

Kapitel 2

Solare Brennstoffherzeugung in Natur und Technik

2.1 Energiebedarf und Energiebereitstellung

Der Energieerhaltungssatz sagt aus, daß Energie nicht geschaffen und nicht vernichtet, sondern immer nur zwischen verschiedenen Energieformen umgewandelt werden kann [1]. Die große Bedeutung der Energieumwandlungsprozesse liegt nun darin, daß sie zur Verrichtung von Arbeit, wie z.B. der Wärmebereitstellung, genutzt werden können. Zur Wahrung seiner neuzeitlichen Lebensverhältnisse braucht der Mensch eine immer stärker zunehmende Versorgung mit Wärme, Transportenergie und Elektrizität, deren Summe im sogenannten Primärenergieverbrauch (PEV) zusammengefasst wird. Seine Ermittlung auf nationaler und internationaler Ebene sowie Studien zu seiner zukünftigen Entwicklung werden alljährlich u.a. von dem deutschen Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU)[2], dem deutschen Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA)[3][4], von der Europäischen Union (WETO)[5], der Internationalen Energie Behörde (IEA)[6] und der US-Energie Behörde (US-DOE)[7] veröffentlicht. Auch einige Konzerne, wie z.B. Shell, British-Petrol und Elf-Total, stellen regelmäßig statistische Auswertungen und Studien zusammen.

In Bild A der Abbildung 2.1 ist der weltweite und der nationale PEV der letzten Jahre dem, von verschiedenen Institutionen prognostizierten, zukünftigen PEV gegenüber gestellt. Der Welt-PEV wächst in allen Zukunfts-Szenarien jährlich um ca. 2,2-2,8% an, was sich u.a. durch ein stetig steigendes Welt-Wirtschaftswachstum, eine zunehmende Industrialisierung bisheriger Schwellen- und Entwicklungsländer und aus einem Anstieg der Welt-Bevölkerung (0,8- 1,1% pro Jahr) begründet. Ausgehend von einem Wert von $414 \cdot 10^{18}$ J im Jahre 2004 wird der PEV daher voraussichtlich auf mehr als $600 \cdot 10^{18}$ J im Jahre 2020 ansteigen (Abb.: 2.1).

Problematisch an diesen Prognosen ist, dass dieser Anstieg im PEV nicht nur mit einer schnellen Erschöpfung der fossilen Erdöl- und Erdgas-Vorräte einhergeht, sondern auch zu einem drastischen Konzentrationsanstieg des Treibhausgases Kohlendioxid in der Atmosphäre führt. Denn wie ein Blick auf Bild B der Abbildung 2.1 zeigt, dominieren in der Struktur der Energie-

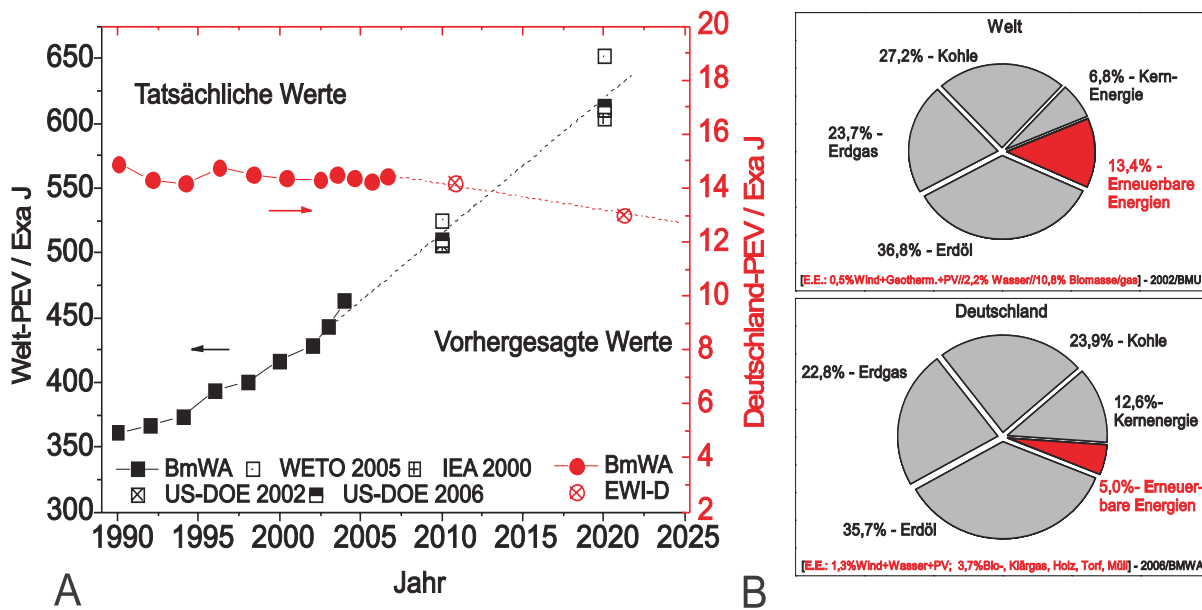


Abbildung 2.1: Bisherige Entwicklung und Prognosen des weltweiten- und des nationalen Primärenergieverbrauchs (PEV) mit einer rechtsseitig dargestellten Übersicht der für seine Bereitstellung verwendeten Energieträger. EWI [4], WETO [5], IEA [6] und US-DOE [7].

bereitstellung, mit einem Anteil von mehr als 87% (Deutschland: 83,6%), die endlichen fossilen Brennstoffe Kohle, Erdöl und Erdgas [2]. Betrag der weltweite Ausstoß an Kohlendioxid im Jahre 2000 ca. 23781 Mio.t, so wird er für das Jahr 2020 bereits auf 35666 bis 37520 Mio.t geschätzt. Der größte Anstieg wird in China (+10% pro Jahr) und Indien (+5% pro Jahr) erwartet. Eine hohe Kohlendioxid-Konzentration in der Atmosphäre wirkt sich jedoch auf das Klima der Erde aus [8]. Auch wenn die derzeitige Erhöhung der Welt-Durchschnittstemperatur um +2°C zunächst sehr gering klingt, zeigt ein Vergleich zur Absenkung der Durchschnittstemperatur der letzten Eiszeit von -4°C die Tragweite der zu erwartenden klimatischen Veränderungen. Dies können z.B. Veränderung von Vegetationszonen und ein Anstieg des Meeresspiegels sein [8]. Eine viel diskutierte Abschätzung klimatischer und wirtschaftlicher Folgen durch die Klimaerwärmung wurde kürzlich von N. Stern vorgelegt [9].

In Deutschland wird zwar aufgrund eines kontinuierlichen Bevölkerungsrückganges und einer stetigen Verbesserung der Energieeffizienz von Umwandlungsprozessen eine leichte Abnahme des zukünftigen PEV vorhergesagt, aber auch hier dominieren in der Energiebereitstellung die fossilen Energieträger (A und B, Abb.: 2.1).

2.2 Brennstoffe als Energiespeicher

Der Begriff Brennstoff steht oft als Synonym für einen Energieträger, der durch seine Speicher- und Transportfähigkeit eine zeitlich kontinuierliche und z.T. auch mobile Energieversorgung sicherstellen kann. Der Begriff leitet sich vermutlich aus der ältesten Form menschlicher Energiefreisetzung der Verbrennung von Holz, Torf oder Kohle ab. Noch heute wird der Energiege-

halt von organischen Kohlenwasserstoffen durch ihre Verbrennung, d.h. ihre vollständige Aufoxidation zu Wasser (H_2O) und Kohlendioxid (CO_2), in Form des Heizwertes bestimmt (Tab.: 2.1). Die dabei freiwerdende Energiemenge entspricht der Differenz der zur Bindungsbrechung aufgewendeten und der bei Bindungsneubildung frei werdenden Energie [1].

2.2.1 Klassifikation von Brennstoffen

Energieträger sind in primäre und sekundäre Energieträger und ferner in endliche und erneuerbare Energieträger zu unterscheiden. Primäre, endliche Energieträger, wie z.B. Kohle, Erdöl, Erdgas, und primäre, erneuerbare Energieträger, wie z.B. Biomasse, Biogas bzw. Windkraft- und Photovoltaik-Anlagen¹, können sofort und ohne weitere Umwandlungen zur Erzeugung von Wärme, Elektrizität und z.T. auch zur Verrichtung mechanischer Arbeit eingesetzt werden. Ihre Energiedichte, d.h. die Menge an freiwerdender Energie pro Volumen- bzw. Masseinheit Brennstoff, ist jedoch häufig geringer als die der Sekundärenergieträger, die durch Aufarbeitung und Veredelung primärer Energieträger erhalten werden. Sekundäre, erneuerbare Energieträger sind z.B. Wasserstoff, Biodiesel, Bioethanol. Zu den sekundären, endlichen Energieträgern zählen Benzin, Diesel, Kerosin und Heizöl. Als solare Brennstoffe werden in der Literatur solche Energieträger bezeichnet, die mit Hilfe erneuerbarer Primärenergieträger gewonnen werden können und die die Kohlendioxid-Konzentration der Erdatmosphäre gar nicht oder nicht nachhaltig verändern [10][11]. Beispiele dafür sind z.B. Produkte der pflanzlichen Photosynthese wie Holz, Pflanzenrückstände und Biogas. Des weiteren zählen dazu Veredelungsprodukte, die aus pflanzlichem Material gewonnen wurden, wie z.B. der Bioethanol aus Lignocellulose, Zucker oder Getreide; der Biodiesel aus Rapsöl (RME-Rapsmethylester, MTB-Methyl-Butylether, ETBE-Ethyl-Butylether) sowie die aus Biogas (Methan) gewonnenen Fischer-Tropsch-Kohlenwasserstoffe [10]. Auch Wasserstoff kann ein solarer Brennstoff sein, sofern seine Herstellung auf eine Elektrolyse mit regenerativ gewonnenem Strom (Wind, Photovoltaik, Wasserkraft), durch eine Umsetzung von Biomasse (Reformierung, Wassergasprozess) oder mit Hilfe von photoelektrochemischen Zellen erfolgt (PEC, Unterkapitel 2.3.2).

Die Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die Heizwerte einiger bisher erwähnter Brennstoffe. Je nach Aggregatzustand des Brennstoffes wird diese gravimetrisch ($\frac{MJ}{kg}$) oder volumetrisch ($\frac{MJ}{l}$) angegeben. Von den endlichen Primär-Energieträgern besitzt verflüssigtes Erdgas den höchsten Heizwert ($48 \frac{MJ}{kg}$). Bei Betrachtung der erneuerbaren Primär-Energieträger fällt auf, dass, mit Ausnahme des Biogases, erst nach einer Umwandlung der Primärenergieträger in Sekundärenergieträger, wie z.B. verflüssigten Wasserstoff, hohe massenbezogene Heizwerte erreicht werden.

Eine Vielzahl der stromerzeugenden primären, erneuerbaren Energiequellen, wie z.B. Photovoltaik, Wind- und Gezeitenkraftwerke, bedürfen eines (Energie)-Speichermediums, um eine kontinuierliche Energie- bzw. Stromversorgung sicher zu stellen. Neben den klassischen Methoden der

¹Photovoltaik, Wind- und Wasserkraftanlagen sind natürlich keine Brennstoffe im klassischen Sinne, sie werden im allgemeinen jedoch ebenfalls als Primärenergieträger bezeichnet.

| Brennstoff | Bestandteile | Heizwert [$\frac{MJ}{kg}$] ($[\frac{MJ}{l}]$) |
|------------------------------|--|---|
| Primär, erschöpfend | | |
| Erdgas (g) | CH_4 (96%) | 48 (7,6) |
| Erdgas (l) | CH_4 (96%) | 48 (17,2) |
| Erdöl (l) | $C_{0,8}H_{0,1}O_{0,03}S_{0,05}$ | ≈ 35 |
| Braunkohle (s) | $CH_{0,8}O_{0,25}$ | 26,3 |
| Sekundär, erschöpfend | | |
| Benzin | $C_6H_{14}; C_7H_{16}$ | 45 (34) |
| Diesel | $C_8H_{18}; C_9H_{20}$ | 44 (36) |
| Sekundär, erneuerbar | | |
| Wasserstoff (g) | H_2 | 120 (2) |
| Wasserstoff (l) | H_2 | 120 (9) |
| Methanol (l) | CH_3OH | 21 (17) |
| Primär, erneuerbar | | |
| Holz | Lignin | 18,4 |
| Biogas(g) | CH_4 (64%) | 32 |
| Sonne | $\approx 0,00012 \frac{MJ}{m^2 \cdot s}$ (AM 1.5) | |
| Wind | $\approx 0,00013 \frac{MJ}{m^2 \cdot s}$ ($6 \frac{m}{s}$) | |
| Wasser | $\approx 0,108 \frac{MJ}{m^2 \cdot s}$ ($6 \frac{m}{s}$) | |

Tabelle 2.1: Tabellarische Übersicht der gravimetrischen und volumetrischen Heizwerte von gebräuchlichen, technischen Brennstoffen [10][14].

Energie- bzw. Stromspeicherung in Batterie-Systemen oder Pumpspeicherwerken wird zunehmend die Speicherung von Strom im Stromnetz selbst und eine Produktion von Wasserstoff, mit nachfolgender Speicherung in den Privat-Haushalten sowie einer Einbindung von Hybrid- bzw. Brennstoffzellenautos in das Stromnetz (V2G-Konzept, Vehicle to the Grid) diskutiert [13]. Die Suche nach einem optimalen Sekundär-Energieträger, der sowohl effizient im Umwandlungsprozess ist, als auch verlustarm gespeichert und transportiert werden kann, berührt den Punkt der Reversibilität zwischen Energiefreisetzung und Rückführung der Reaktionsprodukte in einen sekundären Energieträger. Das Schema in Abbildung 2.2 soll diesen „Energie-Kreislauf“ eines Brennstoffes einmal verdeutlichen. In der Hinreaktion wird der Energieträger RM_1 , wie z.B. Methanol, nach einer Aktivierung mit einem Oxidationsmittel OM_2 , wie z.B. Sauerstoff, unter Energieabgabe in Form von Wärme und Licht zu den Reaktionsprodukten Kohlendioxid (OM_1) und Wasser (RM_2) umgesetzt.

Das bei dieser gewählten Beispiel-Reaktion gebildete Reaktionsprodukt Kohlendioxid lässt sich technisch jedoch nur unter einem erheblichen Energie-Mehraufwand und unter schlechten

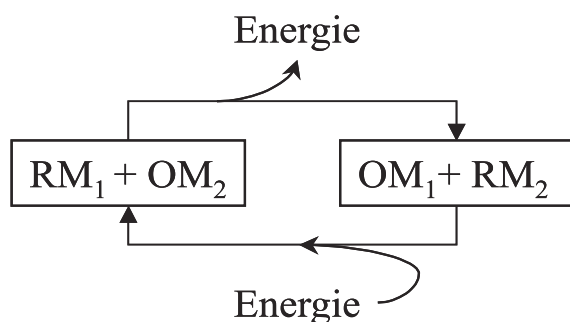


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des „Energie-Kreislaufs“ bei der Umsetzung eines Brennstoffs (RM_1) mit einem Oxidationsmittel (OM_2).

Ausbeuten wieder in einen sekundären Energieträger zurück verwandeln (Rückreaktion Abb.: 2.2)[15][16]. Die Verwendung von Wasserstoff als Sekundär-Energieträger würde dagegen eine vergleichsweise einfache und technisch bereits häufig angewendete Form der Rückgewinnung in Form der Elektrolyse von Wasser bieten (siehe auch Kapitel 2.2.2).

2.2.2 Wasserstoff - ein schwieriges Multitalent!

In der technischen Chemie ist Wasserstoff (H_2) seit Etablierung des Haber-Bosch Verfahrens zur Ammoniak-Synthese (1913) ein wichtiger Rohstoff, von dem jährlich große Mengen umgesetzt werden (Deutschland 2003: 38 Mrd. $\frac{Nm^3}{Jahr}$). Wasserstoff findet ferner Verwendung in der Veredelung von Kraftstoffen, in der Metallurgie sowie in der Pharmazie, Lebensmittelchemie und Halbleiterindustrie. Sein Einsatz als Alternative zu den endlichen, sekundären Energieträgern Benzin und Diesel wird seit Mitte der 90er Jahre aus ökologischer, ökonomischer, energetischer und sicherheitsrelevanter Sicht intensiv diskutiert [10][11][14][17][18].

Potential des Energieträgers Wasserstoff (H_2)

Wasserstoff wäre in der Lage, die fossilen Energieträger Erdöl und Erdgas sowohl als Ausgangsmaterial für die präparative Chemie (Feinchemikalien, Polymerchemie), als auch die daraus hergestellten sekundären Energieträger Benzin und Diesel zu ersetzen. Verfahren zum Aufbau kurzkettiger Kohlenwasserstoffe aus Kohlenmonoxid, das z.B. aus Biomasse gewonnen werden kann, und Wasserstoff sind bereits seit Anfang des vorigen Jahrhunderts bekannt (Fischer-Tropsch-Verfahren, 1928, KWI-Kohleforschung Mülheim/Ruhr). Als Brennstoff ist die Verwendung von Wasserstoff sowohl in herkömmlichen Verbrennungsmotoren, als auch in den neuzeitlich entwickelten Brennstoffzellen möglich. Die Umsetzung von Wasserstoff erfolgt dabei rußpartikel-, kohlendioxid- und, in Abhängigkeit der jeweilig vorhandenen Prozesstemperatur, auch stickoxidfrei. Ein flächendeckender Einsatz von wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellen würde zudem den Wirkungsgrad der Personen- und Lastkraftwagen von derzeit ca. 25 auf über 38% erhöhen [11][14]. Der mit $4,08 \cdot 10^{18}$ J vergleichsweise hohe Anteil der Transportenergie am deutschen PEV (28,6% des PEV-2005, [3]) zeigt, welch großes Potential, aber auch welche Schwierigkeiten, eine solche Umstellung hat bzw. nach sich zieht.

Solar erzeugter Wasserstoff wäre potentiell auch in der Lage, die Herstellung alternativer erneuerbarer „Zukunfts“-Kraftstoffe, wie z.B. das von G.A. Olah vorgeschlagene Methanol [19] oder anderer, aus erneuerbaren Kohlenstoffquellen gewonnener, kurzkettiger Alkohole zu unterstützen und in ihrer Ausbeute zu verbessern. Eine Reduktion von Kohlendioxid mit solar erzeugtem Wasserstoff böte gleich zwei Vorteile, es würde die Konzentration dieses Treibhausgases in der Atmosphäre wieder verringern bei gleichzeitiger Gewinnung eines neuen Energieträgers. Letztlich ist die Etablierung eines leistungsstarke, erneuerbaren und vor Ort gewinnbaren Energieträgers auch deshalb notwendig, um die (europäischen)-Volkswirtschaften politisch und wirtschaftlich von einer Abhängigkeit des Erdöls zu entkoppeln. Als warnendes Beispiel sei dazu der Einbruch des deutschen Bruttoinlandsproduktes (BIP) von 5,3% auf 0,4%

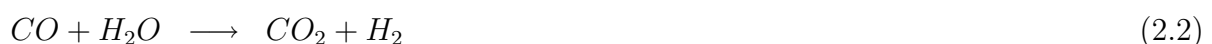
im 1. Jahr der Ölkrise 1973 genannt (Deutsches Statistikamt).

Die physikochemischen Eigenschaften von Wasserstoff (H_2)

Wasserstoff ist bei Raumtemperatur (25°C) und Normaldruck (1bar) ein farbloses und geruchloses Gas mit einer Dichte von $0,089 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ und einem Siedepunkt von $-252,9^\circ\text{C}$ [20]. Die nachfolgend jeweilig in eckige Klammern gesetzten Werte entsprechen den physikochemischen Eigenschaften des Gases Methan (CH_4), dem Hauptbestandteil des heute allgemein gebräuchlichen und ebenfalls gasförmigen Brennstoffes Erdgas (96% CH_4). Diese Gegenüberstellung der Eigenschaften soll einen Vergleich zwischen beiden Brennstoffen erleichtern. Wasserstoff ist brennbar und bildet an Luft explosive Gemische zwischen 4 und 59 Vol/% [6,3-14,0 Vol/%]. Der Diffusionskoeffizient (D) von Wasserstoff ist aufgrund der kleinen Masse und des kleinen Atomradius (37,3 pm) mit einem Wert von $0,61 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ sehr hoch [$0,15 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$]. Die Zündenergie eines stöchiometrischen H_2 /Luft-Gemisches liegt bei 0,02 mJ und die höchste Verbrennungstemperatur wird bei 29 Vol% H_2 mit 2318°C [2148°C] erreicht. Die Selbstentzündungstemperatur von Wasserstoff beträgt 530°C [645°C] [14]. Wie der Vergleich mit dem Gas Methan zeigt, ähneln sich einige Kennwerte stark, während andere deutliche Abweichungen voneinander zeigen und daher zusätzliche Ansprüche an die eingesetzten Materialkomponenten, die Speichermöglichkeiten und die Sicherheit stellen. Ein Vorteil von Wasserstoff ist seine hohe massenbezogene Energiedichte von $120 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ [10][14]. Ein Kilogramm Wasserstoff besitzt 2,6 fach soviel Energie wie ein Kilogramm Benzin (Tab.: 2.1). Wird die Energiedichte jedoch auf das Volumen bezogen, dreht sich das Verhältnis zu Ungunsten des Wasserstoffes um. Dies ist, neben den erhöhten Sicherheitsanforderungen, einer der großen Nachteile für einen Einsatz des Energieträgers Wasserstoff. Für jede Art der Anwendung, ob mobil oder stationär, muss daher gesondert abgeschätzt werden, welche Speicherform jeweils am ökonomischsten ist. Zur Auswahl stehen dabei derzeit Druckgasspeicher, Flüssig-Tanksysteme, eine Speicherung in Form von Metallhydriden sowie eine Speicherung innerhalb von Kohlenstoff-Nanofasern [14][21][22].

Klassische und Neue Syntheseverfahren für Wasserstoff

Die in Deutschland derzeit wichtigsten großindustriellen Verfahren der Wasserstoffherstellung beruhen auf der Reformierung von Erdöl und Erdgas (29 Mrd. $\frac{\text{Nm}^3}{\text{Jahr}}$), der Kohlevergasung (5 Mrd. $\frac{\text{Nm}^3}{\text{Jahr}}$) und der alkalischen Elektrolyse von Wasser (2,6 Mrd. $\frac{\text{Nm}^3}{\text{Jahr}}$) [18]. Bei der Reformierung werden die zuvor entschwefelten, gasförmigen Kohlenwasserstoffe an Nickel-Katalysatoren partiell zu Kohlenmonoxid oxidiert (700°C , Gl.: 2.1), welches im Anschluss innerhalb des Shift-Reaktors und in Gegenwart von Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff weiter umgesetzt wird (Kupfer-Chromoxid Katalysator, 700°C , Gl.: 2.2).



Der Gesamtwirkungsgrad liegt bei 70-75% (GUD-Prozess), die derzeitigen Produktionskapazitäten

bei ca. $100.000 \frac{Nm^3}{h}$ und die Gestehungskosten wurden für das Jahr 2000 mit $0,4 \frac{Euro}{Nm^3}$ angegeben [17]. Für die Elektrolyse von Wasser existieren neben Klein- und Kleinstanlagen ($1-1000 \frac{Nm^3}{h}$) auch Großanlagen mit Kapazitäten größer $100.000 \frac{Nm^3}{h}$. Prinzipiell kann die Elektrolyse von Wasser unter Druck (50-200 bar) oder druckfrei, in alkalischen oder in säurehaltigen Elektrolyten durchgeführt werden, wobei die Elektrolysezelle typischerweise aus einem Zweikammersystem mit einer Kathode (z.B. Stahl) zur Reduktion der Protonen, und einer Anode (z.B. RuO_2 -Elektroden) zur Oxidation des Wassers besteht [24]. Die Elektrolysespannung beträgt für gewöhnlich 1,5-2,1 V. Bei $7 \frac{cent}{kWh}$ Stromkosten beziffert J. Nitsch die H_2 -Gestehungskosten zu $0,7 \frac{Euro}{Nm^3}$ [17][18].

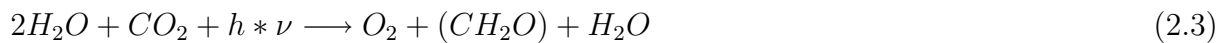
Pilotanlagen, die der Idee solar betriebener Kleinst-Elektrolyseanlagen nachgehen, sind das PHOEBUS-System des Forschungszentrums Jülich und das HYSOLAR-Gemeinschaftsprojekt von DLR und KACST in Riyadh (Saudi-Arabien), in dem ein $3805 m^2$ Si-Solarzell-Feld mit einem 500 kW-Elektrolyseur kombiniert wurde [11][23]. Auch Parabolid-, Solarturm- und Solarthemie-Kraftwerke bieten die Möglichkeit, umweltfreundlichen Strom für eine Elektrolyse von Wasser zu erzeugen (Refos, Heliostat mit 10-150 MW Leistung)[8].

Andere Möglichkeiten, Wasserstoff unter Ausnutzung solarer Energie herzustellen, sind z.B. die Vergasung und nachfolgende Reformierung von Biomasse (Holz, Stroh). Das 6. EU-Rahmenprogramm förderte innerhalb der Plattform: European Hydrogen and Fuel cell die Projekte CHRISGAS - H_2 rich gas from biomass der NÄXJO Universität Schweden (9,5 Mio. Euro) und SOLREF - Solar Steam reformation of methane rich gas, des DLR Deutschland (2,1 Mio. Euro). Ebenfalls in die Rubrik „Wasserstoff aus Biomasse“ fällt die Wasserstoffgewinnung durch den Einsatz von Algen (Grüne Algen) und Bakterien (Cyanobakterien) unter definierten Fermentationsbedingungen (Schwefelverarmung, anaerobe Bedingungen)[25]. Als weitere technische Umsetzungen wären die thermische Dissoziation von Wasser ($> 2000^\circ C$, [26]) und die Hochtemperatur-Elektrolyse zu nennen [27][28][29]. Hintergrund ist die Verringerung des Standardredoxpotentials bei steigender Reaktionstemperatur (1,23 V bei $25^\circ C$ und 0,55 V bei $1500^\circ C$). Im 6. EU-Rahmenprogramm wurde das Projekt Hi_2H_2 - Highly efficient, high temperature production of H_2 from water electrolysis, EDF France mit 1,1 Mio. Euro gefördert. Zukünftig könnten auch photoelektrochemische Zellen (PEC) einen Beitrag zur solaren Wasserstoffsynthese leisten. Sie bedürfen dazu keines Elektrolyseurs, was eine deutliche Kostenersparnis mit sich bringt, und sie können aufgrund der kleineren (Photo)-Stromdichten leicht mit Lastwechseln, wie sie typischerweise bei photovoltaisch generierten Strom auftreten, umgehen. In ihrer Funktionsweise entsprechen die photoelektrochemischen Zellen dem Prinzip der pflanzlichen Photosynthese, doch anstelle der Synthese von organischen Kohlenwasserstoffen bzw. der Synthese der pflanzlichen Energieträger NADPH und ATP (siehe auch Kapitel 2.3.1) tritt die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff. Abschließend ist zu sagen, dass die derzeitige Wasserstoffproduktion dominierend auf den Einsatz fossiler Primärenergieträger zurückgreift und damit ihren ökologischen Nutzen in Anwendung als Sekundär-Energieträger hinfällig werden lässt.

2.3 Solare Brennstoffherzeugung

2.3.1 Vorbild - pflanzliche Photosynthese

Die in der Natur wohl wichtigste solare „Brennstoffherzeugung“ ist die pflanzliche Photosynthese. Sie versetzt die Pflanzen in die Lage, durch die Oxidation von Wasser und die Fixierung von gasförmigem Kohlendioxid all ihre für ein Wachstum und eine Vermehrung benötigten Kohlenwasserstoffe selbst aufzubauen. Die Pflanzen stellen damit einen wichtigen Anfangspunkt vieler Nahrungsketten und Nahrungsnetze dar, und aus ihnen entstand auch unser heutiger Fundus an kohlenstoffhaltigen, fossilen Brennstoffen, wie z.B. Kohle, Erdöl und Erdgas (anaerobe Umwandlungsprozesse aus abgestorbenem Pflanzenmaterial). Auch viele der erneuerbaren primären und sekundären Energieträger, wie z.B. Holz und Pflanzenrückstände, und Produkte aus Zersetzungs- oder Umwandlungsprozessen pflanzlicher Materialien, wie z.B. Biogas und Bioethanol, sind unmittelbare Produkte der pflanzlichen Photosynthese [10]. Als allgemeine Summenformel der pflanzlichen Photosynthese wird oft folgende Gleichung angegeben:



Die Photosynthese selbst kann jedoch nicht als einzelne Reaktion angesehen werden. Vielmehr besteht sie aus einer kontrollierten Abfolge mehrerer chemischer Reaktionen an einer Vielzahl miteinander interagierender Reaktionszentren. Der zentrale Ort der pflanzlichen Photosynthese, im folgenden als photosynthetische Einheit bezeichnet, befindet sich in den Thylakoid-Membranen der pflanzlichen Zelle. Kernelemente der photosynthetischen Einheit sind die beiden Photosysteme P700 und P680, die selbst wiederum aus einer Vielzahl anderer Moleküle, wie z.B. Chlorophyll Typ a und Typ b, Carotenoide, Quinone, Plastocyanine, Phospholipide, Sulfolipide und Proteine, aufgebaut sind (siehe Abb.: 2.3). Diese letztgenannten Moleküle übernehmen u.a. die Aufgaben einer „Lichtsamm lung“ und eines gerichteten Elektronentransports innerhalb der photosynthetischen Einheit [30]. Die Selbstorganisation der Moleküle spielt für das Zusammenspiel einzelner Reaktionszentren eine wichtige Rolle, denn sie ermöglicht die Einstellung sehr geringer räumlicher Abstände (1-10 Å), die Ausbildung geeigneter Reaktionsbedingungen (pH-Wert, hydrophile/hydrophobe Umgebung) und die selbstständige Reparatur beschädigter Bereiche.

Abriss der pflanzlichen Photosynthese: Nach Absorption eines Lichtquants geeigneter Energie durch ein Absorbermolekül innerhalb des Photosystems P700 geht dieses von seinem Grundzustand in den optisch angeregten Zustand $P700^*$ über (Abb.: 2.3). Im angeregten Zustand kommt es zunächst zu einem Elektronentransfer auf ein Ferredoxin-Molekül (FD), dem sich eine Kette von weiteren Elektronentransferschritten bis zu einem Molekül FD-NADP Reduktase anschließt [30]. Dieses Enzym wird nun in die Lage versetzt, die Reduktion von Nicotinsäureamid-adenin -Dinucleotidphosphat zu katalysieren ($NADP^+ + H^+ \rightarrow NADPH$).

2.3. Solare Brennstoffherzeugung

Die zeitgleich erfolgte optische Anregung des Photosystems P680 führt, nach einem ebensolchen mehrstufigen Elektronentransfer, zur Wiederauffüllung der Elektronen-Fehlstelle im angeregten Photosystem $P700^*$. Die nun im Photosystem $P680^*$ vorliegende Elektronenfehlstelle (Defektelektron) wird innerhalb von Nanosekunden durch ein benachbartes Tyrosin-Molekül reduziert, das dabei in ein Tyrosyl-Radikal übergeht. Jenes Tyrosyl-Radikal oxidiert nun im Anschluss einen 4-kernigen Mangan-Oxo-Komplex, der auch als Sauerstoff-Bildungskomplex (OEC) bezeichnet wird. An der Aufklärung seiner räumlichen Struktur, wie auch an seiner genauen Funktionsweise wird seit mehr als 30 Jahren geforscht [30][31][32][33][34]. In einigen OEC-Strukturvorschlägen wird zusätzlich zu den in der Abbildung 2.3 dargestellten Mn-Oxo-Bindungen eine Kalzium-Oxo- [33] und eine Mangan-Chloro-Bindung [32] angenommen. Der hier gezeigte OEC-Reaktionsmechanismus basiert auf eine Arbeit von G.T. Babcock et al. [31]. Durch mehrmaligen Ablauf der zuvor genannten Reaktionssequenzen, welche auch als Z-Schema der pflanzlichen Photosynthese bezeichnet werden, wird der OEC-Komplex stufenweise aufoxidiert ($S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3 \rightarrow S_4$), bis er in seinem höchsten Oxidationszustand S_4 unter Freisetzung von Sauerstoff und Bindung zweier neuer Wassermoleküle in seinen Grundzustand S_0 zurück kehrt (Abb.: 2.3). Der komplette Zyklus läuft nach J. Clausen innerhalb einer Millisekunde ab [33]. Die bei der Oxidation von Wasser freiwerdenden Protonen führen ferner zur Ausbildung eines pH-Gradienten beiderseits der Thylakoid-Membran.

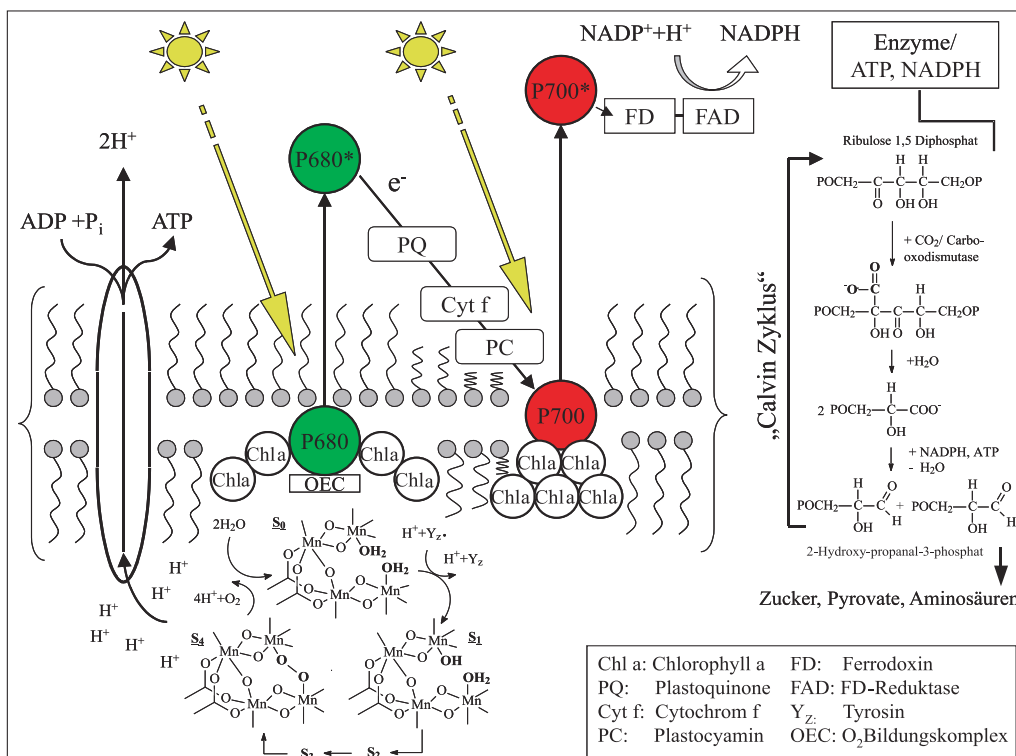


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der photosynthetischen Einheit einer pflanzlichen Zelle nach R.M. Develin [30]. Der dargestellte OEC-Komplex entspricht dem Modell von G.T. Babcock [31]. Rechtsseitig ist in Ausschnitten der Calvin-Zyklus der Kohlendioxidfixierung dargestellt [30].

Dieser pH-Gradient ermöglicht nachfolgenden die Phosphorylierung eines Moleküls Adenosin-Diphosphat (ADP) zu Adenosin-Triphosphat (ATP) mit Hilfe des Enzyms ATP-Synthase [30]. Bei einer Quanteneffizienz von 100% sind nach dem in Abbildung 2.3 dargestellten Schema in der Summe 8 Photonen zur Bildung von 1 Molekül Sauerstoff, von 4 Protonen, von 2 Molekülen ATP und 4 Molekülen NADPH notwendig. Die Moleküle ATP und NADPH werden auch als Energieträger der Pflanze bezeichnet, da sie vielfach Enzyme aktivieren und somit biochemische Reaktionssequenzen starten können. Ein Beispiel für eine solche Reaktionssequenz ist die Fixierung von gasförmigem Kohlendioxid im rechtsseitig von Abbildung 2.3 dargestellten Calvin-Zyklus (Auszüge) [30][35].

Auch wenn die mittlere Umwandlungseffizienz² der pflanzlichen Photosynthese von 0,5-3% im Vergleich zu den Wirkungsgraden technischer photovoltaischer Solarzellen mit 10-37% zunächst gering erscheint, ist der letztlich geleistete Aufbau von Biomasse jedoch beachtlich [30][36]. So ergibt sich unter den klimatischen Bedingungen Deutschlands ein durchschnittlicher jährlicher Biomasseaufbau von $74,7 \frac{t}{ha}$ Weizen und $92,7 \frac{t}{ha}$ Mais (C3-Pflanze), was einer täglichen Biomassezunahme von 20,5 bzw. $25,4 \frac{g}{m^2}$ entspricht [12]. Dieser Aufbau von Biomasse reicht jedoch nicht aus, um den Menschen als Nahrungsgrundlage **und** als Energielieferant für Strom und Wärme zu dienen. Beispielsweise wären nach Berechnungen von J.R. Bolton zur Betreibung eines 400 MW Kraftwerkes eine Waldfläche von 10.000 ha notwendig [36]. Zudem kann aus einer Verknappung landwirtschaftlicher Nutzflächen eine starke Verteuerung von Lebensmitteln resultieren, wie es tendenziell für den Maispreis in diesem Jahr in den USA beobachtet werden konnte. Es sind also generell technische Applikationen unabdingbar, um die Energie der Sonne vermehrt und in einem breiteren Maßstab für uns nutzbar zu machen.

Der komplexe Reaktionsmechanismus der pflanzlichen Photosynthese kann in mehreren Punkten ein Vorbild für eine technisch durchgeführte photoelektrochemische Brennstoffherzeugung sein. So wird die Energie für die (Photo)-Oxidation von Wasser ($E^\ominus H_2O/O_2$: 1,23 V/NHE) durch einen gekoppelten, zweifachen 1-Photonenprozess (Z-Schema) aufgebracht und mit Hilfe von molekularen Reaktionszentren (OEC, FD, FAD, PQ - Abb.: 2.3) effektiv, d.h. mit äußerst geringen Überspannungen, umgesetzt. Durch eine räumliche Trennung von Oxidations- und Reduktionsreaktion durch die Thylakoid-Membran kann ein Membranpotential aufgebaut werden, das zusätzliche chemische Reaktionen ermöglicht und durch die Kette schnell aufeinander folgender Energie- und Elektronentransferschritte wird die Quantenausbeute der Reaktionssequenz erhöht bzw. ein gerichteter Elektronentransfer sicher gestellt.

2.3.2 Erzeugung von solarem Wasserstoff mit Photokatalysatoren

Die in der pflanzlichen Photosynthese gewonnenen Energieträger ATP und NADPH können mit unseren derzeitigen technischen Applikationen nicht als solche umgesetzt werden. Daher bezieht sich die Forschung in der solaren Brennstoffherzeugung mit Photokatalysatoren größtenteils auf die photogestützte Synthese des Sekundär-Energieträgers Wasserstoff (H_2).

²Es erfolgt hierbei eine jahreszeitliche Mittlung der Aktivität.

Diese Thematik erhielt einen starken Auftrieb nach den Ölkrisen 1973 und 1979/80. In jener Zeit wurden auch die ersten Photokatalysatoren gefunden, die in der Lage waren, aus Wasser Sauerstoff und Wasserstoff zu gewinnen. Ein Beispiel ist die Photooxidation von Wasser an einer UV-Licht bestrahlten, mit +0,5 V/SCE polarisierten TiO_2 -Photoelektrode von K. Honda und A. Fujishima im Jahre 1972 [37]. Das Ziel einer technisch durchführbaren Photosynthese von Wasserstoff schien in greifbare Nähe zu rücken. Ausführliche Übersichtsartikel und Monographien zur Solaren Brennstoffherzeugung mit Photokatalysatoren wurden in den folgenden Jahren u.a. von Y.V. Pleskov [15], H.J. Nozik [38][39], R.H. Wilson [40], M.A. Fox [41], A. Mills [42], N. Serpone [43] und anderen veröffentlicht [44][45][46][47][48][49][50].

Vor der im Anschluss folgenden Vorstellung einzelner photoelektrochemischer Systeme muss unterschieden werden, ob die Photokatalysatoren als kolloidal dispergiertes Pulver, als Dünnschicht-Photoelektrode oder aber, kombiniert mit einem weiteren Halbleiter oder einer Solarzelle, als photoelektrochemische Zelle zum Einsatz kommen. Jede Anwendung stellt unterschiedliche Anforderungen an die elektronischen und optischen Eigenschaften des Photokatalysators.

2.3.2.1 Pulverförmige Photokatalysatoren

Typischerweise beträgt die Partikelgröße pulverförmiger Photokatalysatoren 5 bis 500 nm, woraus vergleichsweise große Reaktionsoberflächen resultieren ($50\text{-}1000 \frac{m^2}{g}$) und für die im Partikelinneren photogenerierten Ladungsträger folglich nur kleine Distanzen bis zum Erreichen der Partikeloberfläche zurück zu legen sind. Nachteile ergeben sich aus der nur schwach ausgeprägten Bandverbiegung an der Grenzfläche zum Elektrolyten (Kapitel 3.3.2) und aus der räumlichen Nähe von Oxidations- und Reduktionsreaktion. Letzteres erhöht bei vielen Reaktionen die Wahrscheinlichkeit von Rückreaktionen. So auch bei der Photooxidation von Wasser an platinieren TiO_2 -Partikeln [51]. Durch Zugabe von Iodid-Ionen kann die Rückreaktion jedoch gehemmt werden [51]. Reagieren photogenerierte Elektronen und Defektelektronen unterschiedlich schnell mit einem Redoxpaar im Elektrolyten, kann die daraus resultierende Akkumulation einer Ladungsträgerart an der Partikeloberfläche die Ladungsträgerrekombination stark erhöhen (Kapitel 3.2.4). Durch die Verwendung geeigneter Co-Katalysatoren, wie z.B. Platin oder Nickeloxid-Hydroxid für die Reduktion von Protonen, kann dem vorgebeugt werden. Große Oberflächen können sich aufgrund der dann oft erhöhten Anzahl an Gitterdefekten ebenfalls negativ auf die Ladungsträger-Rekombination (Kapitel 3.2.4) und die Korrosion des Absorbers auswirken. Müssen die Nanopartikel nach der Reaktion vom Elektrolyten getrennt werden, sind Spezialfilter und hohe Filtrationsdrücke notwendig. Eine interessante Alternative zum Filtrieren schlug D. Beydoun et al. mit dem Einsatz magnetischer Core-Shell-Partikel vor [52].

Die Tabelle 2.2 zeigt eine Übersicht der Wasserstoffentwicklung verschiedener als Pulver eingesetzter Photokatalysatoren. In den diesbezüglich besonders oft untersuchten Metalloxiden, dominieren besonders Vertreter der Rutil- (MX_2) und der Perovskit-Klasse ($M^1M^2X_3$). In der Rutil-Kristallmodifikation können die MO_6 -Oktaeder sowohl über die Kanten, als auch an den Ecken miteinander verknüpft sein. Bei den perovskitartigen Metalloxiden ist dagegen nur

eine Verknüpfung über die Ecken der MO_6 -Oktaeder möglich. Dadurch wird diese Kristallstruktur offener, und es ergibt sich eine Tendenz zur Ausbildung schichtartiger bzw. tunnelartiger Strukturen. Ursachen für die Dominanz der oxidschen Photokatalysatoren ist ihre oft gegenüber Metall-Seleniden, -Sulfiden und -Arseniden erhöhte Stabilität und geringere Giftigkeit. In der Materialentwicklung geht der Trend von binären und tertiären Kristallsystemen zu immer komplexeren quarternären, ja bis zu pentanären Verbindungen. Auffallend häufig liegt das Übergangsmetall-Kation in der Elektronenkonfiguration d^0 (Bsp.: Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}) oder d^{10} (Ga^{3+} , In^{3+} , Sn^{4+}) vor. Es scheint dann eine besonders hohe Stabilisierung zu erfahren. Neben einer Dotierung der Metalloxide mit Neben- und Hauptgruppenelementen zur Anpassung und Verbesserung optischer und elektronischer Eigenschaften folgt zunehmend auch eine Variation des Anions im Kristallgitter [53]. Der Hintergrund ist eine Hybridisierung von Atomorbitalen zur Ausbildung von neuen, energetisch besser angepassten Energiebändern bzw. eine Verschiebung der gesamten Valenz- und/oder Leitungsbandkante. Auch der Kristallstruktur selbst wird immer größere Aufmerksamkeit geschenkt. So wurden gezielt z.B. gezielt schichtartige und kanalartige Strukturen, wie z.B. $K_4Nb_6O_{17}$ [54] bzw. $BaTi_4O_9$ [55], hergestellt, um so eine verbesserte Interkalation von Co-Katalysatoren oder eine bevorzugte Benetzung besonders reaktiver Kristallflächen zu erreichen. Auch mit einer gezielten Störung des Kristallgitters durch den Einbau zu großer bzw. zu kleiner Kationen können die elektronischen und ferner die photophysikalischen Eigenschaften beeinflusst werden.

a) Titanoxide

Titandioxid kann in mehreren Kristallmodifikationen vorliegen (Kapitel 3.1.1). Unter UV-Licht und in Gegenwart eines Co-Katalysators sowie eines organischen Elektronendonators wurde eine H_2 -Entwicklung von bis zu $540 \frac{\mu mol}{h * g_{Cat}}$ beobachtet [56] (Tab.: 2.2). Ohne Co-Katalysator und organischen Elektronendonator ist die H_2 -Entwicklung jedoch mit $0,6 \frac{\mu mol}{h * g_{Cat}}$ deutlich geringer. Ein häufig verwendetes Titandioxid ist das TiO_2 -P25, was ein industriell gefertigtes Komposit aus TiO_2 -Antase- und TiO_2 -Rutilpartikeln darstellt. Titandioxid wurde u.a. mit Chrom, Antimon [57], mit Cobalt, Nickel, Mangan, Vanadium [58], mit Molybdän [59], mit Eisen, Rhodium, Osmium und mit Palladium, Platin und Neodymium-Metallionen [60] dotiert, um den Absorptionsbereich in den sichtbaren Wellenlängenbereich auszudehnen. Das gleiche Ziel verfolgen die Arbeiten zu Stickstoff- [61][62][63][64][65][66], Kohlenstoff- [67][68] und Schwefel-dotierten Titandioxiden [69][70]. Bezüglich der Aktivität der dotierten TiO_2 -Pulver wurden sowohl Verbesserungen [63][64][68], als auch Verschlechterungen [61][62][71][72] gefunden. Bei den perovskitartigen Titanoxiden, wie z.B. $La_2Ti_2O_7$, $PrLaTi_2O_7$ und $BaTi_4O_9$ wurden unter UV-Licht H_2 -Entwicklungsraten von 10 bis $400 \frac{\mu mol}{h * g_{Cat}}$ beobachtet (Tab.: 2.2).

b) Tantaloxide und Tantalnitride

Die auf Tantaloxid basierenden Photokatalysatoren besitzen oft eine perovskitartige Kristallstruktur. Die energetische Position der Leitungsband-ausbildenden Ta-5d-Orbitale (-4,03 eV vs. E_{vac}) ist deutlich negativ in Bezug zum Standardwasserstoffpotential (-4,50 eV vs. E_{vac}),

2.3. Solare Brennstofferzeugung

| Material | H_2 -Rate UV (Vis) [$\frac{\mu\text{mol}}{\text{h} \cdot \text{g}_{\text{Cat}}}$] | Co- Katalysator | ED | E_G [eV] | Quelle |
|--|--|-------------------------------------|-------------------------|---------------|--------|
| a) Dotierte und Undotierte Titanoxide | | | | | |
| Cr/Sb:TiO_2 | 42 (0,12) | - | H_2O | k.A. | [57] |
| TiO_2 -P25 | 540 (-) | Pt 1wt% | MeOH | 3,0/3,2 | [56] |
| TiO_2 -P25 | 0,6 (-) | Pt 1wt% | H_2O | 3,0/3,2 | [56] |
| $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ | 400 (-) | $\text{Ni(OH)}_y\text{O}_x$ 1 wt% | H_2O | 3,82 | [55] |
| $\text{PrLaTi}_2\text{O}_7$ | 220 (-) | $\text{Ni(OH)}_y\text{O}_x$ 1 wt% | H_2O | 2,98 | [55] |
| $\text{MTi}_6\text{O}_{13}$ (M=Na,K,Rb) | 5-15 (-) | RuO_2 1wt% | H_2O | k.A. | [73] |
| BaTi_4O_9 | 12 (-) | - | - | k.A. | [74] |
| b) Tantaloxide und Tantalnitride | | | | | |
| AgTaO_3 | 320 (-) | $\text{Ni(OH)}_y\text{O}_x$ 0,3 wt% | MeOH | 3,4 | [75] |
| InTaO_4 | 480 (2,5) | Pt 1 wt% | MeOH | 2,6 | [76] |
| In(M)TaO_4 (M=Mn,Co,Ni) | 150-850 (5) | Pt 1wt% | MeOH | k.A. | [76] |
| NaTaO_3 | 1980 (-) | Pt, La_2O_3 | H_2O | k.A. | [75] |
| NaTaO_3 | $38,4 \cdot 10^3$ (-) | Pt, La_2O_3 | MeOH | k.A. | [75] |
| TaON | 120 (45) | Pt | MeOH | 2,5 | [53] |
| Ta_3N_5 | 95 (19) | Pt | MeOH | 2,1 | [53] |
| $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ | 390 (-) | Ni 1,3 wt% | H_2O | 4,1 | [49] |
| c) Nioboxide | | | | | |
| AgNbO_3 | 20 (1,33) | Pt 0,1 wt% | MeOH | 2,8 | [75] |
| BiNbO_4 | 180 (-) | Pt 1 wt% | MeOH | 2,6 | [76] |
| BiTa NbO_4 | 600 (-) | Pt 1 wt% | MeOH | 2,3 | [76] |
| $\text{RbPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ | k.A. (14) | Pt 0,1 wt% | MeOH | $\approx 2,6$ | [77] |
| Bi(M)NbO_7 (M=In,Fe) | 180-610 (-) | Pt 1 wt% | MeOH | k.A. | [76] |
| $\text{Bi}_2(\text{M})\text{NbO}_7$ (M=Al,Ga,In) | 125-870 (k.A.) | Pt 0,1 wt% | MeOH | 2,7-2,9 | [56] |
| $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ | 85,6 (-) | RuO_2 0,3 wt% | H_2O | k.A. | [78] |
| $\text{BaZn}_{0,33}\text{Nb}_{0,66}\text{O}_3$ | 2200 (-) | Ni | MeOH | $\approx 3,8$ | [79] |
| $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ | 43 (-) | Pt 0,01 wt% | H_2O | k.A. | [54] |
| $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ | k.A. (7,6) | 1 mol% Pt | MeOH | 2,88 | [80] |
| d) Wolfram-, Indium-, Germaniumoxide | | | | | |
| AgInW_2O_8 | 200 (-) | NiO 1wt% | H_2O | 3,12 | [81] |
| Zn_2GeO_4 | 92 (-) | RuO_2 1wt% | H_2O | k.A. | [82] |
| NaInO_2 | 6 (-) | RuO_2 1wt% | H_2O | k.A. | [82] |
| e) Sulfidische Halbleiter | | | | | |
| NaInS_2 | k.A. (470) | Pt | K_2SO_3 | 2,3 | [49] |
| CdS | k.A. (850) | Pt | K_2SO_3 | 2,4 | [49] |
| ZnS | k.A. (450) | Cu | K_2SO_3 | 2,5 | [49] |
| $(\text{AgIn})_{0,22}\text{Zn}_{1,56}\text{S}_2$ | k.A. (1413) | Pt 3wt% | K_2SO_3 | 2,33 | [83] |

Tabelle 2.2: Aktivität pulverförmiger Photokatalysatoren in der H_2 -Entwicklung mit Angaben zu Co-Katalysatoren, Lösungsmitteln und dem verwendeten Spektralbereich. ED-Elektronendonator, E_G -Bandlückenenergie.

was diesem Halbleiter eine Reduktion von Protonen oder Sauerstoff im Elektrolyten ermöglicht. Dies ist insbesondere für die Trennung photogenerierter Elektronen und Defektelektronen von Vorteil. Aufgrund der großen Bandlücke von unmodifiziertem Ta_2O_5 (E_G : 3,9 eV) wird zwar ein hohes Oxidationspotential erreicht, aber gleichzeitig der Absorptionsbereich auf den harten UV-Bereich eingeschränkt. Durch eine Zugabe von Atomen der 5. oder 6. Periode, wie z.B. Silber, Indium oder Bismuth und durch einen partiellen Austausch der Sauerstoffatome gegen Stickstoffatome im Kristallgitter konnte durch eine Hybridisierung zwischen den Atomorbitalen (LB: Ag-5s, In-5s mit Ta-5d und VB: Ag-4d, Bi-6s² mit O-2p, sowie N:O Hybridisierung) die Bandlückenenergie auf 2,6 eV in Indium-Tantal-V-oxid $InTaO_4$ bzw. auf 2,1 eV in Tantalnitrid Ta_3N_5 verringert werden (Tab.: 2.2). Im Gegensatz zum Titanitrid (TiN) ist Tantalnitrid noch immer ein Halbleiter und kann daher auch als solcher photokatalytisch wirksam werden. Die aktivsten Vertreter unter Bestrahlung mit UV-Licht sind: $NaTaO_3$ ($38,4 \cdot 10^3 \frac{\mu mol}{h \cdot g_{Cat}}$) [75] und $InTaO_4$ ($480 \frac{\mu mol}{h \cdot g_{Cat}}$) [76]. Für die H_2 -Entwicklung unter Weißlicht wurden mit den gleichen Photokatalysatoren Werte zwischen 2,5 und $45 \frac{\mu mol}{h \cdot g_{Cat}}$ ermittelt (Tab.: 2.2).

c) Nioboxide

Auch die Mehrheit der in Tabelle 2.2 gezeigten Nioboxide gehört der Perovskit-Klasse an. Die Lage der Leitungsband bildenden Nb-4d-Orbitale ist, ebenso wie die der Ta-5d-Orbitale, negativ zum NHE-Potential positioniert. In der Kristallstruktur treten jedoch größere Variationen auf als für die Tantal-V-oxide. So zeigt das Bismuth-Niobium-V-oxid $BiNbO_4$ eine Tieftemperatur- (α , orthorhombisch) und eine Hochtemperatur-Modifikation (β , triklin)[76], und das $InNbO_4$ -System besitzt aufgrund einer sich ausbildenden Zick-Zack-Kette von InO_6 -Oktaedern eine offenere Struktur als das Pendant $InTaO_4$ [76]. Der Halbleiter $PbBi_2Nb_2O_9$ gehört zu der Klasse der Aurivillius-Perovskite [$(Bi_2O_2)(A_{m-1}B_mO_{3m+1})$], in denen $A_{m-1}B_mO_{3m+1}$ -Subeinheiten „sandwichartig“ zwischen Bismuthoxid-Schichten (Bi_2O_2) eingebettet vorliegen [80]. Unter Weißlichtbeleuchtung ($420 < \lambda < 800$ nm) zeigte dieses $PbBi_2Nb_2O_9$ -Nioboxid eine Wasserstoffentwicklung von $7,6 \frac{\mu mol}{h \cdot g_{Cat}}$ (5M MeOH, 1 mol% Pt) und eine Sauerstoffentwicklung von $520 \frac{\mu mol}{h \cdot g_{Cat}}$ (0,05M $AgNO_3$, 1 mol% Pt)[80]. Die aktivsten Vertreter in der H_2 -Entwicklung unter UV-Licht sind die Nioboxide $BaZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ($2200 \frac{\mu mol}{h \cdot g_{Cat}}$)[79] und Bi_2InNbO_7 ($870 \frac{\mu mol}{h \cdot g_{Cat}}$)[56]. Unter Weißlicht konnten mit dem Rubidium-Blei-Nioboxid $RbPb_2Nb_3O_{10}$ mit $14 \frac{\mu mol}{h \cdot g_{Cat}}$ die größte Menge an Wasserstoff entwickelt werden [77].

d) Wolfram-, Indium-, Gallium- und Vanadiumoxide

Der schwach gelbliche Photokatalysator Wolframtrioxid (WO_3) kristallisiert in der kubischen ReO_3 -Struktur aus [84]. Aufgrund der positiven Lage der WO_3 -Leitungsbandkante von -4,72 eV vs. E_{vac} (+0,22 V/NHE) relativ zum Standardwasserstoffpotential ist eine Reduktion von Protonen mit Leitungsbandelektronen nicht möglich [102]. Nur in Gegenwart von Elektronenakzeptoren mit einem stärker positiven Standardredoxpotential, wie z.B. Silber-I- oder Eisen-III-Kationen, können die im WO_3 -Pulver photogenerierten Elektronen gemeinsam mit den photogenerierten Defektelektronen zur Reaktion gelangen. Der Gruppe um J. Tang gelang es je-

doch, die WO_3 -Leitungsbandkante durch die Einföhrung von Silber- und Indiumatomen soweit anzuheben, dass die Verbindung $AgInW_2O_8$ zusammen mit einem $NiO_x(OH)_y$ -Co-Katalysator $200 \frac{\mu mol}{h * g_{Cat}}$ Wasserstoff produzieren konnte [81].

Das von J. Sato et al. synthetisierte Natrium-Indium-III-oxid $NaInO_2$ zeigte unter UV-Licht eine H_2 -Entwicklung von $6 \frac{\mu mol}{h * g_{Cat}}$ [82]. Deutlich aktiver war das ebenfalls in dieser Arbeitsgruppe synthetisierte Germaniumoxid Zn_2GeO_4 -Oxid mit einer H_2 -Entwicklung von $92 \frac{\mu mol}{h * g_{Cat}}$. Die monokline Kristallmodifikation des Bismuth-Vanadium-V-oxid $BiVO_4$ ist unter Weißlichtbedingungen ebenfalls in der Photooxidation von Wasser aktiv (E_G : 2,4 eV)[85]. In Gegenwart von Silber-I-ionen als Elektronenakzeptor wurden $421 \frac{\mu mol}{h * g_{Cat}}$ Sauerstoff entwickelt. Eine Wasserstoffentwicklung wurde, vermutlich aufgrund einer zu positiven Lage der Leitungsbandkante, jedoch nicht beobachtet [85].

e) Sulfidische Halbleiter

Die in Tabelle 2.2 aufgeföhrten sulfidischen Halbleiter zeigen unter Weißlicht ($\lambda > 420$ nm) im Vergleich zu den anderen Gruppen die höchsten Werte in der H_2 -Entwicklung. Allerdings gehen diese hohen Raten von 450-1400 $\frac{\mu mol}{h * g_{Cat}}$ oft mit einer Korrosion des Kristallgitters einher, wenn nicht die photogenerateden Defektelektronen mit geeigneten Elektronendonatoren, wie z.B. Sulfit- (SO_3^{2-}) oder Sulfid-Ionen (S^{2-}), reduziert werden. Besonders aktive Vertreter sind platinisiertes Silber-Indium-Zinksulfid ($(AgIn)_{0,22}Zn_{1,56}S_2$) und Cadmiumsulfid CdS mit einer H_2 -Entwicklung von 1413 bzw. $850 \frac{\mu mol}{h * g_{Cat}}$ [49][83].

2.3.2.2 Photoelektroden und photoelektrochemische Zellen

Wird der Photokatalysator in Form einer Dünnschicht-Elektrode mit Schichtstärken von 0,1 bis 5,0 μm eingesetzt müssen die photogenerateden Ladungsträger deutlich größere Wegstrecken zurück legen, um an den Rückkontakt bzw. an die Grenzfläche zum Elektrolyten zu gelangen. Die Lebensdauer von photogenerateden Ladungsträgern im Material erfährt dadurch eine größere Bedeutung für die Aktivität des Photokatalysators bzw. der Photoelektrode. Desweiteren können an den Grenzflächen polykristalliner Elektroden aufgrund von Oberflächendipolen und Gitterfehlanspassungen Energiebarrieren existieren, die sich störend auf den Ladungstransport auswirken. Oft reduziert sich im Fall von Photoelektroden während des obligatorischen Sinterprozesses auch die freie Oberfläche des Photokatalysators. Das Sintern ist jedoch notwendig, um eine gute Kontaktbildung und damit einen guten interpartikulären Ladungstransport zwischen den einzelnen Kristalliten bzw. zum Rückkontakt zu gewährleisten. Durch den Einsatz von Templaten während der Elektrodenherstellung kann die Oberfläche der Photoelektroden jedoch wieder gezielt auf Werte über $200 m^2/g$ erhöht werden (siehe auch Kapitel 5.1.3) [86][87][88]. Vorteile die für einen Einsatz von Photoelektroden sprechen, ergeben sich wie folgt. Durch die extern angelegte Spannung kann sowohl die Stärke der Bandverbiegung, als auch die Ausdehnung der Raumladungszone (RLZ) in den Halbleiterpartikeln beeinflusst werden. Dadurch erhöht sich die Wahrscheinlichkeit das photogeneratede Ladungsträgerpaare im elektrischen Feld

der RLZ getrennt werden, was letztlich die Anzahl an Ladungsträgern die an der Halbleiter:Elektrolyt-Grenzfläche zur Reaktion kommen erhöht. Eine starke Bandverbiegung verringert zudem die Oberflächenrekombination von Ladungsträgern. Ferner kommt es in Photoelektroden zu einer räumlichen Entkopplung zwischen Reduktions- und Oxidationsreaktion. Das heißt konkret, dass an der Photokatalysatoroberfläche nicht mehr Elektronen **und** Defektelektronen erfolgreich und in annähernd gleicher Geschwindigkeit zur Reaktion kommen müssen. Vielmehr reicht es nun aus wenn die in einem n-Halbleiter photoangeregten Elektronen (Majoritätsladungsträger) hinreichend gut und schnell an den Rückkontakt migrieren und/bzw. diffundieren und die photogenerierten Defektelektronen (Minoritätsladungsträger) an der Halbleiter:Elektrolyt-Grenzfläche mit Redoxpaaren abreagieren. Die Tabelle 2.3 gibt eine Übersicht über die von verschiedenen Dünnschicht-Photoelektroden in der Photooxidation von Wasser und organischen Elektronendonatoren erzielten Photostromdichten. Der bei diesen Photooxidationsreaktionen gewonnene Photostrom könnte dann prinzipiell an der Gegenelektrode für eine Reduktion von Protonen zum erneuerbaren Sekundär-Energieträger Wasserstoff genutzt werden. Aus einer Stromdichte von $1 \frac{mA}{cm^2}$ pro Sekunde würde sich bei einer 100%-igen Umsetzung der Elektronen eine Wasserstoffbildungsrate von $18,65 \frac{\mu mol}{h * cm^2}$ ergeben. Bei einem Vergleich der Photostromdichten zwischen den einzelnen Elektroden in Tabelle 2.3 ist jedoch zu beachten, dass sich die jeweiligen Werte teilweise auf Elektroden mit unterschiedlicher Schichtdicke, Elektrodenmorphologie und auf unterschiedliche Beleuchtungsstärken beziehen. Um die Literaturwerte nicht zu verfälschen, wurde von einer Normierung abgesehen.

Bei den Photoelektroden dominieren die Arbeiten über verschieden präparierte Titandioxide (TiO_2), Wolframtrioxide (WO_3) und Eisen-III-oxide (Fe_2O_3). Es wurden jedoch u.a. auch n-Kupferoxid (Cu_2O), Antimon-dotiertes Zinnoxid ($Sb:SnO_2$) und Eisen-dotiertes Rutheniumsulfid ($RuFeS_2$) untersucht (Tab.: 2.3). Bei mäßig bis starker Polarisierung von +0,5 bis +1,0 V/RHE wurden in der Photooxidation von Wasser mit TiO_2 -P25-Elektroden Photostromdichten von 0,41 bis $0,54 \frac{mA}{cm^2}$, mit WO_3 -Photoelektroden von 0,07 bis $1,6 \frac{mA}{cm^2}$ und mit αFe_2O_3 -Photoelektroden von 0,0015 bis $0,6 \frac{mA}{cm^2}$ publiziert (Tab.: 2.3). Nach Zugabe von Methansäure bzw. Methanol als Elektronendonator erhöhten sich die Photostromdichten auf Werte bis zu 1,68 für TiO_2 -P25- und auf bis zu $4,2 \frac{mA}{cm^2}$ für WO_3 -Photoelektroden (Tab.: 2.3). Ein Vergleich zwischen den Materialklassen zeigt, dass mit WO_3 - und αFe_2O_3 -Photoelektroden größere Photostromdichten als mit TiO_2 -P25-Elektroden erreicht werden können. Allerdings nur dann, wenn eine starke positive Polarisierung $\gg 0,5$ V/RHE vorliegt. Photostromdichten größer $5 \frac{mA}{cm^2}$ wurden z.B. für $RuFeS_2$ -Elektroden bei Spannungen $> 1,0$ V/RHE gefunden ($20 \frac{mA}{cm^2}$, +1,6 V/RHE [97]). Die klassischerweise für eine (Dunkel)-Elektrolyse von Wasser verwendeten Elektroden, wie z.B. Rutheniumdioxid- RuO_2 - und Iridiumdioxid IrO_2 -Elektroden, zeigen für Spannungen $> 1,4$ V/RHE Stromdichten von 10 bis $20 \frac{mA}{cm^2}$ (Tab.: 2.3).

Die deutlichen Unterschiede in den Stromdichten zwischen metallischen und halbleiterartigen Elektroden resultieren u.a. aus der im Halbleiter auftretenden Rekombination von photogenerierten Ladungsträgern (Kapitel 3.2.4 und 3.4.4) und aus der hier vorliegenden geringeren Ladungsträgerdichte und Ladungsträgerbeweglichkeit [116]. Nichtsdestotrotz können bei

2.3. Solare Brennstoffherzeugung

| Material | j_{ph} 0,5(1,0)V/RHE [$\frac{mA}{cm^2}$] | I_0 [$\frac{mW}{cm^2}$] | LM, pH | ED | E_G [eV] | Quelle |
|--------------------------------------|---|--------------------------------|--------------------|-------------------|---------------|--------|
| a) TiO_2 -Photoelektroden | | | | | | |
| TiO_2 (P25) | 0,41 (0,54) | 800 (UV-Vis) | H_2SO_4 , pH 0,3 | H_2O | 3,0/3,2 | [89] |
| TiO_2 (P25) | 1,66 (1,68) | 800 (UV-Vis) | H_2SO_4 , pH 0,3 | HCOOH | 3,0/3,2 | [89] |
| C- TiO_2 | 2 (2,3 V/RHE) | 40 (UV-Vis) | KOH, pH 14 | H_2O | - | [68] |
| N- TiO_2 | - (0,02) | 100(UV-Vis) | NaOH, pH 13 | H_2O | k.A. | [90] |
| b) $\alpha-Fe_2O_3$ -Photoelektroden | | | | | | |
| αFe_2O_3 | - (0,6) | 50 (UV-Vis) | NaOH,pH14 | H_2O | 2,05 | [91] |
| αFe_2O_3 (Ti:Al) | - (0,25) | 100 (AM1.5) | NaOH, pH 13 | H_2O | $\approx 2,2$ | [92] |
| αFe_2O_3 | -(2) | k.A. | NaOH, pH 13 | H_2O | $\approx 2,2$ | [93] |
| c) WO_3 -Photoelektroden | | | | | | |
| WO_3 | 0,07(1,6) | 100(AM1.5) | $HClO_4$, pH 3 | H_2O | $\approx 2,8$ | [94] |
| WO_3 | 0,35(3,9) | 100(AM1.5) | $HClO_4$, pH 3 | MeOH | $\approx 2,8$ | [94] |
| WO_3 | 0,40 (0,8 V/RHE) | 100 (AM1.5) | $HClO_4$, pH 3 | H_2O | 2,7 | [95] |
| WO_3 | 1,24 (0,8 V/RHE) | 100 (AM1.5) | H_2SO_4 , pH 0 | H_2O | 2,7 | [96] |
| WO_3 | 4,2 (0,8 V/RHE) | 100 (AM1.5) | H_2SO_4 , pH 0 | MeOH | 2,7 | [96] |
| d) Miscellaneous | | | | | | |
| $RuFeS_2$ | 20 (1,6 V/RHE) | 120 (UV-Vis) | $HClO_4$, pH 3 | H_2O | k.A. | [97] |
| Sb- SnO_2 | 1,4 (2,4) | k.A. (UV-Vis) | NaOH, pH 14 | H_2O | 3,5 | [98] |
| $SrTiO_3$ | - (1,48) | k.A. (UV-Vis) | NaOH, pH 14 | H_2O | 3,2-3,4 | [98] |
| Cu_2O | 8 (9) | k.A. (Vis) | pH 5 | Fe^{2+}/Fe^{3+} | 2,0 | [99] |
| e) Metallische (Dunkel)-Elektroden | | | | | | |
| RuO_2 | 10 (1,45 V/RHE) | - | H_2SO_4 , pH 1 | H_2O | - | [100] |
| IrO_2 | 20 (1,6 V/RHE) | - | H_2SO_4 , pH 1 | H_2O | - | [101] |
| Pt | 0,16 (1,74 V/RHE) | - | H_2SO_4 , pH 1 | H_2O | - | [100] |

Tabelle 2.3: Photostromdichten j_{ph} verschiedener Photoelektroden die prinzipiell für eine Reduktion von Protonen zu Wasserstoff an der Gegenelektrode zur Verfügung stehen würde. E_G -Bandlückenenergie; I_0 -Beleuchtungsintensität, pH-Wert, LM-Lösungsmittel, ED-Elektronendonator. Teilweise erfolgte eine Umrechnung auf RHE-Potentiale (0 V/RHE=0 V/NHE pH 0; 0 V/RHE=-0,826 V/NHE pH 14; SSC=0,236 V/RHE pH 0; SCE=0,241 V/RHE pH 0).

einer Photooxidation von Elektronendonatoren mit kleinem Standard-Redoxpotential, wie es z.B. für Iodid-Ionen der Fall ist ($E^\ominus I^-/I_3^-$: 0,53 V/NHE [1]), auch mit Halbleiterelektroden hohe Photostromdichten von mehr als 20 $\frac{mA}{cm^2}$ erreicht werden. Zwei Beispiele dafür sind u.a. n-Wolframselenid-Elektroden (n- WSe_2) in Reaktion mit I^-/I_3^- -Ionen und n-Gallium-Arsenid-Elektroden (n- $GaAs$) in Reaktion mit Se^{2-}/Se_n^{2-} -Ionen die jeweils Photostromdichten von bis zu 28 bzw. 20 $\frac{mA}{cm^2}$ erreicht haben [102].

Generell kann eine Photoelektrode jedoch erst dann genauso autark wie ein pulverförmig eingesetzter Photokatalysator arbeiten, wenn die für die Ladungstrennung notwendige externe Spannung durch eine zur Elektrode in Serie geschaltete Solarzelle oder durch eine Kombination mit einer anderen Photoelektrode aufgebracht wird. Solche Kombinationen von photoaktiven Systemen werden im allgemeinen als photoelektrochemische Zelle (PEC) bezeichnet [15][38][39][102]. Die Kombination von zwei photoaktiven Halbleitern miteinander bietet den Vorteil, dass nun nicht mehr Valenz- und Leitungsband *eines* Halbleiters mit den Positionen der Standardredoxpotentiale (SRP) des Elektronendonators und des Elektronenakzeptors harmonisieren müssen (siehe auch Abb.: 3.10). Vielmehr reicht es aus, wenn das Valenzband des n-Halbleiters positiv zum SRP des Elektronendonators und das Leitungsband des p-Halbleiters negativ zum SRP des Elektronenakzeptors angeordnet ist (Abb.: 2.4; Kapitel 3.4.1). Prinzipiell eröffnet sich damit die Möglichkeit für Photooxidationsreaktionen, die mit einer gleichzeitigen Reduktion von Protonen einhergehen sollen, Halbleiter mit deutlich kleineren Bandlückenenergien zu verwenden (Abb.: 2.4). Zusätzlich wird in einer Tandem-PEC das Sonnenspektrum effektiver ausgenutzt als unter Verwendung eines einzelnen Absorbers. Beispiele für solcher Art Tandem-PEC sind u.a. das von H. Arakawa et al. entwickelte Pt-Cr,Ta:SrTiO₃/Pt-WO₃/IO₃/I⁻-System [103] mit einer H₂-Entwicklung aus wässriger Lösung von 0,36 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{h}}$; das p-GaP/n-TiO₂-System der Arbeitsgruppe A.J. Nozik mit 3,56 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{h}}$ H₂ (0,08 $\frac{\text{ml}}{\text{h}}$) [38] und die Kombination einer platinieren p-InP-Photoelektrode mit einer MnO₂-modifizierten n-GaAs-Photoelektrode und einer H₂-Bildungsrate von 105 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{h}}$ (Wirkungsgrad AM1.5: 8,2%)[104].

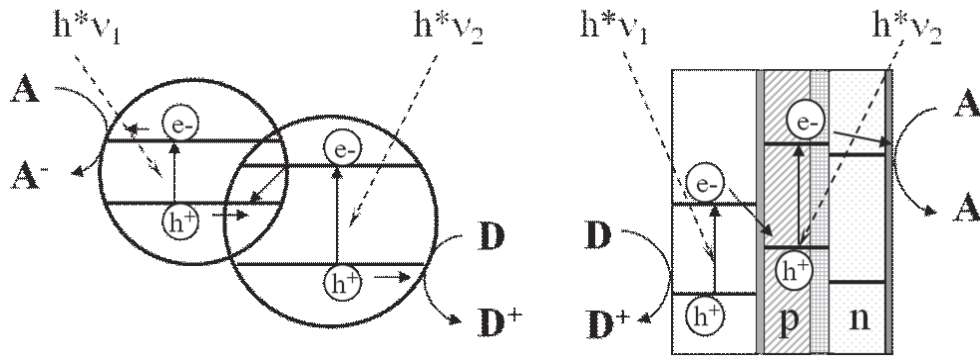


Abbildung 2.4: Links: Kombination eines p- und n-Halbleiters; rechts: Kombination einer Solarzelle und eines n-Halbleiters zu einer photoelektrochemischen Tandemzelle (Tandem-PEC).

Bei Tandem-PEC-Zellen in denen eine oder mehrere Solarzellen integriert sind muss bezüglich des Reaktionsmechanismus der Redoxreaktion zwischen zwei generellen Systemen unterschieden werden. Bei den auf einer (Dunkel)-Elektrolyse von Wasser basierenden Systemen werden Tandem-Solarzellen oder mehrere in Serie miteinander verschaltete „Einfachabsorber,-Solarzellen in Kombination mit metallischen Elektroden eingesetzt. Die von den Solarzellen zur Verfügung gestellte Photospannung muss für eine Elektrolyse von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff in der Regel größer 1,3 V sein. Schrittmotor für die Optimierung dieser PEC-Systeme

ist erstens die Entwicklung neuer und leistungsfähiger Tandemsolarzellen und zweitens der Versuch, die Solarzellen möglichst preiswert und einfach herzustellen. Ein Beispiel für ein solches auf eine Elektrolyse von Wasser basierendes System ist die bis dato vorliegende PEC-Rekordzelle in der Wasserstoffentwicklung aus wässrigen Lösungen in Form einer p-AlGaAs/n-GaAs/p-Si/n-Si-Tandemsolarzelle mit einer RuO_2 -Anode und einer Pt-black-Kathode [105]. Die Umwandlungseffizienz von Licht in Wasserstoff wurde zu 18,3% bestimmt. Weitere Beispiele sind das gleichfalls mit RuO_2 - und Pt-Elektrode eingesetzte $GaAs/GaInP_2/p-GaInP_2$ -System von X. Gao (Wirkungsgrad η : 6%) [106], die 3-fach gekoppelte a-Si-Solarzelle mit In: SnO_2 -Anode und einer Pt-Kathode von N.A. Kelly (η : 6,2%) [107], das Triple pin/pin/pin a-Si-Solarzell-System mit einer RuO_2 -Anode und einer Ni/Co-Mo-Kathode von R. Rocheleau et al. (η : 7,8%) [108] sowie das System von zwei in Serie geschalteten $CuInS_2$ -Solarzellen mit einer RuO_2 -Anode und einer Platin-Kathode (η : 4,3%)[109].

Im Folgenden sei der Schwerpunkt jedoch nicht auf die zuvor beschriebenen PEC-Elektrolysesysteme gelegt, sondern auf solcherart PEC-Systeme in denen ein Photokatalysator die Oxidation des Elektronendonators übernimmt und dabei von der Zellspannung der kombinierten Solarzelle unterstützt wird. Dieser PEC-Typus lässt die Verwendung aufwendig hergestellter Tandemsolarzellen und die ebenfalls kostenintensive Verkapselung und Verschaltung mehrerer Solarzellen zu einem Solarzell-Modul obsolet werden. Ein generelles Schema einer solchen solarzell-basierenden Photokatalysator-PEC-Zelle ist im rechten Bild der Abbildung 2.4 dargestellt. Beispiele aus der Literatur sind u.a. zwei in Serie geschalteten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen mit einer Rutheniumsulfid-Photoanode von N.G. Dhare et al. (η : 2,99%) [109] und die Kombination zweier TiO_2 -Farbstoffsolarmodule mit einer WO_3 -Photoanode von M. Grätzel et al. (η : 8%) [110]. Wird man ferner dem Anspruch gerecht, die photoelektrochemische Zelle so zu gestalten, dass nicht nur die Photoelektrode und die Gegenelektrode im Elektrolyten eingetaucht vorliegen, sondern die gesamte PEC-Zelle, können sich weitere Kosten-Einsparpotentiale, von bis zu 30% der derzeitigen Herstellungskosten³ von ca. $4,5 \frac{\text{Euro}}{W_p}$ ergeben [111]. Dieses zuletzt beschriebene PEC-Konzept wird bei der in dieser Arbeit vorgestellten $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membran verfolgt.

Ein Modell zur Bestimmung und zur Vorhersage von Umwandlungseffizienzen in Solarzell-basierten PECs hat E.L. Miller veröffentlicht [112]. Dazu wird der gemeinsame Schnittpunkt zwischen der Kennlinie der Solarzelle und der Kennlinie der Photoelektrode in einem gemeinsamen Koordinatensystem bestimmt. Der Schnittpunkt selbst zeigt für welche Einstellungen die PEC-Zelle die größte Arbeit leistet. Zu den derzeit bei der Gewinnung von Wasserstoff aus wässrigen Lösungen erreichten PEC-Wirkungsgraden ist zu sagen, dass die auf eine Elektrolyse basierenden hocheffizienten Tandemsolarzell-PEC wohl auf lange Sicht weiterhin eine dominierende Rolle einnehmen werden. Im zeitlichen Rückblick sind die Wirkungsgrade von Tandemsolarzellen stetig von 30% im Jahr 1996 auf 37,3% im Jahr 2006 gestiegen [113][114], sodaß

³Durchschnittliche Aufwendung für die Verschaltung, Verkapselung und den Einbau eines Wechselrichters in Standard-Si-Solarzell-Modulen [111]. Eine genaue Bezifferung der Herstellungskosten ist natürlich vom jeweiligen Solarzelltyp abhängig.

prinzipiell auch für die sich anschließende Elektrolyse von Wasser Wirkungsgrade zwischen 25 und 35% erreicht werden können [105]. Für PEC-Systeme die mit einem Photokatalysator arbeiten wurden dagegen bisher nur Wirkungsgrade von 1 bis 8% publiziert (siehe oben). Damit bleiben diese weit hinter ihrem theoretischen Wirkungsgrad zurück. S. Licht et al. leitet z.B. für 1Photonen-PEC einen maximalen Wirkungsgrad von 12-16%, für Multi-Photonen-PEC von >30% und ein absolutes Maximum für ein 36 Photonen-PEC-System von 72% ab [115]. J. Nozik et al. gibt dagegen die maximale Effizienz für elektrochemische 1-Photonenprozesse mit 31%, für 2-Photonenprozesse mit 42% und für n-Photonenprozesse mit 67% an [39]. Die derzeit nur geringen Wirkungsgrade in der Photooxidation von Wasser mit Photokatalysator-basierenden PEC begründen sich z.T. aus der Verwendung von Halbleitern mit verhältnismäßig hohen Bandlückenenergien von über 2,2 eV, aus den stark geschwindigkeits-limitierenden Teilschritten des radikalischen Reaktionsmechanismus (Kapitel 3.5.2) sowie aus einer oftmals starken Ladungsträgerrekombination an gestörten und defektreichen Kristallitober- und Grenzflächen (Kapitel 3.1.3).

2.4 Das Konzept der $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membran dieser Arbeit

Die Motivation dieser Arbeit besteht im Aufbau einer monolithisch gefertigten photoelektrochemischen Membran, die nach einer Bestrahlung mit Licht in der Lage ist, frei verfügbare Elektronendonatoren, wie z.B. organische Rückstände in Abwässern, zu photooxidieren und Protonen zum speicherbaren, erneuerbaren Sekundär-Energieträger Wasserstoff zu reduzieren. Wird diese Membran mit einem Gas-Speicher und einer Brennstoffzelle kombiniert, kann das System kontinuierlich, d.h. auch in der Nacht, für eine Energieversorgung eingesetzt werden (Abb.: 2.6). Auf die Vorteile einer Kombination von einer Photoelektrode mit einer Solarzelle wurde bereits im vorherigen Kapitel eingegangen. Es sei jedoch an dieser Stelle noch einmal auf die mögliche Kostenersparnis von bis zu 30% gegenüber gewöhnlichen, auf einer Elektrolyse von Wasser basierenden Tandem-PEC-Systemen erwähnt. Die in dieser Arbeit vorgestellte $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membran weist einige Besonderheiten auf, die, nach Vorstellung des prinzipiellen Aufbaus der Membran, explizit vorgestellt werden. Die Abbildung 2.5 zeigt einen schematischen Querschnitt der photoelektrochemischen Membran. Im mittleren Teil der Membran befindet sich ein ca. 250 μm starkes Titanblech, das als leitfähiges Grundgerüst fungiert und der Membran die nötige Stabilität und Steifheit verleiht. Die Unterseite der Titanfolie ist von einem elektrochemisch aktiven Photokatalysator (n-Halbleiter), wie z.B. einer TiO_2 -P25 Schicht, bedeckt.

Diese Seite der Membran wird im folgenden als anodische Membranseite bezeichnet, da hier die Photooxidation des Elektronendonators durch den Photokatalysator erfolgt (Reaktion: Donor/ D^+). Auf der Oberseite des Titanbleches, der sogenannten kathodischen Membranseite, sitzt eine mit einer platinieren, aber immer noch transparenten Frontelektrode bedeckte Chalkopyrit-

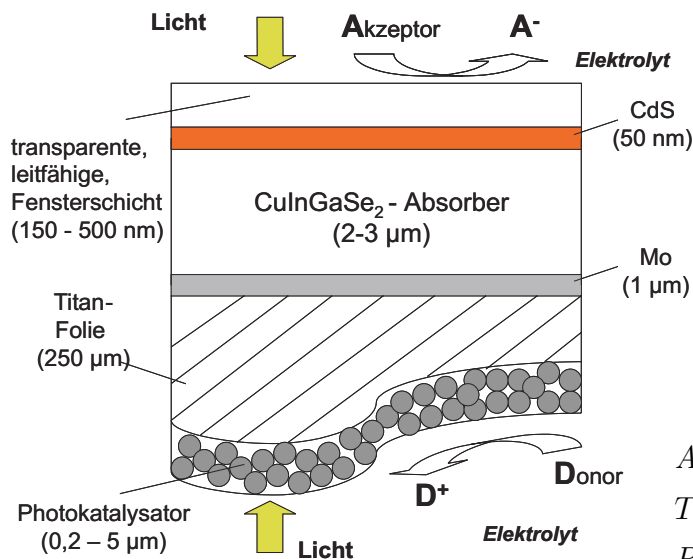


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau der $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -PEC-Membran.

Dünnschichtsolarzelle ($Mo/Cu(In, Ga)Se_2/CdS$). Die Frontelektrode, wie z.B. die in dieser Arbeit verwendete $Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Schicht, muss die Solarzelle vor einem Kontakt mit dem Elektrolyten schützen und gleichzeitig die Reduktion der Protonen katalysieren (Reaktion: Akzeptor/ A^-). Auf die Herstellung der verwendeten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen wird detailliert in Unterkapitel 6.1 eingegangen. Die Herstellung der kompletten Membran wird dagegen in Unterkapitel 7.1 beschrieben. Als Photooxidationskatalysatoren werden in dieser Arbeit verschiedene hergestellte Titandioxide sowie Wolframtrioxid und Bismuth-Vanadiumoxid vorgestellt. Möglichkeiten, wie die Solarzelle vor einer Korrosion im wässrigen Elektrolyten geschützt werden kann, werden in den Unterkapiteln 6.2 und 6.3 gezeigt.

Kehren wir zu den Besonderheiten der hier vorgestellten Membran zurück. Erstens: Prinzipiell wird mit der Zusammenführung von Photokatalysator und $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle auf einer Titanfolie das Membrankonzept und das Z-Schema zweier miteinander gekoppelter Photosysteme der pflanzlichen Photosynthese nachgebildet (Kapitel 2.3.1). Die Interaktion zwischen den beiden Photosystemen fördert auch hier die Ausbildung eines gerichteten Elektronentransfer durch die Membran. Zudem kann beiderseits der $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membran, wie auch in der photosynthetischen Einheit der pflanzlichen Zelle, mit unterschiedlichen pH-Werten gearbeitet werden, was u.a. Vorteile im Reaktionsmechanismus der Photooxidationsreaktionen nach sich zieht (Kapitel 3.5.2). Zweitens: Das hier vorgestellte Membrankonzept kann als Baukasten verstanden werden. Die drei Hauptbestandteile der Membran Photoelektrode, Solarzelle und transparente Frontelektrode können vergleichsweise einfach ausgetauscht und variiert werden. So erlauben z.B. $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen mit einem hohen Gallium-Anteil und einer daraus resultierenden erhöhten Photo- bzw. Leerlaufspannung von $>0,7$ V die Verwendung anderer Photokatalysatoren, als es für $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzellen mit geringeren Leerlaufspannungen von $\approx 0,5$ V der Fall ist (Kapitel 5.1.3). Drittens: Bei der hier vorgestellten Membran erfolgt, im Unterschied zu den klassischen PEC-Geometrien, die Beleuchtung von beiden Membranseiten gleichzeitig! Die Notwendigkeit dafür ist der Verwendung der für Licht intransparenten Titanblechfolie geschuldet. In Abbildung 2.6 wird jedoch gezeigt,

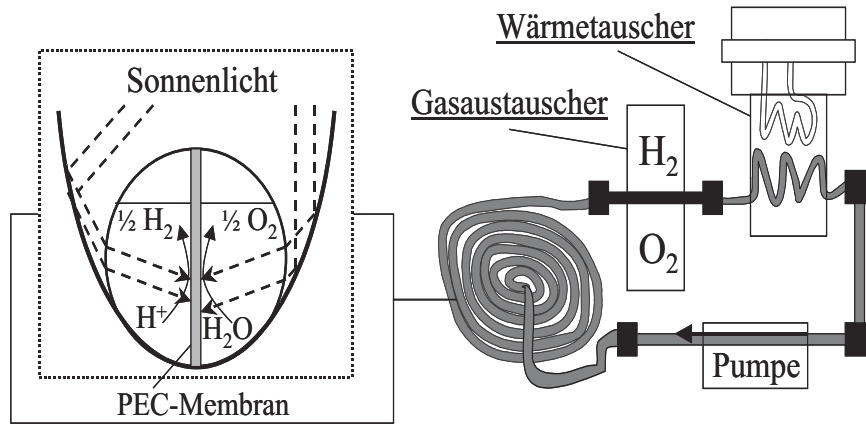


Abbildung 2.6: Wird die $TiO_2/Cu(In, Ga)Se_2/Nb_{0,03}Ti_{0,97}O_{1,84}$ -Membran in ein Schlauchsystem integriert und innerhalb eines Winston-Kollektors positioniert, kann sowohl eine photoelektrochemische als auch eine solarthermische Ausnutzung der Sonnenenergie erfolgen.

wie durch eine senkrechte Positionierung der Membran innerhalb eines parabolartig geformten Winston-Kollektors eine homogene und gleichstarke Bestrahlung beider Membranseiten sicher gestellt werden kann. Wird die Membran ferner in ein Schlauchsystem integriert, kann das durch den Schlauch gepumpte Wasser gleichermaßen als Lösungsmittel, als Elektrolyt, als Reagenz und als Transportmedium für die bei der Photooxidation von Wasser auftretenden Reaktionsprodukte Wasserstoff und Sauerstoff dienen. Zur Gewährleistung eines Potentialausgleiches zwischen anodischem und kathodischem Zellkompartiment muss innerhalb des Schlauches in regelmäßigen Abständen der Einbau einer protonenpermeablen Membran erfolgen. An einem Gasaustauscher können die Reaktionsprodukte von der Flüssigphase getrennt und anschließend in einem Gastank gespeichert werden. Da Wasser über eine große molare Wärmekapazität von $75,3 \frac{J}{K \cdot mol}$ verfügt [1], kann mit Hilfe eines zugeschalteten Wärmeaustauschers auch die Infrarotstrahlung der Sonne, z.B. zur Warmwasserbereitstellung, genutzt werden. Dadurch wäre das System prinzipiell und relativ einfach in bereits existierende Solarthermie-Anlagen integrierbar.

Anforderungen zur Herstellung und Untersuchung der PEC-Membran:

- Herstellung und Optimierung einer Dünnschichtelektrode, deren Photostrom-Kennlinie mit der Hell-Kennlinie der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle harmonisiert und die möglichst hohe Photostromdichten unter AM1.5-Bedingungen zur Verfügung stellt
- Ermittlung von Stabilitätskriterien der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle bezüglich Temperatur- und Lösungsmittel-Einflüssen
- Schutz der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Zelle vor einer Korrosion in wässrigen Elektrolyten
- Ermittlung der optimalen Prozessreihenfolge bei der Zusammenführung der Komponenten Photoelektrode und Solarzelle zur photoelektrochemischen Membran.
- Aufbau eines Massenspektrometer-Messplatzes zur qualitativen und quantitativen Analyse gasförmiger Reaktionsprodukte bei Normaldruck.