mit H<sub>2</sub> auch ohne Licht, allerdings muss dann zumeist thermische Energie bereit gestellt werden. Schon lange werden Cu/Zn-Heterogenkatalysatoren eingesetzt,<sup>7</sup> und auch im Bereich der Homogenen Katalyse konnten Fortschritte gemacht werden. So konnte mit einem molekularen Ruthenium-System CO<sub>2</sub> zu Methanol hydrogeniert werden, allerdings nur unter recht drastischen Bedingungen (60 bar H<sub>2</sub>, 20 bar CO<sub>2</sub>, 140 °C) und mit einer maximalen Umsatzzahl von 221.<sup>7</sup> Zudem wurde über die erfolgreiche Hydrogenierung von CO<sub>2</sub> zu Derivaten wie Carbonaten, Polycarbonaten, Harnstoffen und Format berichtet.<sup>7</sup>

Nicht zuletzt sollte auch kurz auf die CO<sub>2</sub>-Reduktion im Bereich der molekularen Chemie mit anderen Reduktionsmitteln als H<sub>2</sub> (wie Silanen oder Hydriden) vermittelt durch N-heterocyclische Carbene oder „frustrierte Lewis-Paare“ als Katalysatoren eingegangen werden. Auch mit solchen Systemen gelang die Konvertierung von CO<sub>2</sub> zu Methanol und Methanol-Vorläufern, mit Hilfe von Chemie, die einen signifikanten Beitrag zu Grundlagenforschung liefert und den Weg für weitere Entwicklungen ebnen wird. Es entstehen hierbei jedoch Siloxane und B-O-Verbindungen als Abfallprodukte (die ja auch die Triebkräfte der Reaktionen darstellt), und diese müssten recycelt und zurück zu Reduktionsmitteln verarbeitet werden (mit Hilfe von erneuerbaren Energiequellen), denn ansonsten sind solche Systeme nicht praktikabel. Bislang gibt es hierzu noch keinen ökonomischen Lösungsansatz.<sup>7</sup>

Auch Ascorbat wurde erfolgreich als Reduktanz eingesetzt: Mit Pyridin als Katalysator und Ru(biyp)<sub>3</sub><sup>2+</sup> als Chromophor konnte CO<sub>2</sub> bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht zu Ameisensäure und (wenig) Methanol reduziert werden. Es handelt sich hier also nicht um eine lichtgetriebene, sondern um eine lichtinduzierte Reaktion, die nur mit 76 Umsätzen gefahren werden konnte, da das Chromophor auf Dauer nicht stabil ist.<sup>7</sup>

**Zukunftsperspektiven.-** Als eine erfolgsversprechende Strategie für die Zukunft wird, ähnlich wie für die H<sub>2</sub>-Produktion (siehe Abb. 4), die Anordnung von Mikrodrähten in Membranen gesehen, doch eine vollständige, funktionstüchtige PEC dieses Typs existiert bislang nicht.

In Anbetracht der Tatsache, dass alle bislang bekannten effizient arbeitenden Systeme PV-Verbindungen beinhalten, erscheint es wahrscheinlich, dass ein in Zukunft erfolgreiches System sich ebenfalls dieser Strategie bedienen wird, und als PV-Material erscheint Silicium aufgrund seiner vergleichsweise geringen Kosten am realistischsten.<sup>5</sup> Da die Kombination Wasseroxidation/CO<sub>2</sub>-Reduktion eine große Potentialdifferenz erfordert und Si nur eine geringe Bandlücke besitzt, wird eine Mehrfachzelle nötig sein. Da Si-Wafer dem Protonen-Transport nicht zuträglich sind, könnten Mikrodrähte in einer Membran, wie oben erwähnt, hier ein erfolgreiches Konzept darstellen. Die Verwendung organischer Halbleiter scheint jedoch ebenfalls vielversprechend: Ein organisches, leitendes Polymer könnte das ideale Gerüst zur Immobilisierung von molekularen Katalysatoren, ggf. sogar von mehreren kooperierenden Komplexen, darstellen. So wäre es möglich, statt eines einzelnen katalytisch aktiven Zentrums eine katalytische Reaktionstasche zu kreieren, wie man sie auch in Enzymen findet.<sup>5</sup>

Letztendlich wird die Einsetzbarkeit einer PEC-Zelle auch stark von ihrer Stabilität abhängen. Man darf nicht vergessen, dass an der Anodenseite oxidierende Bedingungen

herrschen, an der Kathodenseite reduzierende, und dabei steht das ganze System unter kontinuierlicher Bestrahlung. Dies führt zu einer erheblichen Belastung für das System und hohen Ansprüchen an die Materialien, denen man ausweichen könnte, wenn sie sich wie das natürliche System kontinuierlich selbst erneuern. Die für die Wasseroxidation entwickelten Nocera-Katalysatoren<sup>9</sup> gehen in dieser Hinsicht einen Schritt in die richtige Richtung: Wie oben erläutert werden sie erst unter Reaktionsbedingungen generiert und „heilen“ sich daher auch selbst.

Wenngleich vielversprechende Konzepte bereits vorgestellt werden konnten, erfüllt keine der bislang bekannten PEC-Zellen für die Brennstoff-Synthese aus CO<sub>2</sub> die vier Bedingungen für eine praktische Anwendung: 1) Hohe STF-Effizienz, 2) geringe Kosten, 3) hohe Haltbarkeit, und 4) die Eignung zur Hochskalierung. In der Vergangenheit lag der Fokus vor allem auf den Punkten 1-3, in Zukunft sollte bei der Entwicklung neuer PEC-Zellen gerade Punkt 4 von Anfang an im Auge behalten werden.<sup>5</sup>

### **3. Der Entwicklungsstand von energiesparenden biomimetisch-chemischen Alternativen zur bisherigen Stickstofffixierung nach Haber-Bosch (technologische Durchführbarkeit, Umsetzung in den industriellen Maßstab (Zeitraumen))**

Distickstoff ist ein äußerst widerstandsfähiges Molekül, dessen erfolgreiche Umsetzung eine vorhergehende Aktivierung der thermodynamisch sehr stabilen Dreifachbindung erfordert. Im Haber-Bosch-Verfahren gelingt dies an einem Mehrkomponenten-Eisen-Katalysator, in der Natur mit dem Enzym Nitrogenase. Zwar kennt man inzwischen die Struktur des aktiven Zentrums sehr genau – es handelt sich um einen komplexen Schwefel-Cluster, der Eisen- und Molybdän-Ionen enthält – doch wo genau der Stickstoff anbindet, am Eisen oder Molybdän, und wie er danach konvertiert wird, wird noch immer kontrovers diskutiert. Insofern ist ein biomimetischer Ansatz von vorne herein etwas schwerer als im Falle anderer Enzyme. In den letzten Jahrzehnten wurde zu beiden Möglichkeiten geforscht und darüber hinaus auch – in *bioinspirierten* Ansätzen – andere Metalle auf ihr Potential, Stickstoff zu aktivieren, untersucht. In Folge dessen entstand eine vielfältige Distickstoff-Chemie, doch die stöchiometrische oder gar katalytische Konvertierung zu Ammoniak gelang lange nicht. 2006 wurde dann das erste katalytische System (basierend auf Molybdän) publiziert, das sich aber eines starken, teuren Reduktionsmittels bediente;<sup>27</sup> weitere Mo-Systeme folgten und zuletzt auch ein Fe-System. Allen ist gemein, dass teure Reagenzien eingesetzt und dabei nur geringe Umsatzzahlen erzielt werden. Sie sind von hohem akademischem Interesse und haben für viel Aufsehen gesorgt, doch von einer industriell interessanten, homogen katalysierten Ammoniak-Synthese bei Raumtemperatur ist man noch sehr weit entfernt.<sup>21</sup> Der Autor des Gutachtens bezweifelt auch, dass eine solche wirklich erreichbar ist. Im Haber-Bosch-Verfahren werden die hohen Temperaturen benötigt, um eine – aufgrund der Inertheit des Stickstoffes – hohe Aktivierungsbarriere zu überwinden. In den bisher bekannten biomimetischen Systemen, werden dazu starke Reduktionsmittel verwendet, deren Produktion auch Energie kostet.<sup>21</sup> Der natürliche Prozess verläuft scheinbar mild bei Raumtemperatur, aber man darf nicht vergessen, dass auch die Nitrogenase zur Umsetzung von einem Mol N<sub>2</sub> zu 2 Mol NH<sub>3</sub> einen Energiebetrag von ca. 180 kcal/mol aufwendet, der zum größten Teil in den 16 Molekülen ATP enthalten ist, die pro Zyklus zu ADP hydrolysiert werden (ATP ist die universelle Energiewährung der Natur). Auch hier muss also erst einmal Energie investiert werden bevor die Ammoniak-Synthese gelingt, und dies hat vermutlich ebenfalls mit der Aktivierung des Stickstoffes zu tun.<sup>21</sup> Die Themenstellung des Gutachtens impliziert die Frage, inwieweit diese Energie durch Licht bereitgestellt werden kann. Nach den obigen Ausführungen ist klar, dass man im molekularen Bereich weit von einer Lichtnutzung entfernt ist; sind doch gerade erst die ersten katalytischen Systeme entwickelt worden. Nachdem oben auf S. 5 auch die Schwierigkeit, photochemisch Mehrelektronenprozesse durchzuführen, thematisiert wurde (vgl. Forschungsstand Protonen- vs. CO<sub>2</sub>-Reduktion), ist auch klar, dass die N<sub>2</sub> Reduktion an Halbleiter-Oberflächen, selbst in Gegenwart von Katalysatoren, noch schwieriger zu bewerkstelligen ist als die Reduktion von CO<sub>2</sub>. Nichtsdestotrotz wurde schon früh entdeckt, dass TiO<sub>2</sub> bei Bestrahlung mit UV-Licht N<sub>2</sub> zu Ammoniak reduzieren

kann. Nur 5% des Sonnenlichtes auf der Erde besteht jedoch aus UV-Licht, während das sichtbare Licht 50% ausmacht. Demzufolge ist die Erweiterung der Licht-Energie-Umwandlung zu größeren Wellenlängen auch hier wieder ein wichtiges Ziel. Mit Hilfe eines nanostrukturierten Eisen-Titanat Films gelang es, bei Bestrahlung mit längerwelligem Licht ( $\lambda > 455 \text{ nm}$ ) Stickstoff zu fixieren.<sup>22</sup> Allerdings wurde der gebildete Ammoniak in dieser Anordnung schnell zu Nitrat oxidiert, da gleichzeitig Wasser zu Sauerstoff oxidiert wurde und die Produkte nicht getrennt wurden. Kürzlich wurde zum ersten Mal über die Synthese von Ammoniak durch Stickstoff-Fixierung unter Bestrahlung mit Licht bei  $\lambda > 550 \text{ nm}$  berichtet.<sup>23</sup> Hierzu wurde ein mit Niob gedoppter Strontium-Titanat Halbleiter genutzt. Dieser war auf der einen Seite mit Goldnanopartikeln beschichtet, die das Licht absorbieren und Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters übertragen. Die so generierten Elektronen-Löcher konnten dann Hydroxid-Ionen bzw. EtOH oxidieren, während die Elektronen in der Lage waren, auf der anderen Seite des Halbleiters, die mit Ruthenium-Nanopartikeln versehen war,  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  und Protonen zu Wasserstoff zu reduzieren. Die erreichte Bildungsgeschwindigkeit von Ammoniak betrug dabei  $0.231 \text{ nmol/h}$ . Während diese Ergebnis sicher von großem prinzipiellem Interesse ist, verdeutlicht es, dass eine lichtgetriebenen Ammoniak-Synthese auf der Skala des Haber-Bosch-Verfahrens noch nicht einmal in Sichtweite ist.

### Fazit

Seit der ersten Publikation zur lichtgetriebenen Wasserspaltung mit  $\text{TiO}_2$  Elektroden sind inzwischen vier Jahrzehnte vergangen, seit der Entwicklung der ersten Si-Solarzelle sieben. Die obigen Ausführungen zeigen, dass man gerade in den letzten Jahren im Bereich der Grundlagenforschung zu den genannten Themen große Fortschritte gemacht hat, dass aber eine industrielle Nutzung der Ergebnisse noch nicht möglich ist, weil der partielle Ersatz der fossilen Brennstoffe auf dieser Basis noch nicht wirtschaftlich ist. Zwar kann man nach den Untersuchungen der letzten 10-20 Jahre inzwischen auf eine Wissensbasis zurückgreifen, auf der sich aufbauen lässt, doch weitere Grundlagenforschung ist zunächst erforderlich.

Die Schnelligkeit, mit der bei der solaren Wasserspaltung – auch aufgrund der Forschungsintensität – Fortschritte gemacht werden, stimmen mich optimistisch, dass die Wasserspaltung in absehbarer Zeit zu einer echten Alternative werden kann. Allerdings steht man auch hier noch nicht vor einer unmittelbaren Anwendung. In einem Kommentar wurde noch im letzten Jahr eine Analogie mit der Luftfahrt getroffen und das gegenwärtige Stadium mit dem der Gebrüder Wright verglichen: „Wir heben gerade vom Boden ab, aber fliegen noch 747“.<sup>12</sup>

Gegenwärtig wird viel in diesen Bereichen geforscht, und durch den interdisziplinären Charakter der Probleme erfolgt dies auch oft in Rahmen von Forschungsverbänden, die durch große Budgets gefördert und von großen und effizienten wissenschaftlichen Forschungsteams unterstützt werden. Dazu gehören das schwedische Konsortium für künstliche Photosynthese, das BioSolarCells-Konsortium in den Niederlanden, das koreanische Zentrum für künstliche Photosynthese (KCAP), die Japan Technological Research Association of Artificial Photosynthetic Chemical Process (ARPCHEM) sowie nicht zuletzt das Joint Center for Artificial Photosynthesis (JCAP), das, geführt von Caltech und UC Berkeley in den USA, sich ausschließlich mit photochemischen Reaktionen und ihrem Potenzial für die Kommerzialisierung beschäftigt.<sup>6,7,24</sup> Auch im Berliner Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ gehören Wasseroxidation,  $\text{CO}_2$ -Konvertierung und  $\text{H}_2$ -Synthese zu den zentralen Forschungsthemen. Es mag weitere Aktivitäten geben, doch hierzu wurde keine systematische Recherche durchgeführt.

1. Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5588 – 5601.
2. I. Siewert, C. Limberg, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10316-10328.
3. S. Choudhury, J.-O. Baeg, N.-J. Park, Rajesh K. Yadav, *Green Chem.*, **2014**, *16*, 4389-4400.
4. M. M. Najafpour, J. Barber, J.-R. Shen, *Chemistry World* **2012**, *11*, 43.
5. J. Ronge, T. Bosserez, D. Martel, C. Nervi, L. Boarino, F. Taulelle, G. Decher, S. Bordigac, J. A. Martens, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, DOI: 10.1039/c3cs60424a.

6. K. S. Joya, Y. F. Joya, K. Ocakoglu, R. van de Krol, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10426 – 10437.
7. A. Goepper, M. Czaun, J.-P. Jones, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 10.1039/C4CS00122B.
8. a) H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724-761; b) D. G. H. Hetterscheid, J. N. H. Reek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9740 – 9747
9. M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072–1075.
10. D.G. Nocera, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, 767–776.
11. D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10001.
12. L. Howes, *Chemistry World* **2013**, *10*, 13.
13. B. A. Pinaud, J. D. Benck, L. C. Seitz, A. J. Forman, Z. Chen, T. G. Deutsch, B. D. James, K. N. Baum, G. N. Baum, S. Ardo, H. Wang, E. L. Miller, T. F. Jaramillo, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 1983–2002.
14. a) E. L. Miller, R. E. Rocheleau, S. Khan, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2004**, *29*, 907 – 914; E. L. Miller, D. Paluselli, B. Marsen, R. E. Rocheleau, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *88*, 131 – 144. b) J. Brillet, M. Cornuz, F. Le Formal, J. H. Yum, M. Grätzel, K. Sivula, *J. Mater. Res.* **2010**, *25*, 17 – 24; J. Brillet, J. H. Yum, M. Cornuz, T. Hisatomi, R. Solarska, J. Augustynski, M. Grätzel, K. Sivula, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 824 – 828.
15. J. M. Spurgeon, M. G. Walter, J. F. Zhou, P. A. Kohl, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1772 – 1780.
16. A. J. Morris, G. J. Meyer, E. Fujita, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1983–1994
17. J. R. McKone, N. S. Lewis, H. B. Gray, *Chem. Mater.*, **2013**, *26*, 407–414.
18. E. E. Barton, D. M. Rampulla, A. B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6342.
19. Y. Oh, X. Hu, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 2253–2261.
20. C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Savéant, *Science*, **2012**, *338*, 90-94.
21. F. Tuzcek, *Nach. Chem.*, **2006**, 1190; M. Reiher, *Nach. Chem.*, **2009**, 1093.
22. O. Rusina, A. Eremenko, G. Frank, H. P. Strunk, H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3993–3995.
23. T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9802 –9805.
24. F. F. Abdi, L. Han, A. H. M. Smets, M. Zeman, B. Dam, R. van de Krol, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2195.
25. J. Marshall, *Nature*, **2014**, *510*, 22.
26. E. V. Kondratenko, G. Mulb, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 3112-3135
27. D. V Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76–8.
28. J. Luo, J.-H. Im, M. T. Mayer, M. Schreier, M. K. Nazeeruddin, N.-G. Park, S. D. Tilley, H. J. Fan, M. Grätzel, *Science*, **2014**, *346*, 1593.

Berlin, im September 2014

Prof. Dr. Christian Limberg