

Potenziale der solaren Wasserstoffherzeugung



**Studie im Auftrag
der
Wasserstoff-Gesellschaft Hamburg e. V.**

**Peter Burger und Mirjam Perner
Universität Hamburg**

Januar 2010

Dr. Mirjam Perner

Abteilung für Allgemeine Mikrobiologie und Biotechnologie

Biozentrum Klein Flottbek

Department Biologie

Universität Hamburg

Ohnhorststr 18

D-22609 Hamburg

Tel.: +49 040 42816 444

FAX: 459

<http://www.genmibio.de/html/kontakt.html>

email: mirjam.perner@uni-hamburg.de

Prof. Dr. Peter Burger

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

Department Chemie

Universität Hamburg

Martin-Luther-King-Platz 6

D-20146 Hamburg

Tel.: +49 040 42838 3662

FAX: 6097

<http://www.chemie.uni-hamburg.de/ac/AKs/Burger>

email: burger@chemie.uni-hamburg.de

Wichtiger Hinweis:

Nicht für sämtliche Abbildungen wurde das Copyright geprüft.

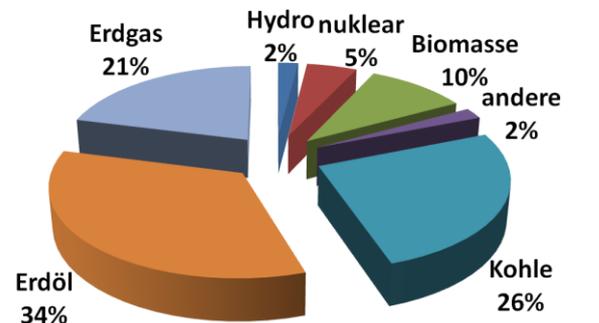
Diese Studie ist nur für den internen Gebrauch.

Inhaltsverzeichnis

1 Ausgangslage	1
I. Hydrogen Economy & Stand der Wasserstofferzeugung	1
II. Zukünftige alternative Wasserstofferzeugung	2
III Potenzial der solaren Wasserstofferzeugung	4
IV. Solarer Wasserstoff – quo vadis	4
V. Ziel der Studie	6
VI. Literaturliste	7
2 Einführung und verfahrenstechnische Grundlagen	8
3 Photokatalyse und Photoelektrochemie	19
I. Grundlagen	19
II. Funktionale Materialien im (UV-) sichtbaren Bereich	25
III. Zelldesign	26
IV. PV/PEC	26
V. SCLJ/PEC	27
VI. SCLJ/SCLJ PEC	28
VII. SCLJ/PV PE	29
VIII. Abschließende Bewertung der PEC	31
IX. Neue photokatalytische Wege	32
X. Literaturliste	33
4 Photobiologie	34
I. Übersicht der photobiologischen Prozesse	35
II. Potenziale der photobiologischen Prozesse	36
III. Wirkungsgrad der photobiologischen Prozesse	39
IV. Lebensdauer der photobiologischer Systeme	40
V. Kosten der Realisierung	41
VI. Bewertung und Forschungspotential	42
VII. Literaturliste	44
5 Thermochemische Wasserstofferzeugung	45
6 PV@Elektrolyse	49
I. PV-Module	50
II. Wasserelektrolyse (Elektrolyseur)	53
III. Gesamtwirkungsgrad des PV@Elektrolyse-Verfahrens	54
7 Solarthermische Elektrizität@Elektrolyse	56
8 Potenziale der solaren Wasserstofferzeugung	57
I. Photobiologische und Photoelektrochemische Systeme	57
II. PV@Elektrolyseur	58
III. Thermochemische Wasserstofferzeugung	59
IV. Solarthermische Elektrizität@Elektrolyse	60
V. Résumé - Sauerstoffproduktion O ₂ als Chance	61
9 Zusammenfassung	62

1 Ausgangslage

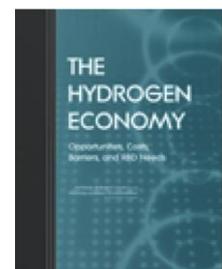
Die globale Energieversorgung ist das zentrale Thema des 21. Jahrhunderts. Aktuelle Vorhersagen gehen von einem Anstieg des Energiebedarfs um den Faktor 2 (!) bis zum Jahr 2050 aus. Die fossilen Primärenergieträger Kohle, Erdgas und Erdöl tragen hierbei zur Zeit¹ mit insgesamt 81% mit Abstand am meisten zum Energiemix ein. Vor dem Hintergrund abnehmender Erdölressourcen und des Klimawandels stellt dies eine, wenn nicht die größte Herausforderung der Zukunft dar.



weltweiter Primärenergieverbrauch 2007

I. Hydrogen Economy & Stand der Wasserstoffherzeugung

Wasserstoff könnte hierbei eine wichtige Rolle in der Zukunft zukommen und wird im Rahmen der „Hydrogen Economy“ als eine Lösung des Problems angesehen.² Allerdings steht freier Wasserstoff, H_2 , auf der Erde nur in vernachlässigbarem Umfang zur Verfügung und muss folglich entweder aus a) Primärenergieträgern, z.B. Methan, oder b) mittels anderer Sekundärenergieträger, z.B. Strom durch Elektrolyse hergestellt werden. Momentan werden weltweit pro Jahr ca. 600 Milliarden Nm^3 (53 Millionen Tonnen) Wasserstoff hergestellt, die zum überwiegenden Teil Anwendung in der Ammoniaksynthese (51%) und der Erdölraffination (36%) finden. Zum besseren Verständnis dieser Zahl hilft folgender Vergleich: Für den kompletten Umstieg des hauptsächlich auf Erdöl basierenden Transportsektors³ auf die Wasserstofftechnologie wäre eine Steigerung der H_2 -Produktion auf insgesamt ca. 8'000 Milliarden $m^3 H_2$, d.h. um den Faktor 15 (!) notwendig.



Momentan wird Wasserstoff überwiegend aus den fossilen Energieträgern Erdgas, Erdöl und Kohle mit einem Anteil von 48%, 30% und 18% produziert,⁴ die somit zu anthropogenen Emissionen des Treibhauses CO_2 beitragen.⁵ Vor dem Hintergrund der im Rahmen des Klimaschutzes beabsichtigten CO_2 Reduktion wird somit klar, dass weltweit intensiv nach alternativen Herstellungsverfahren geforscht wird. Allerdings wird aus *Kostengründen* für die

¹ Quelle: „Key World Energy Statistics“ International Energy Agency (2009).

http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2009/key_stats_2009.pdf.

² J. Rifkin „Hydrogen Economy“, Penguin (2003) New York, ISBN 9781585422548; „The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs“, National Academic Press ISBN: 0-309-53068-7 (2004) (online verfügbar: <http://www.nap.edu/catalog/10922.html>).

³ Der Ölverbrauch im Jahr 2007 betrug ca. 2.1 Milliarden Tonnen.¹

⁴ <http://www.airproducts.com/Products/MerchantGases/HydrogenEnergy/FrequentlyAskedQuestions.htm>.

⁵ Die Wasserelektrolyse trägt nur mit ca. (4%) zur Wasserstoffproduktion bei.

zügige, breite Einführung der Wasserstofftechnologie bis zur Verfügbarkeit von ausreichenden regenerativen bzw. alternativen Energiequellen nicht auf die oben genannten fossilen Rohstoffquellen zur H₂-Produktion verzichtet werden können. Zur Lösung dieser Problematik



werden gegenwärtig CO₂-neutrale Prozesse für die Strom- und Wasserstofferzeugung diskutiert.⁶ Hierbei wird insbesondere das CO₂-Sequestrierungsverfahren (CCS⁷) intensiv untersucht, das auf der Abtrennung und Langzeitspeicherung von CO₂ beruht. Obwohl bereits erste Pilotprojekte u.a. in Deutschland erprobt werden,⁸ fehlt bislang zum einen der Nachweis für die dauerhafte, sichere Speicherung von Kohlendioxid, zum anderen führt die Sequestrierung zu einer verschlechterten Energiebilanz (7 - 14%). In einer im Auftrag des Bundesverkehrsministeriums (BMVBS) aktuellen Studie aus dem Jahr 2009 mit dem Titel „Woher kommt der Wasserstoff in Deutschland bis 2050?“ werden in der Sensitivitätsanalyse folglich verschiedene Szenarien durchgespielt, in

denen die CCS-Technologie unterschiedlich berücksichtigt wird. Analog gehen auch die EU-Kommission und das amerikanische Energieministerium (Department of Energy, DOE) in der Bewertung des CCS-Verfahrens für die zukünftige Wasserstofferzeugung in kürzlich erschienenen Studien vor.⁹

II. Zukünftige alternative Wasserstofferzeugung

Im Unterschied zu der übereinstimmenden Bewertung der CCS-Technologie gibt es allerdings unterschiedliche Vorhersagen für die zukünftige Wasserstoffherstellung aus regenerativen Energiequellen auf den verschiedenen Kontinenten. Während in Europa vorwiegend Wind und Biomasse bis 2050 als zukünftige Energie- und Rohstoffressourcen zur H₂-Erzeugung gesehen werden, gesteht das amerikanische DOE¹⁰ auch der solaren Wasserstoffproduktion auf lange Sicht mehr Potenzial mit allerdings noch großen Forschungsbedarf zu. Diese Unterschiede in der Bewertung beruhen im wesentlichen auf der mehr ökonomisch-

⁶ s. z.B.: R.F. Service, Science 305, (2004), 962 sowie eine Studie der IEA: http://www.iea.org/papers/2009/CCS_Roadmap.pdf.

⁷ CCS: Carbon, Capture and Storage.

⁸ Die Fa. Vattenfall erprobt z.zT. in Kohlekraftwerken die CCS-Technologie an mehreren Standorten in Europa. http://www.vattenfall.de/www/vf/vf_de/225583xberx/228407klima/228587co2-f/1545271proje/index.jsp.

⁹ DOE (2009): http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/h2_tech_roadmap.pdf; EU (2008): http://www.hyways.de/docs/Brochures_and_Flyers/HyWays_executive_summary_FINAL_22FEB2008.pdf.

¹⁰ http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/h2_production_roadmap.pdf;

<http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/production.pdf>. In einem Interview im Mai 2009 sprach der Nobelpreisträger und neue Minister des amerikanischen Energieministeriums Stephen Chu von vier wichtigen bislang ungelösten Problemkreisen (z.T. aus der Grundlagenforschung) zur Einführung der Wasserstofftechnologie: <http://www.heise.de/tr/artikel/Heilige-brauchen-nur-drei-Wunder-276407.html>.

technologischen Sichtweise der europäischen Studie, während das amerikanische DOE Ergebnissen aus der Grundlagenforschung mehr Bedeutung beimisst. Letztere lassen sich naturgemäß nur schwer quantifizieren, was auch die abschließende Beurteilung des Potenzials der Verfahren zur solaren Wasserstoffherzeugung nicht einfach macht. Dieser Meinung schließt sich auch die EU-Forschungskommission in der Beschreibung des FP-7 Implementierungsplans für die Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie an.¹¹ Neben der Photobiologie werden u.a. auch photochemischen und solarthermischen Verfahren bis 2030 Chancen für die zukünftige solare Wasserstoffherzeugung mit hohem Forschungsbedarf eingeräumt (Abb. 1.1).

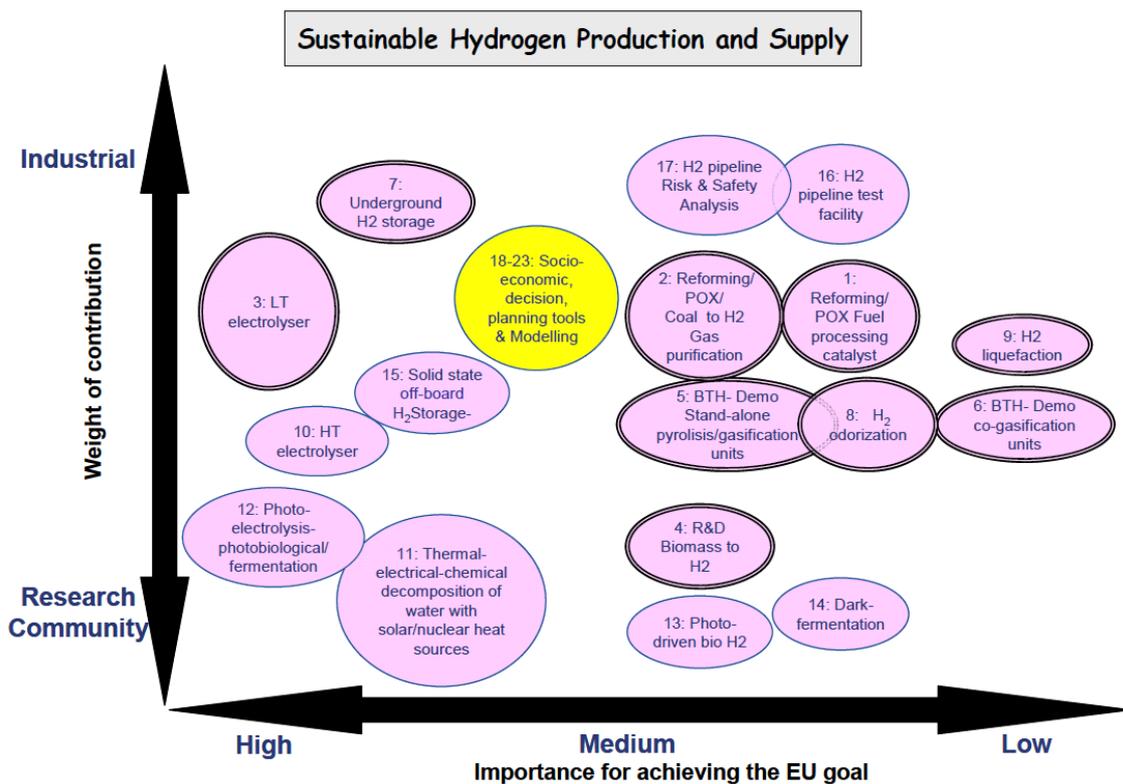
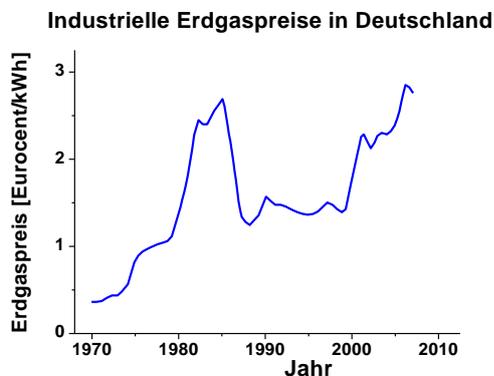


Abb. 1.1. EU-Forschungsprogramm (2007).

¹¹ http://ec.europa.eu/research/fch/pdf/hfp_ip06_final_20apr2007.pdf.

III. Potenzial der solaren Wasserstofferzeugung

Zur Beurteilung des Potenzials der solaren Wasserstofferzeugung wurden insbesondere die Vorgaben und Ziele der DOE und der EU herangezogen: Ein wesentliches Kriterium sind



natürlich die Gesteungskosten im Vergleich mit dem heutzutage günstigsten Herstellungsprozess. Als Referenz wird hierzu die Wasserstoffproduktion durch Dampfreformierung aus Erdgas herangezogen.¹² Der Erdgaspreis trägt hierbei mit ca. 70% zum Preis von Wasserstoff bei, bezogen auf den Preis von Erdgas pro kWh ergibt sich für Wasserstoff ein ca. 3-fach höherer Preis (pro kWh). Bei einem aktuellen Erdgaspreis von 1.79 ct/kWh für die Industrie ergibt sich somit ein Gesteungskosten von **ca. 50 Eurocent pro kg Wasserstoff**. Basierend auf

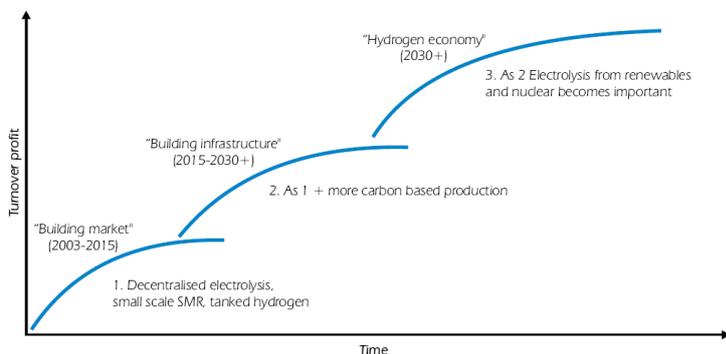
der nebenstehenden Abbildung für die Preisentwicklung des Erdgaspreises haben die DOE und EU, folgende langfristige (> 2030) Kostenvorstellung für konkurrenzfähige Gesteungskosten von **2-3 Euro pro kg H₂** vorgeschlagen. Bis 2015 sieht die EU Preise von 5 Euro für die photobiologische Wasserstofferzeugung vor, für die anderen Verfahren gibt es hingegen nur Vorgaben der bis 2015 (EU) bzw. 2017 (DOE) zu erreichenden Wirkungsgrade.

➤ **Ziel EU/ DOE: Gesteungskosten von regenerativ erzeugtem H₂ max. 2-3 €/kg**

IV. Solarer Wasserstoff - quo vadis?

Eine wichtige Frage nicht nur der solaren Wasserstofferzeugung ist, wie groß der zukünftige

Main hydrogen pathways: the long term perspective



Source: Hvdro.

Wasserstoffmarkt sein wird. Im Transportsektor hat sich die zeitliche Einschätzung nach der Einführung von Hybridfahrzeugen und größerer Zukunft von Elektrofahrzeugen mit leistungsfähigeren Li-Ionen-Batterien leicht verändert.¹³ So wird aktuell mit einem verzögerten Wechsel vom

¹² Dieses Verfahren läuft in zwei Schritten ab: Der Dampfreformierung $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ folgt der zweite Schritt, dem sog. Wasserdampfgleichgewicht, in dem ein weiteres Äquivalent Wasserstoff erhalten wird: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Insgesamt lassen sich gemäß $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$, 4 Äquivalente Wasserstoff pro Molekül Methan erhalten.

¹³ http://www.hyways.de/docs/Brochures_and_Flyers/HyWays_Roadmap_FINAL_22FEB2008.pdf.

Antrieb mit fossilen Kraftstoffen zu Fahrzeugen mit H₂-betriebener Brennstoffzelle gerechnet. Dies ist sicher u.a. auch der Tatsache geschuldet, dass bislang noch nicht die gewünschten Speichermaterialien für die mobile Wasserstoffspeicherung vorhanden sind, obwohl in der letzten Zeit bereits große Fortschritte gemacht wurden.¹⁴ In diesem Zusammenhang ist aber erwähnenswert, dass General Motors, die ein milliardenschweres Wasserstoffprogramm haben, im August 2009 bekannt gaben, weiterhin diesen Kurs halten zu wollen.¹⁵

Neben der Frage zur Nutzung von H₂ als Brennstoff wird Wasserstoff im Zuge der Erweiterung der regenerativen Elektrizitätserzeugung, z.B. in off-shore Windparks oder der solaren Verstromung, immer mehr als Energiespeicher diskutiert. Die in Wasserstoff gespeicherte Energie könnte dann in Brennstoffzellen sogar für den Grundlastbetrieb des Stromnetzes genutzt werden. Neben dieser Form der Speicherung sind eine Reihe weiterer bekannt, die aber meistens geringere Energiespeicherdichten besitzen.¹⁶ Beispielhaft seien die Druckluftspeicherung, Batterien oder thermische Salzspeicher genannt.¹⁷

Die unterschiedlichen Potenziale für Wasserstoff sind sehr gut aus einer vor kurzem erschienenen Veröffentlichung der DOE ersichtlich (Abb. 1.2).¹⁸ Neben solar erzeugtem Wasserstoff wurden hierbei noch andere Technologien berücksichtigt.

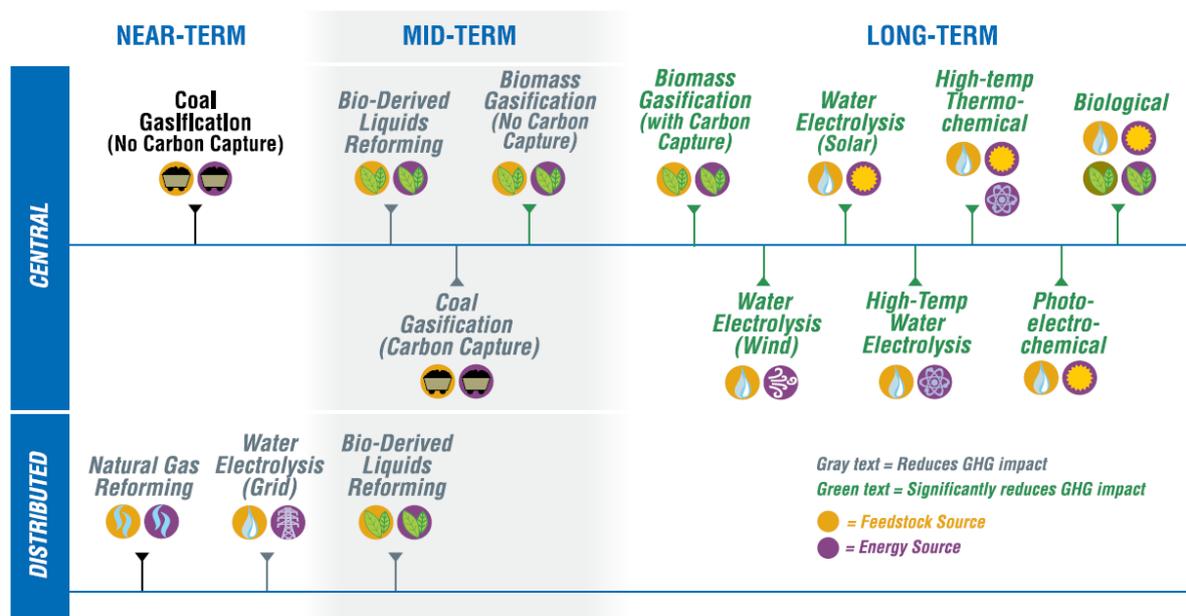


Abb. 1.2 . Perspektive von Wasserstoff als Energiespeicher und Brennstoff (Quelle DOE).

¹⁴ s. hierzu auf den Seiten des DOE: <http://www.hydrogen.energy.gov/storage.html> und für eine Zusammenfassung aktueller Forschungen auf diesem Gebiet: F. Schüth et al., Angew. Chem. **101**, (2009), 6732, DOI: 10.1002/ange.200806293.

¹⁵ <http://www.dwv-info.de/aktuelles/wss2009/wss0905.pdf>.

¹⁶ H. Ibrahims. Renewable and Sustainable Energy Reviews **12**, (2008) 122.

¹⁷ z.B. http://www.desertec.org/downloads/broschuere_ee_innovation_CSP.pdf.

¹⁸ http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/h2_production_roadmap.pdf (2009).

Aus Abbildung 2 lässt sich erkennen, dass das amerikanische Energieministerium (DOE) die solare Wasserstoffproduktion erst *als langfristige Option* für die Energie- und Brennstoffherzeugung ansieht. Wie im Folgenden ersichtlich wird, teilen die Autoren dieser Studie diese Meinung.

V. Ziel dieser Studie

Das Ziel der vorliegenden Studie „Potenziale der solaren Wasserstoffherzeugung“ ist,

- die grundlegenden Prinzipien und Verfahren der solaren Wasserstoffherzeugung vorzustellen,
- ihre Stärken und Schwächen, sowie grundsätzliche Grenzen aufzudecken und sie in einer
- abschließenden Bewertung gegenüberzustellen.

V. Literaturliste

Vorhersagen & Hydrogen Economy

“The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs”, National Academic Press (2004) (online verfügbar: <http://www.nap.edu/catalog/10922.html>)

“Roadmap: The European Hydrogen Energy Roadmap” (2008)

http://www.hyways.de/docs/Brochures_and_Flyers/HyWays_Roadmap_FINAL_22FEB2008.pdf

DWV: „Wasserstoff Der neue Energieträger“ (2009)

<http://www.dwv-info.de/publikationen/2009/etraeger3.pdf>

Pacala et al. „Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies” Science 305, (2004), 1968.

METI (Japan): “Cool Earth-Innovative Energy Technology Program”

<http://www.meti.go.jp/english/newtopics/data/pdf/031320CoolEarth.pdf>

Wasserstoffherstellung und -versorgung

DOE: „Hydrogen Production Roadmap“ (2009)

http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/h2_production_roadmap.pdf

DOE: „Hydrogen Production Roadmap Technical Plan” (2007)

DOE: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/doe_h2_production.pdf

<http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/production.pdf>

Studie im Auftrag des BMVS: „Woher kommt der Wasserstoff in Deutschland bis 2050?“

http://www.hyways.de/docs/Brochures_and_Flyers/HyWays_executive_summary_FINAL_22FEB2008.pdf.

J.A. Turner „Sustainable Hydrogen Production”

Science 305, (2004), 1972.

Forschungsprogramme

EU: „European Hydrogen & Fuel Cell Technology Platform Strategic Research Agenda“

(2008) http://ec.europa.eu/research/fch/pdf/hfp-sra004_v9-2004_sra-report-final_22jul2005.pdf

EU: „European Hydrogen & Fuel Cell Technology Platform“ (2006)

http://ec.europa.eu/research/fch/pdf/hfp_ip06_final_20apr2007.pdf.

DOE: “Hydrogen Posture Plan” (2006)”

http://hydrogen.energy.gov/pdfs/hydrogen_posture_plan_dec06.pdf

DOE: „Basic Research Needs for the Hydrogen Economy” (2003)

<http://www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf>

BMWl: „Forschungsbericht Nr. 546: Strategiepapier zum Forschungsbedarf in der Wasserstoff-Energietechnologie“ (2005)

<http://www.nkj-ptj.de/datapool/page/7/h2bericht-de.pdf>

BMBF: „Grundlagenforschung Energie 2020+“

http://www.bmbf.bund.de/pub/grundlagenforschung_energie.pdf

Wasserstoffspeicherung

<http://www.hydrogen.energy.gov/storage.html>

2 Einführung und verfahrenstechnische Grundlagen

Übersicht solarer Wasserstofferzeugungsverfahren

Die solare Wasserstofferzeugung kann grundsätzlich in zwei verschiedene Kategorien eingeteilt werden (Tab. 2.1): Dies sind zum einen Verfahren, die gezielt auf die Wasserstofferzeugung ausgelegt sind (No. **1.1A-1.3**), und zum anderen die, in denen zunächst aus Sonnenlicht Elektrizität erzeugt und in erst einem nachgeschalteten zweiten Schritt Wasserstoff in einem Elektrolyseur aus Wasser gebildet wird (**2.1** und **2.2**).

Tabelle 2.1. Verfahren zur solaren Wasserstofferzeugung.

No.	Verfahren	primäre Energieumwandlung	H ₂ -Erzeugung inherent	H ₂ -Erzeugung Wasserelektrolyse	weitere Produkte
1 - Direkte H ₂ Erzeugung					
1.1A	Photokatalyse	photophysik.	✓		O ₂ *
1.1B	Photoelektrochemie	photophysik.	✓		O ₂
1.2	Photobiologie	photophysik.	✓		O ₂ / CO ₂ *
1.3	Thermochemie	thermisch/ photochem.	✓		O ₂
2- Indirekte H ₂ -Erzeugung					
2.1	Photovoltaik	photophysik.		✓	O ₂
2.2	Solarthermie	Thermisch		✓	O ₂

*noch weitere Produkte sind möglich; s. Kapitel 3 und 4.

In der vorliegenden Studie wird ein Schwerpunkt auf die Verfahren **1.1A-1.3** gelegt, die spezifisch für die solare Herstellung von Wasserstoff entwickelt werden. Die Verfahren **1.1A,B** und **1.2** basieren hierbei auf dem Prinzip der Photosynthese. Die thermochemischen Methoden (**1.3**) basieren meist auf rein thermischen Verfahren. In neuesten Forschungsarbeiten wurden aber gerade neue Ansätze zur solaren Wasserstofferzeugung vorgestellt, die auf einer Kombination photo- und thermischer Schritte beruhen.

Bei den Einträgen 2.1 und 2.2 handelt es sich um Verfahren, in denen die Erzeugung von Elektrizität im Vordergrund steht und die elektrolytische Wasserstofferzeugung meist im Kontext mit der Energiespeicherung diskutiert wird. Im Unterschied zur Photovoltaik (2.1), die aufgrund der eingesetzten Materialien klare verwandtschaftliche Beziehungen zu den Themengebieten **1.1A** und **1.1B** besitzt, handelt es sich bei Eintrag **2.2** um die klassische Stromerzeugung in einem Dampfkraftwerk (Clausius-Rankine Prozess). Der notwendige Wasserdampf wird hierbei i.d.R. auf solarthermischem Weg in einem Wärmetauscher bereitgestellt. Für die Verfahren **2.1** und **2.2** spielt neben dem Wirkungsgrad der Stromerzeugung die Effizienz der nachgeschalteten Wasserelektrolyse eine ebenso entscheidende Rolle. Der Wirkungsgrad dieses elektrochemischen Schritts, $E_{el.} + H_2O \rightarrow H_2 + O_2$ ($E_{el.}$ = elektrische Energie) hat auch grundlegende Bedeutung für die Verfahren **1.1A,B** und **1.2** und wird dort

diskutiert.¹ In den folgenden Kapiteln (3-7) werden die fünf Herstellungsprozesse **1.1A - 2.2** einzeln diskutiert: Hierbei wird ein Schwerpunkt auf die Effizienz der solaren Wasserstoffherzeugung und die sich daraus ergebenden Forschungs- und Entwicklungsbedarfe gelegt, die am Ende jedes Abschnitts zusammengefasst werden. Aus der abschließenden Bewertung in Kapitel 8 wird ersichtlich werden, dass sich die Verfahren in sehr unterschiedlichen Entwicklungsstadien befinden.

Direkte H₂-Erzeugung

a) Grundlagen von Verfahren 1.1A,B, und 1.2

Die Verfahren **1.1A,B** und **1.2** basieren auf der *Photosynthese*, deren Grundprinzip es ist, Lichtenergie ($h\nu$) der Sonne direkt in chemische Energie umzuwandeln und in chemischen Bindungen zu speichern. Hieraus wird klar, dass sich gewisse gemeinsame Problem- und Fragestellungen für **1.1A,B** und **1.2** ergeben, die eingangs diskutiert werden. Für die Verfahren **1.1A,B**, in denen neue chemische Materialien zum Einsatz kommen, wurde der Begriff *artifizielle Photosynthese* etabliert, um diesen Zusammenhang besonders hervorzuheben.

Artifizielle Photosynthese Verfahren 1.1A,B

Von Biomimetik spricht man in diesem Zusammenhang für synthetisierte chemischen Verbindungen, deren Funktionsweisen sich besonders stark am Vorbild der Natur orientieren. Auf die weitere Verwandtschaft der Verfahren **1.1A,B**, die bereits aus der gewählten Bezeichnung ersichtlich wird, wird getrennt eingegangen.

Biologische Photosyntheseverfahren 1.2

In Pflanzen und Mikroorganismen erfolgt die Photosynthese i.d.R. unter Bildung von Glucose, C₆H₁₂O₆, aus Kohlendioxid (CO₂) aus der Luft und Wasser. Bezüglich der Stoffbilanz lässt sich dies folgendermaßen zusammenfassen:



Die hierbei gebildeten Sauerstoffmoleküle stammen aus der Zerlegung von Wasser in Wasser- und Sauerstoff (Gl. (1)): In der Natur wird allerdings anstelle von Wasserstoff meist das biologische Äquivalent, NADPH, gebildet. Gewisse Algen und Mikroorganismen sind aber auch in der Lage direkt Wasserstoff freizusetzen, was die Grundlage von Verfahren **1.2** darstellt.

¹ Der Gesamtwirkungsgrad η_{ges} für die Wasserstoffherstellung für die Verfahren 4 und 5 entspricht dem Produkt der Einzelwirkungsgrade für die Stromerzeugung, η_{el} und der nachgeschalteten Elektrolyse, $\eta_{\text{Elektrolyseur}}$: $\eta_{\text{ges}} = \eta_{\text{el}} \cdot \eta_{\text{Elektrolyseur}}$.



Aus der Tatsache, dass die umgekehrte Reaktion ($\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + E_{\text{el}}$) in der Brennstoffzelle zur Energiegewinnung genutzt wird, wird sofort ersichtlich, dass für die Spaltung von Wasser in die Elemente extern Energie *zugeführt* werden muss. Für diesen stark endergonen Prozess, der eine freie Enthalpie, ΔG^0 , von $\Delta G^0 = +237 \text{ kJ/mol}$ besitzt, wird diese Energie in der Photosynthese durch Umwandlung von Sonnenlicht in chemische Energie bereitgestellt (Abb. 2.1).

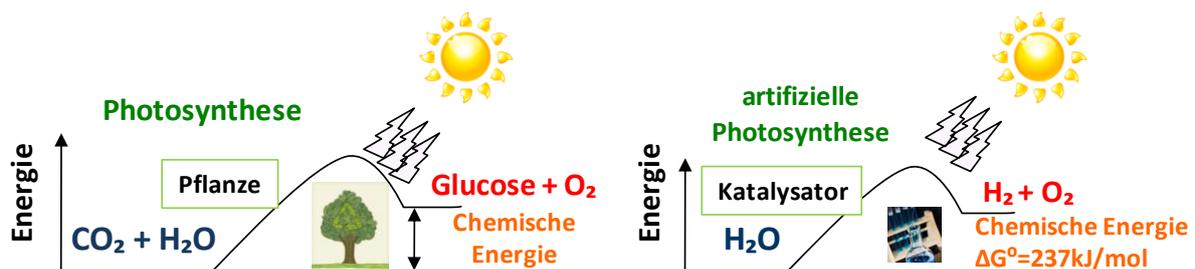


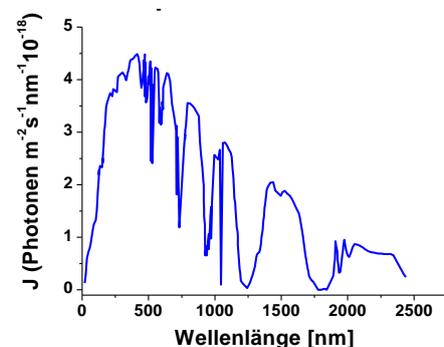
Abb. 2.1. Umwandlung von Lichtenergie in chem. Energie.

Umwandlung der Sonnenenergie in chem. Energie

Die Umwandlung von Sonnenlicht in chemische Energie unter Bildung der (Produkte) erfolgt in drei Schritten:

- | | |
|-----------|---|
| Schritt 1 | Lichtaufnahme |
| Schritt 2 | Lichtabsorption |
| Schritt 3 | elektrochem. Energieumwandlung in hochenergetische chemische Produkte |

Schritt 1: Lichtaufnahme (Absorption) durch die Systeme: Da Wasser selbst nur im UV bei sehr kurzen Wellenlängen absorbiert ($< 200 \text{ nm}$), sind zur Nutzung des auf der Erdoberfläche überwiegend auftretenden Sonnenlichts im sichtbaren und energiereicheren nahen Infrarotbereich (s. AM1.5 Spektrum der Sonne rechts²) folglich photoreaktive Materialien, so genannte Photosensibilisatoren und –katalysatoren) notwendig.



² AM1.5: steht für AirMass 1.5; ist ein Maß für die Länge des Weges, den das Sonnenlicht durch die Atmosphäre der Erde bis zum Erdboden zurücklegt. Das Sonnenspektrum ist abhängig von der Weglänge.

Schritt 2: Durch die Lichtabsorption kommt es in den Systemen zur Ladungsseparation und Bildung kurzlebiger Elektronen-/Lochpaare (e^-/h^+ , drahtloser Strom). Diese können entweder unter Wärmeentwicklung rekombinieren oder zur

Schritt 3: elektrochem. Energieumwandlung in hochenergetische chemische Produkte (Wasserstoff und Sauerstoff) eingesetzt werden.

Schritt 1 bedarf folglich einer guten Übereinstimmung der auf der Erdoberfläche auftreffenden Sonnenstrahlung mit den Absorptionseigenschaften der chemischen und biologischen Systeme. Zur optimalen Nutzung des Sonnenspektrums, wird z.T. auch eine Kombination mehrerer speziell modellierter Materialien oder Organismen eingesetzt, wie Abb. 2.2 (rechts) verdeutlicht.

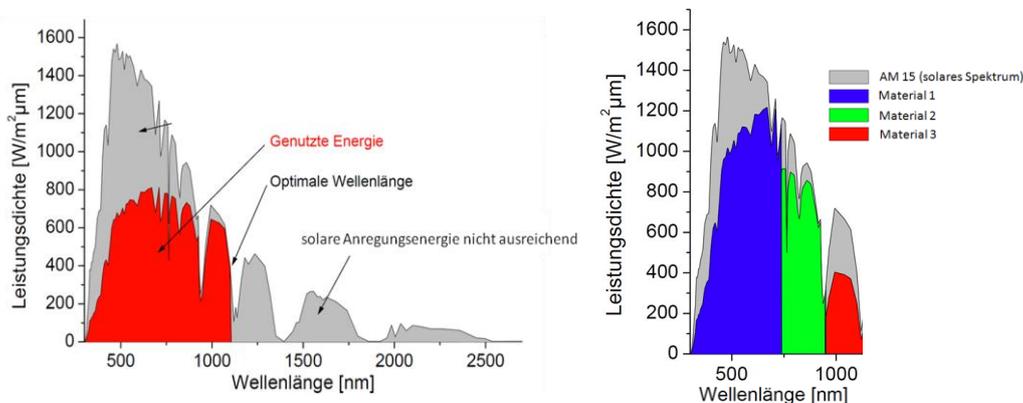


Abb. 2.2. Sonnenspektrum AM 1.5, nutzbarer Energiebereich (links) und optimale Ausnutzung durch geeignete Kombination mehrerer Materialien.

b) Wirkungsgrade der Verfahren 1.1A,B und 1.2

Theoretischer Wirkungsgrad

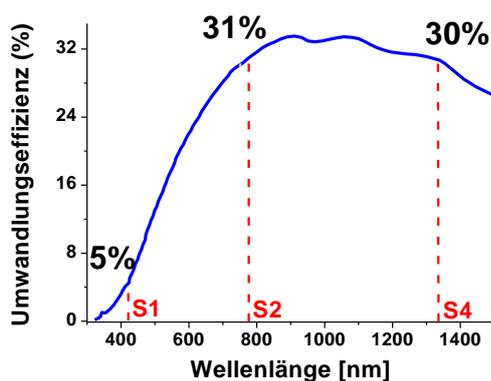
Eine detaillierte Analyse der maximal möglichen Wirkungsgrade für die Wasserspaltung in Abhängigkeit a) von der Wellenlänge und b) unter Berücksichtigung des Sonnenspektrums auf der Erdoberfläche (AM 1.5) findet sich bei Bolton.³ In diese Überlegungen ging insbesondere ein, wieviele Photonen und welcher Wellenlänge optimal sind, um die notwendige Energie von 237 kJ/mol (2.46 eV) für die Bildung von Wasser- und Sauerstoff gem. Gl. (1) aufzubringen (Tabelle 2.1).

³ Bolton et al. Nature 316, (1985), 495.

Tabelle 2.1.

Klassifizierung	Anzahl der Photosysteme	Minimalanzahl- und energie absorbierter Photonen pro H ₂	Reaktion
S1	1	1 (2.46 eV)	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$
S2	1	2 (1.23 eV)	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{2h\nu} \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$
S4	1	4 (0.62 eV)	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{4h\nu} \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$
D2	2	2	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu_1 + h\nu_2} \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$
D4	2	4	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{2 h\nu_1 + 2 h\nu_2} \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$

Die von Bolton in Tabelle 2 gewählte Klassifizierung S und D gibt an, ob ein oder zwei hintereinander geschaltete Photosysteme zur Anwendung kommen; für S1 muss ein einzelnes Photon die notwendige Gesamtenergie von 2.46 eV besitzen, in den Systemen S2, und D2 bringen diese Energie 2 Photonen gemeinsam auf und bei S4 und D4 sind dies entsprechend 4. Für die Systeme S1, S2 und S4 konnte Bolton den nebenstehend gezeigten Verlauf der maximalen Effizienz in Abhängigkeit von der Wellenlänge unter Annahme einer idealen



Quantenausbeute von 100 % ermitteln. Die unmittelbare Bedeutung der Grafik ergibt sich daraus, dass selbst unter *idealen* Bedingungen für Verfahren mit nur einem Photosystem maximal 31% Effizienz für die solare Wasserspaltung (S2 und S4) erreichbar sind.⁴ Bei Anregung mit nur einem Photon (S1) ist die Obergrenze sogar nur 5% (!), so dass sofort klar wird, dass nur die Systeme S1 und S2 zur Anwendung kommen können, die im sichtbaren und nahen Infrarotbereich absorbieren.

Für zweilagige Photosysteme (D2 und D4) steigt die Effizienz noch einmal leicht auf 40 (D2) bzw. 41% (D4) an. Diese lassen sich für Systeme erzielen, die bei 655 und 930 nm (D2) sowie 910 und 2610 nm (D4) absorbieren.

Die Werte für die S2- und S4-Systeme lassen sich am besten durch den Vergleich mit der Effizienz zur Stromerzeugung von kommerziellen siliziumbasierenden Photovoltaikmodulen einordnen, die im Bereich von 5% bis 20%⁵ liegt. Mit den D2- und D4-Systemen sind Module von Tandemsolarzellen auf Basis von III/V Halbleitern vergleichbar, die bis zu 27% erreichen. Hierbei muss für die Photovoltaikzellen allerdings noch der Wirkungsgrad der nachfolgenden Wasserelektrolyse berücksichtigt werden (s. Kapitel 6).

⁴ Diese Werte gelten unter Standardbedingungen für das AM 1.5 Sonnenspektrum.

⁵ Effizienz: amorphes Silizium 5%, einkristallines Silizium: 13-18% (Werte für Module). Der Maximalwert beträgt 33% (Shockley-Queisser-Limit), dem Silizium-Photovoltaikzellen im Labor mit 24% schon sehr nahe kommen. Für Tandemzellen liegt die Obergrenze bei 45% (Si und III/V-Halbleiter)

Wichtigstes Fazit dieser Betrachtungen ist die unter idealen Bedingungen maximal erreichbare Effizienz zur Wasserstofferzeugung von ca. 30 bzw. 40% für Systeme mit einem bzw. zwei Photosensibilisatoren. In realen Systemen werden diese Werte deutlich nach unten abweichen. Für die technische Realisierung erscheinen auf Basis der verfügbaren Materialien für die photochemischen Verfahren **1.1A,B**, S2- und D2-Systeme mit Absorptionsbanden im Bereich von 500-1100 nm (vis-NIR) am besten geeignet.

Systeme mit einer Bandlücke:

- UV: max. Effizienz: 5%
- vis: max. Effizienz: 31%

Systeme mit zwei Bandlücken:

- vis & NIR: max. Effizienz: 41%

Realer Wirkungsgrad

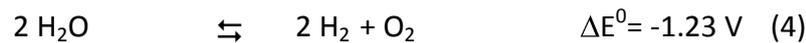
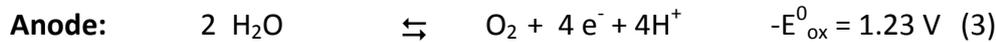
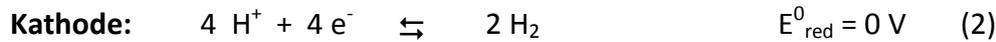
Für den realen Wirkungsgrad der Wasserstofferzeugung spielen außerdem folgende Faktoren eine entscheidende Rolle:

- Quantenausbeute des primären photophysikalischen Schritts (Elektron/Lochpaarbildung). In der obigen Abschätzung wurde von einem Wirkungsgrad von 100% ausgegangen. Im Unterschied zur hochoptimierten Photosynthese, in der beinahe 90% erreicht werden, weichen die Werte in artifiziellen Systemen deutlich nach unten ab. Dies ist ein großer Vorteil der photobiologischen Systeme, die man durch Verwendung maßgeschneiderter Materialien zu erreichen versucht.
- Die gebildeten Elektronen-/Lochpaare können entweder (unproduktiv) rekombinieren oder aber elektrochemisch die Produkte, H_2 und O_2 , aus Wasser bilden. Beide konkurrierenden Prozesse haben unterschiedliche Geschwindigkeiten, die stark von den Eigenschaften der verwendeten Materialien abhängen. Im Idealfall rekombinieren die Elektronen-/Lochpaare *langsam*, während die elektrochemischen Schritte *schnell* erfolgen. Auch hierauf versucht man durch die geeignete Wahl von photoreaktiven Materialien und/oder den Zusatz von Co-Katalysoren zur Beschleunigung der Redoxprozesse (Absenkung der Überspannung) Einfluss zu nehmen.

Auf den Einsatz von Co-Katalysatoren und die grundlegenden elektrochemischen Prozesse wird im Folgenden eingegangen. Weitere wichtige Materialeigenschaften, wie z.B. die Erhöhung der Quantenausbeuten oder die Verbesserung der Photostabilität werden im Kontext mit den Verfahren selbst diskutiert.

Anwendung / technologische Umsetzung

In den photochemischen **1.1A,B** und den biologischen Systemen **1.2** erfolgt die Wasserspaltung in zwei elektrochemischen Teilschritten:



An der Kathode erfolgt gemäß Gl. (2) die Reduktion zu Wasserstoff, während an der Anode Sauerstoff gebildet wird. Für die Gesamtreaktion gemäß Gl. (4) ergibt sich ein stark negatives Standardredoxpotential von $\Delta E^0 = -1.23 \text{ V}$, was dem stark endergonen Charakter⁶ der Reaktion Rechnung trägt. Unter Standardbedingungen muss somit ein Energiebetrag von mindestens 1.23 V durch die vom Sonnenlicht gebildeten Elektronen-/Lochpaare zugeführt werden, was 2 Photonen mit einer Wellenlänge von jeweils 1046 nm entspricht. In der Realität werden aber kinetische Barrieren für die Bildung von Wasser- und Sauerstoff beobachtet, die zu sogenannten Überspannungen führen, so dass höhere Potenziale ($> 1.23 \text{ V}$) bzw. Licht kürzerer Wellenlänge notwendig ist. Bevor auf diesen Sachverhalt näher eingegangen wird, sei noch auf folgenden wichtigen Punkt hingewiesen.

Räumliche Trennung der Kathode und Anode

Die anodischen und kathodischen Redoxprozesse können sowohl (a) in räumlicher Nähe, d.h. an der Oberfläche des gleichen Materials, als auch (b) räumlich getrennt erfolgen, z.B. in zwei durch ein Diaphragma getrennte Elektrolysezellen (Abb. 2.3).

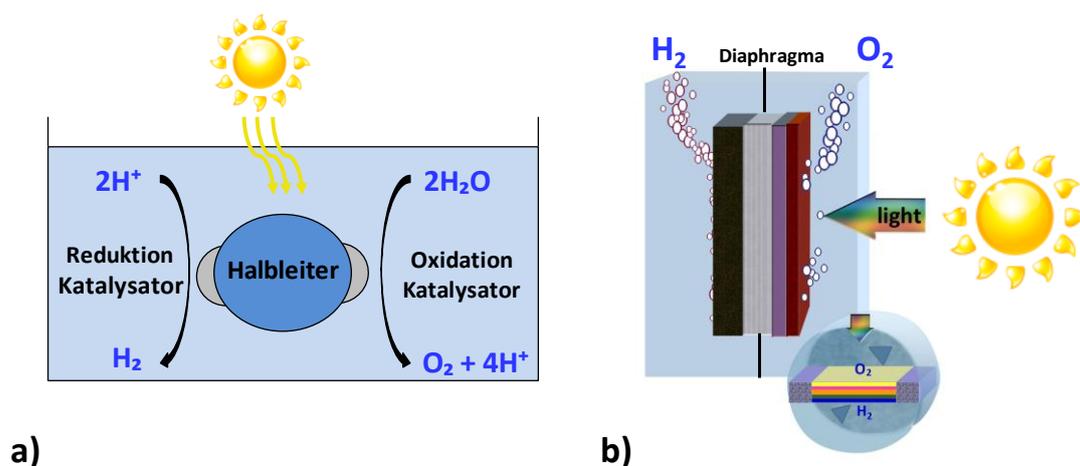


Abb. 2.3. Photolyse ohne (a) und mit separierten Halbzellen (b).

⁶ Es gilt folgender Zusammenhang zwischen dem Redoxpotential ΔE und der freien Enthalpie ΔG : $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$, wobei, n der Anzahl der übertragenen Elektronen und F der Faraday-Konstante (96500 C/mol) entspricht. Für Gl. (4) ergibt sich somit unter Standardbedingungen: $\Delta G^0 = -4 \cdot 96500 \cdot (-1.23) \text{ J/mol} = 474 \text{ kJ/mol}$ bzw. die Hälfte (237 kJ/mol) für ein Mol Wasser.

Für die in Kapitel 3 vorgestellten Photokatalysatoren ist nur das in Abb. 2.3 (a) gezeigte Verfahren möglich, während für die photoelektrochemischen Systeme sowohl Methode (a) als auch (b) zum Einsatz kommen kann. In den photobiologischen Systemen (Kapitel 4) wird typischerweise im selben Kompartiment Wasserstoff und Sauerstoff gebildet (a).

Die unterschiedlichen Verfahren (a) und (b) haben wichtige Konsequenzen: Durch die räumliche Trennung der Prozesse (b) lassen sich Wasserstoff und Sauerstoff direkt getrennt erhalten, die für Verfahren (a) mit Kosten verbundene nachträgliche notwendige Trennung der Gase entfällt. Gleichzeitig können im Fall (a) explosive Knallgasgemische gebildet werden, die der technischen Anwendung im Wege stehen könnten. Neben diesem Kosten- und Sicherheitsfaktoren ist aber insbesondere Folgendes von Bedeutung. Bei fehlender räumlicher Trennung der Redoxprozesse kann es z.B. an der Kathode anstelle der Reduktion von Wasser zu Wasserstoff zur Reduktion des an der Anode gebildeten Sauerstoffs ($O_2 + 4 e^- + 4 H^+ \rightleftharpoons 2 H_2O$) kommen, was die Effizienz des Systems stark senken kann. Dies gilt insbesondere für die photobiologischen Systeme, deren Wasserstoffproduktion in Gegenwart von Sauerstoff massiv reduziert wird, was aber meist auf die Sauerstoffempfindlichkeit der Enzyme selbst zurückzuführen ist. Durch gezielte Modifikation der in den Systemen eingesetzten Redox-Cokatalysatoren wird sowohl für die Verfahren **1.1A,B** und **1.2** versucht, diese unerwünschte Nebenreaktion zu unterdrücken.

Eine räumliche Separation der Kathode und Anode lässt außerdem zu, individuellen Einfluss auf die Bedingungen der beteiligten Redoxprozesse zu nehmen. Neben Druck und Temperatur ist insbesondere der Einfluss des pH-Werts zu nennen, da die Redoxpotentiale beider Teilgleichungen (3) und (4) stark vom pH-Wert⁷ der Lösung abhängig sind:⁸ So ist es für die photoelektrochemischen Systeme **1.1B** möglich, eine pH-Differenz zwischen der Anode und Kathode einzustellen, die zur Reduktion der elektromotorischen Kraft benutzt werden kann. Dies in der englischen Sprache „chemical bias“ genannte Verfahren kann u.a. dazu benutzt werden, die notwendige Überspannung zu reduzieren.

Überspannung

Die Überspannung entspricht der kinetischen Barriere der Redoxprozesse an den Elektroden, der insbesondere für die anodische Sauerstoffbildung besondere Bedeutung zukommt. Sowohl in den artifizialen (**1.1A,B**) als auch natürlichen Photosynthesevarianten (**1.2**) kommen folglich Redox-Cokatalysatoren zum Einsatz. Die in der Natur vorkommenden Cokatalysatoren (Enzyme) sind hierbei extrem gut optimiert: Die für die Reduktion verwendeten

⁷ Der pH ist ein Maß für die Protonenkonzentration, $[H^+]$. Es gilt $pH = -\log[H^+]$. In reinem Wasser beträgt der $pH=7$ (neutral), unter stark sauren Bedingungen ist der $pH < 7$, so entspricht der $pH=0$ bei einer Protonenkonzentration $[H^+]=1 \text{ mol/l}$. Unter basischen Bedingungen nimmt der pH Werte von $pH > 7$ an; eine 1 molare NaOH Lösung hat einen pH von 14.

⁸ Für die Einzelschritte gilt bei Raumtemperatur für die Reduktion ($4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 2 H_2$) $E_{red}^0 = 0 - 0.059 \text{ pH [V]}$ und für die Oxidation ($O_2 + 4 e^- + 4 H^+ \rightleftharpoons 2 H_2O$) $E_{ox}^0 = 1.23 - 0.059 \text{ pH [V]}$. Führt man z.B. die H_2 -Bildung an der Kathode im sauren bei einem pH-Wert von 0 und die Oxidation von Wasser im basischen Bereich, z.B. bei $pH=14$, durch, so verändert sich nur das Potential an der Anode, $E_{ox}^0 = 1.23 \text{ V} - 14 \cdot 0.059 = 0.40 \text{ V}$.

Hydrogenasen auf Nickel- und Eisenbasis weisen nahezu keine Überspannung für die Wasserstoffbildung gem. Gl. (2) auf. Wie im Folgenden für die photobiologischen Systeme 1.2 beschrieben, gibt es allerdings dennoch großen Forschungsbedarf, um die hohe Intoleranz dieser Enzyme gegenüber Sauerstoff zu verringern. Für die photochemischen Verfahren 1.1A,B hat sich Platin als kathodischer Cokatalysator hervorragend mit vergleichbar geringer Überspannung bewährt. Aufgrund des hohen Preises und der nur eingeschränkten Verfügbarkeit dieses Edelmetalls wurde aber seit langer Zeit nach kostengünstigen Alternativen gesucht. Eine gerade vor Kurzem erschienene Publikation lässt hierbei hoffen (Legoff, Dubois),⁹ dass sich dieses Problem auf der Basis einfacher (biomimetischer) und kostengünstiger Nickelkomplexe lösen lässt. Diese jüngsten Entwicklungen sind auch für die Anwendung in neuen, kostengünstigeren mobilen PEM-Brennstoffzellen (PEM=Proton Exchange Membrane) für die Fahrzeugtechnik sehr relevant. In diesem Zusammenhang ist auch die vermutete größere Toleranz dieser neuen Nickelkatalysatoren gegenüber Verunreinigungen, z.B. mit Kohlenmonoxid oder Ammoniak zu nennen, während die bislang eingesetzten Edelmetallkatalysatoren hohe Reinheiten des verwendeten Wasserstoffs für die PEM-Brennstoffzellen bedingten. Dieser Punkt ist insbesondere für die Verwendung von photobiologisch erzeugtem Wasserstoff wichtig. Da dieser z.T. noch weitere schädliche Verunreinigungen wie z.B. Schwefelwasserstoff enthält, fallen zu deren Abtrennung zusätzlich weitere Kosten an.

Hinsichtlich der anodischen Sauerstoffbildung setzten die biologischen Redoxenzyme bis vor kurzem einen in den artifiziellen Systemen nicht erreichten Standard. Diese auf 4 Manganzentren basierenden Cluster werden oxygen evolving complex, kurz OEC genannt. Sie ermöglichen die Oxidation von Wasser bei ambienten Temperaturen und pH 7 bei einer Überspannung von nur 0.4 V, d.h. bei 1.63 V. Ein weiterer wichtiger Vorteil der photobiologischen Systeme nicht nur bzgl. dieser Redoxreaktion ist auch die Selbstreparatur der beteiligten Enzyme, die es ermöglichen 100'000 Wassermoleküle zu Wasserstoff pro Enzym umzusetzen.

Erst vor kurzem gelang ein entscheidender Durchbruch auf dem Gebiet von synthetischen sauerstoffbildenden Cokatalysatoren auf Basis von kostengünstigen Cobalt- und Phosphationen, die auch stark zum Erfolg in in den photoelektrochemischen Verfahren (Kapitel 3 und 6) beitragen könnten.¹⁰ Diese Katalysatoren arbeiten bei pH 7 und besitzen eine mit den natürlichen OECs vergleichbare Überspannung für die Wasseroxidation von nur 0.37 V. Ähnlich wie oben für die Enzyme beschrieben, wurden auch für diese neuen Cobaltverbindungen selbstreparierende Eigenschaften beobachtet. In ersten Anwendungen in photoelektrochemischen Systemen (Kapitel 3) konnten diese Katalysatoren im Unterschied

⁹ D.L. DuBois et al. Chem. Soc. Rev. 38, (2009), 62; T.A. Moore Science 326, (2009),1355; Jacques et al. PNAS 106, (2009), 20627.

¹⁰ D.G. Nocera et al. Science 321, (2008), 1072; J. Turner Nature Materials 7, (2008) 770.

zu den bislang eingesetzten wesentlich teureren Ruthenium- und Iridiumoxiddkatalysatoren ihre Vorzüge bereits eindrucksvoll demonstrieren.¹¹

Es soll allerdings nicht unerwähnt bleiben, dass in den photoelektrochemischen Zellen (**1.1B**) nur geringe Stromdichten an den Elektroden auftreten ($1-100 \text{ mA/cm}^2$). Da hohe Stromdichten wesentlich zur Überspannung beitragen, ist der erwartete Effizienzgewinn geringer als derjenige, der sich mit alkalischen Elektrolyseuren realisieren ließe, die bei Verfahren **2.1** und **2.2** zum Einsatz kommen sollen. In den alkalischen Elektrolyseuren werden Stromdichten von einigen hundert mA/cm^2 verwendet, so dass sich Überspannungen für die eisenbasierenden Anoden von ca. 0.7 V ergeben. Diese hohen Überspannungen sind die wesentliche Ursache für den nur moderaten Wirkungsgrad von $\eta_{\text{Elektrolyseur}} = 70\%$ dieses Elektrolyseurtyps. Da letzterer Wert direkt gem. $\eta_{\text{ges}} = \eta_{\text{el}} \cdot \eta_{\text{Elektrolyseur}}$ in die Gesamteffizienz von Verfahren nach **2.1** und **2.2** eingeht, lässt die Weiterentwicklung der neuen Elektrodenmaterialien auch für diesen Bereich auf eine zukünftige Effizienzsteigerung hoffen.

Als wesentliches Fazit dieses Abschnitts sind die jüngsten Entwicklungen massiv verbesserter und kostengünstiger Redoxkatalysatoren auf Nickel- und Cobaltbasis zu nennen. Neben dem immens wichtigen Einsparpotential durch den Verzicht auf Edelmetallelektroden werden die sehr viel niedrigeren Überspannungen vermutlich wesentlich zum Erfolg zukünftiger photoelektrochemischer Systeme beitragen. Zugleich sind diese Entwicklungen aber auch für die Elektrolyseur- und Brennstoffzellentechnik relevant.

Neue Nickel- und Cobalt-Redox-Cotalysatoren verfügbar

- Einsparpotential an Edelmetallen
- kleinere Überspannungen für Reduktion und Oxidation
- höhere Wirkungsgrade für Wasserelektrolyse möglich

¹¹ K.-S. Choi, PNAS 106, (2009), 20633.

Literaturliste

Grundlagen

- J.R. Bolton „Solar Fuels The production of energy-rich compounds by the photochemical conversion and storage of solar energy” *Science* 202, (1978), 705.
- J.R. Bolton „Solar Photoproduction of Hydrogen: A Review” *Sol. Energy* 57, (1996) 37.
online verfügbar unter: http://www.ieahia.org/pdfs/solar_photoproduction.pdf
- J.A. Turner et al. „Renewable hydrogen production” *Int. J. Energy Res.* 32, (2008), 379.
- D. Gust et al. „Solar Fuels via Artificial Photosynthesis” *Acc. Chem. Res.* 42, (2009), 1890.
- M. Grätzel et al. “Artificial Photosynthesis: Water Cleavage into Hydrogen and Oxygen by Visible Light”, *Acc. Chem. Res.* 14, (1981), 376.
- M. Grätzel et al. „Sustained Water Cleavage by Visible Light”
J. Am. Chem. Soc. 103, (1983) 6324.
- N.S. Lewis “Light work with water” *Nature* 414, (2001) 589.
- A.J. Bard et al. „Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen”
Acc. Chem. Res. 28, (1995), 141.

theoretischer Wirkungsgrad

- J.R. Bolton et al. „Limiting and realizable efficiencies of solar photolysis of water”
Nature 316, (1985), 495.

Elektrochemie & SCLJ

- H. Gray et al. “Preface on Making Oxygen” *Inorganic Chemistry* 47, (2008), 1697.
- J. Turner “Oxygen catalysis The other half of the equation” *Nature Materials* 7 (2008), 770.
- D.G. Nocera et al. “In Situ Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co^{2+} ” *Science* 321, (2008), 1072;
- LeGoff et al. “From Hydrogenases to Noble Metal-Free Catalytic Nanomaterials for H_2 Production and Uptake” *Science* 326, (2009), 1384.
- M. Hambourger “Nailing Down Nickel for Catalysis” *Science* 326, (2009), 1355.
- A.W. Bott “Electrochemistry of Semiconductors” *Current Separations* 17, (1998), 87.
online verfügbar: <http://www.currentseparations.com/issues/17-3/cs-17-3d.pdf>.
- J. A. Turner “Energetics of the Semiconductor-Electrolyte Interface”
J. Chem. Ed. 60, (1983), 327.

3 Photokatalyse und Photoelektrochemie

I. Grundlagen

In der Photokatalyse und photoelektrochemischen Zelle (PEC) kommt einer oder mehrere Photosensibilisatoren S zum Einsatz, die durch Absorption eines Photons in einen angeregten Zustand S^* überführt werden. Photosensibilisatoren können sowohl (i) Moleküle als auch (ii) n- bzw. p-Halbleiter sein oder auch eine Kombination aus (i) und (ii). Für die solare Wasserstofferzeugung werden diese Verbindungen entweder direkt in Wasser gelöst, kolloidal oder suspendiert vorliegen: In diesem Fall spricht man von Photokatalyse, die in Abb. 3.1 (links) gezeigt ist. Alternativ kann man die Photosensibilisatoren als Materialbeschichtungen für Elektroden verwenden, die ebenfalls in Wasser eintauchen (Abb. 3.1 rechts). Da in der Photovoltaik z.T. ähnliche Halbleiter wie in der Photokatalyse und der PEC eingesetzt werden, ist es an dieser Stelle wichtig einen entscheidenden Unterschied hervorzuheben. Durch den direkten Kontakt der Photosensibilisatoren mit Wasser in den letztgenannten Verfahren werden ganz besondere Anforderungen an die (Photo-) Korrosionsbeständigkeit der photoreaktiven Materialien gestellt, die im Folgenden diskutiert werden.

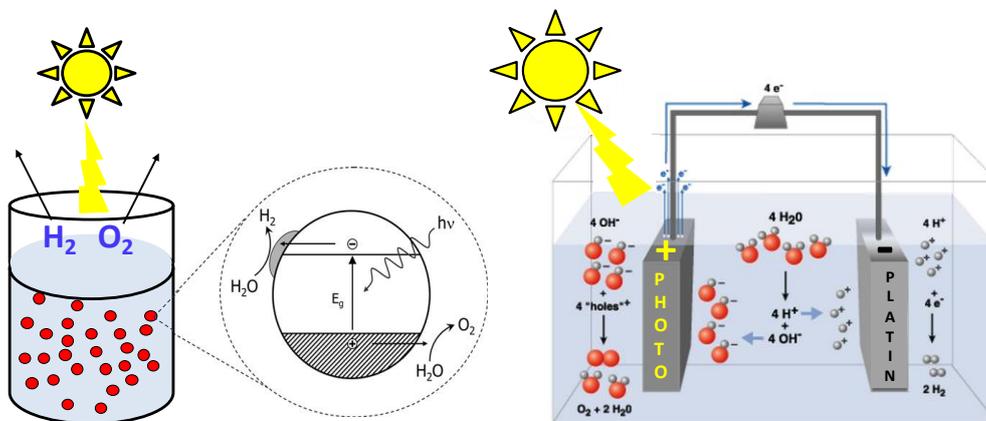
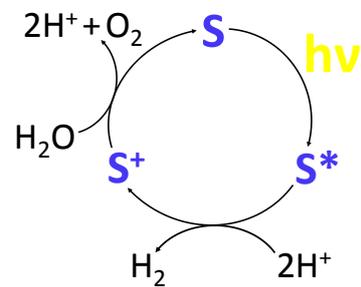
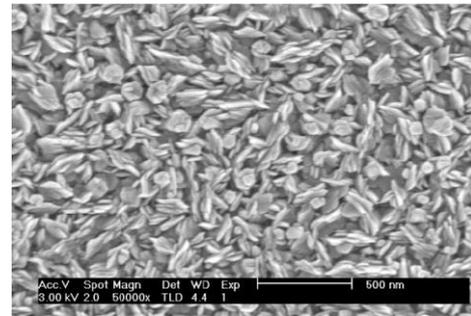


Abb. 3.1. Photokatalyse (links) und photoelektrochemische Zelle mit Photoanode und Platin-kathode (rechts Bildquelle Science).

Aus dem Vergleich der in Abb. 3.1 gezeigten beiden Verfahren wird sofort der wesentliche Unterschied deutlich. Während in der Photokatalyse Wasserstoff und Sauerstoff am selben Ort erzeugt werden, ist durch die Verwendung von Elektroden in der PEC eine räumliche Separation möglich, die eine nachträgliche Gastrennung erspart. Dieser bereits in Kapitel 2 diskutierte Vorteil des PEC-Verfahrens, wird in der Photokatalyse allerdings durch die Einfachheit des Designs wettgemacht. Insbesondere besteht nicht die Notwendigkeit die Photosensibilisatoren mit der leitenden Oberfläche der Elektrode zu kontaktieren, was auf für einige Materialien, die nur durch Hochtemperatursynthese erhältlich sind, nur schwer möglich ist.

In beiden Verfahren werden zur Reduktion der Überspannungen der anodischen und kathodischen Prozesse zusätzliche Redox-Cokatalysatoren eingesetzt. Dies wird im vergrößerten

Ausschnitt in Abb. 3.1 (links) für die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff hervorgehoben. In der in Abbildung 3.1 rechts gezeigten photoelektrochemischen Zelle ist hierbei nur eine der Elektroden (Anode) mit einem Photosensibilisator beschichtet, während die zweite aus einer normalen Platin-Arbeits Elektrode besteht. Wahlweise lassen sich aber beide Elektroden mit photoreaktivem Material beschichten, was in der unten diskutierten Tandemzelle zur Anwendung kommt. Im Unter-



SEM-Aufnahme einer Fe₂O₃ beschichteten Photoanode

schied zur Photokatalyse kann in der photoelektrochemischen Zelle eine zusätzliche externe Spannung (Bias) zwischen der Anode und Kathode angelegt werden. Dies ist von besonderer Bedeutung, wenn das Potential des Systems nicht die notwendige Spannung von +1.23 V (+Überspannung) für die Wasserspaltung erreicht, und ist ein weiterer Vorteil des PEC-Verfahrens, was aber zugleich natürlich auch den Gesamtwirkungsgrad senkt. In der Photokatalyse

kann dieser „Bias“ z.T. durch Zusatz von Donoren, sogenannten „Opferchemikalien“ erreicht werden.

Beispielhaft seien Alkohole oder EDTA¹ genannt, die in der Wasserstofferzeugung anstelle von Wasser oxidiert und verbraucht werden und folglich fortlaufend ersetzt werden müssen. Unter der Berücksichtigung der Aufstellung der Systeme in sonnenreichen, aber bevölkerungsarmen Gegenden wäre dieser zusätzliche Aufwand unter dem Aspekt der Wartungsfreiheit nicht vertretbar. Als weiterer wichtiger Nachteil der Photokatalyse erweist sich zudem Streulicht, das zu einer Reduktion des Wirkungsgrades führt, sodass trotz der geringeren Kosten in der Herstellung davon auszugehen ist, dass in zukünftigen kommerziellen Anwendungen nur PECs zur Anwendung kommen werden.

Die Eigenschaften sowie Vor- und Nachteile der beiden Verfahren sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1. Vor- und Nachteile der photokatalytischen und –elektrochemischen Verfahren.

Verfahren	Aufwand der Herstellung	Trennung von O ₂ , H ₂	Streulicht	Bias	Materialkosten: Photosensibilisatoren
Photokatalyse	+	-	-	chemisch (-)	materialabhängig
PEC	-	+	+	Zusatzspannung (+) pH-Wert (+)	materialabhängig

¹ EDTA: Ethylendiamintetraacetat.

Im Folgenden werden kurz die wichtigsten Anforderungen an Photosensibilisatoren sowie Redox-Cokatalysatoren und deren Entwicklungsstand in der Materialforschung zusammengefasst. Gemäß einem erst 2008 erschienenen Übersichtsartikel sind bislang rund 130 verschiedene anorganische Halbleiter untersucht worden,² molekulare Systeme und organische Verbindungen wurden hierbei nicht berücksichtigt.

Anforderungen an Materialien

- **Absorption/Bandlücke im sichtbaren/nahen Infrarotbereich (ideal: 2 eV)**
- **hohe Quantenausbeute (geringe Rekombination des e⁻-/Lochpaares)**
- **Passung der Flachbandpotentiale des Valenz- und Leitungsbands**
- **Photokorrosionsbeständigkeit und Stabilität in wässrigen Medien notwendig**
- **geringe Überspannung für Redoxprozesse**
- **niedrige Material- und Herstellungskosten**

Die folgende Diskussion beschränkt sich hauptsächlich auf Halbleiter, für molekulare Verbindungen gilt häufig entsprechendes.

Bandlücke: Die Bedeutung der Absorptionseigenschaften für die maximale Effizienz wurde bereits in der Einleitung in Kapitel 2 thematisiert. Ideale Bandlücken für Systeme mit nur einem Photosensibilisator liegen zur optimalen Ausnutzung des Sonnenlichts bei einem maximalen Wirkungsgrad von ca. 30% für die Wasserspaltung im sichtbaren Bereich knapp oberhalb von 2 eV. Viele der bekannten Verbindungen absorbieren im UV-Bereich (> 3eV), können also also maximal 5% Wirkungsgrad für die solare Wasserspaltung erreichen (Abb. 3.2).

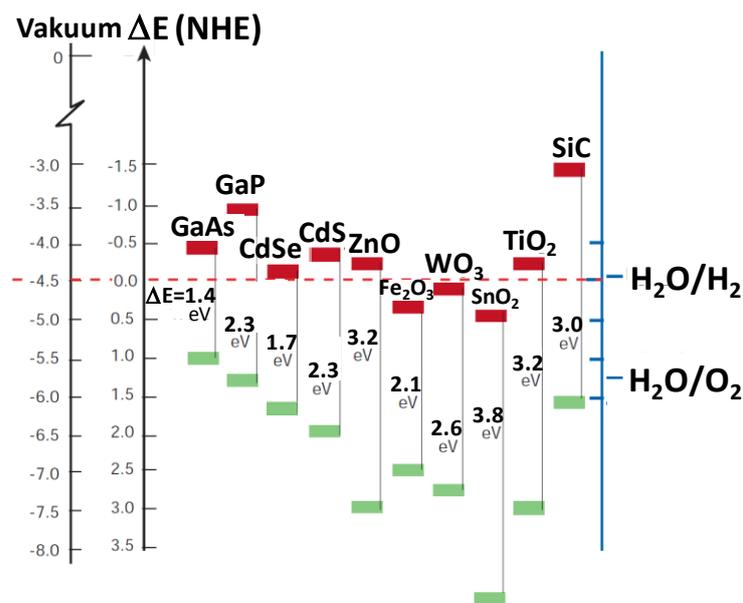
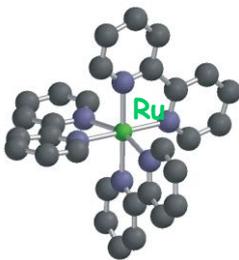


Abb. 3.2. Bandlücken und Flachbandpotentiale ausgewählter Halbleiter.

² F.E. Osterloh, Chem. Mater. 20, (2008), 35.

So besitzt Titandioxid TiO_2 , das auch in der ersten von Honda 1972 vorgestellten PEC zum Einsatz kam und aufgrund seiner Photo- und Wasserstabilität ansonsten nahezu ideal wäre, leider eine Bandlücke oberhalb von 3 eV. In Metalloxiden wird durch Dotierung mit Fremdatomen, z.B. Stickstoff oder eines zweiten Metalls versucht, die Absorption in den sichtbaren Bereich zu verschieben. Alternativ werden auch „solid solutions“, d.h. Mischungen zweier verschiedener Materialien, die in der gleichen Strukturtyp kristallisieren (z.B. ZnS , AgInS_2) eingesetzt. Neben Wolframoxid, WO_3 (Bandlücke 2.8 eV) ist $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit einer Bandlücke von 2.3 eV sehr interessant, das aber neben gewissen Korrosionsproblemen auch an einer geringen Quantenausbeute leidet. Von Bedeutung sind auch nanoskalige Materialien, deren Bandlücken sich aufgrund von Quantisierungseffekten durch die Größe der Nanoteilchen einstellen lassen.

In den PEC Systemen werden außerdem anorganische und organische Farbstoffe als Photosensibilisatoren eingesetzt, die im sichtbaren Bereich absorbieren. Ein großer Vorteil dieser molekularen Verbindungen ist, dass sich ihre Absorptionseigenschaften leicht durch synthetische Modifikationen der Farbstoffe ändern lassen (s. rechts). Die Verbindungen



werden hierzu i.d.R. auf nanoskaligen Titandioxid (Anatas) geträgert und injizieren ihre photoerzeugten Elektronen in das Leitungsband des Trägers. Die entsprechenden Photovoltaikzellen werden als Dye sensitized Solar Cells (DSSC) bereits kommerziell vermarktet und besitzen solare Wirkungsgrade für die Stromerzeugung von $< 10\%$.³ Hierbei sind vor allem die von Grätzel vorgestellten anorganischen Rutheniumkomplexe zu nennen, die auf

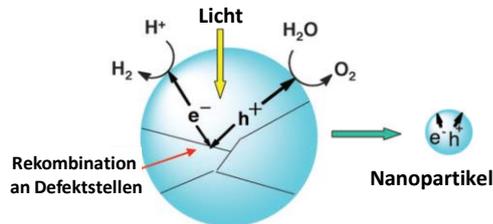
Variationen der links gezeigten „Drososphila“ anorganischer Photosensibilisatoren, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, beruhen - ein Komplex der bei 450 nm absorbiert. Auch organische Verbindungen kommen neuerdings mit Erfolg zum Einsatz, beispielhaft seien Perylene auch Porphyrine genannt.

Um Missverständnissen vorzubeugen, ist es besonders wichtig folgendes hervorzuheben: Diese Verbindungen sind in der PEC Bestandteile der *internen Photovoltaikzelle*. Durch zusätzliche Absorption im sichtbaren Bereich kann der Wirkungsgrad der PEC erhöht werden, die erzeugte Spannung wird hierbei als zusätzlicher Bias für die Wasserelektrolyse verwendet. Im Unterschied zu den oben genannten Halbleitermaterialien werden die DSSC also nicht als Photoanoden oder -kathoden verwendet, sodass der weiter unten für die Halbleiter diskutierte Aspekt der Photokorrosion nicht zutrifft.

Quantenausbeuten: Eine hohe Kristallinität der eingesetzten Halbleiter hat sich als sehr wichtige Eigenschaft herausgestellt, da die Rekombination der Elektronen-/Lochpaare meist an Defektstellen der nicht idealen Gitter auftreten. Die zur Verschiebung der Bandlücke in

³ s. z.B. <http://www.hydrogensolar.com> oder <http://www.greatcell.com>. Für anorganische Photosensibilisatoren findet sich ein aktueller Übersichtsartikel in: Chem. Soc. Rev. **38** (2009), 115.

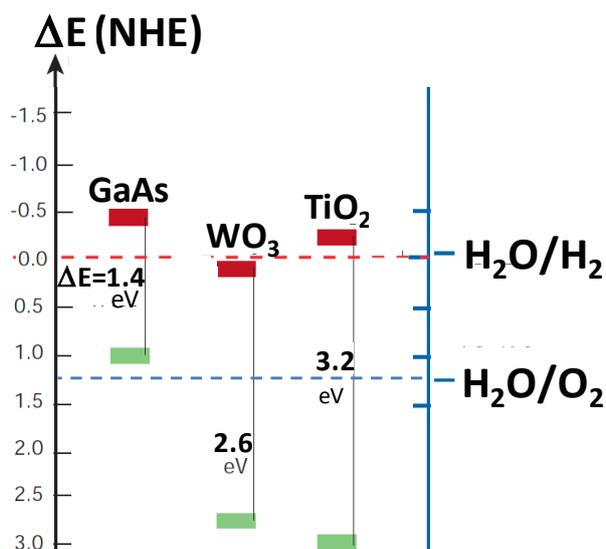
den langwelligeren sichtbaren Bereich häufig eingesetzte Dotierung hat sich häufig als nachteilig erwiesen, da die Fremdatome i.d.R. als Rekombinationszentren wirken. Eine bemerkenswerte Ausnahme ist das im Jahr 2001 vorgestellte chemisch modifizierte Titandioxid (cm-TiO_2), das im sichtbaren Bereich absorbiert und einen Wirkungsgrad von 16 % für die solare Wasserspaltung aufweist.⁴ Auch bzgl. der Quantenausbeute zeigen Nanoteilchen wieder Vorteile, da aufgrund der geringen Dimensionen die entstehenden Löcher nicht weit



bis zur Oberfläche wandern müssen, an der die Redoxprozesse von Wasser ablaufen (s.links). Auch andere geeignete Modifikationen auf der Nanoskala können zur Verbesserung der Lebensdauer der Elektronen-/Lochpaare beitragen. So konnte z.B. die Quantenausbeute von Fe_2O_3 , die aufgrund

der Diffusionslänge der Elektronen-/Lochpaare recht niedrig ist, durch die Einführung von „Nanodrähten“ deutlich gesteigert werden. In mit an- bzw. organischen Farbstoff-sensibilisierten nanoskaligem Titanoxid trägt die hohe Injektionsgeschwindigkeit ($\ll 100$ ps) der Elektronen in das Leitungsband wesentlich zur erreichten hohen Quantenausbeute bei. Erwähnenswert sind auch erfolgreiche, rein molekulare Ansätze zur Optimierung der Ladungsseparation, die sich an der Photosynthese orientieren. Hierbei werden Farbstoffe, meist Porphyrine, über organische Brückenglieder an das Fulleren C_{60} angeknüpft, das als Elektronenrelay wirkt, und die entstehenden Elektronen aufnimmt. Der im Unterschied zu kostengünstigem Titandioxid hohe Preis von C_{60} ist allerdings hinsichtlich einer potenziellen Kommerzialisierung ein klarer Nachteil.

Redoxpotentiale und -katalyse: Neben den Absorptionseigenschaften der Photosensibilisatoren sind die energetischen Lagen des Valenz- und Leitungsbandes der Halbleiter von entscheidender Bedeutung für die photokatalytische solare Wasserstoffherzeugung. So müssen die beiden Flachbandpotentiale für den Reduktions- ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$: $\Delta E^0=0\text{V}$) als auch Oxidationsprozess ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$: $\Delta E^0=1.23\text{V}$) ausreichend



sein. In den links gezeigten Beispielen GaAs, WO_3 , TiO_2 sind nur für die Metalloxide die Flachbandpotentiale des Valenzbandes, in der das Loch gebildet wird, ausreichend positiv, um Wasser oxidieren zu können. Für die entsprechende Reduktion zu Wasserstoff muss das Flachbandpotential des Leitungsbandes auf der gezeigten elektrochemischen Skala kleiner als 0V sein. Für das gezeigte Beispiel ist dies nur für Galliumarsenid, GaAs und Titandioxid erfüllt. Somit wäre von den drei Halbleitern nur TiO_2 in der Lage Wasser

⁴ Dieser Wert wird inzwischen aber angezweifelt.

sowohl oxidieren als auch reduzieren zu können, um den Katalysezyklus zu schließen. In der Realität reicht das Flachbandpotential des Leitungsbandes von TiO_2 allerdings nicht ganz für die Reduktion von Wasser aus. Erst die mit TiO_2 verwandte Titanatverbindung SrTiO_3 , die ein um ca. -0.5 V negativeres Flachbandpotential des Leitungsbandes besitzt, ist hierzu in der Lage. Mit letzterem farblosen Halbleiter gelingt es in der Tat, Wasser durch Bestrahlung mit Sonnenlicht in Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten. Allerdings beträgt der Wirkungsgrad gerade einmal 0.6%, was aufgrund der Bandlücke dieses Halbleiters im UV bei einer theoretischen Obergrenze von 5% (s.o.) nicht überraschend ist. Auch Galliumarsenid, TiO_2 oder WO_3 kann man für die photokatalytische Wasserspaltung einsetzen, allerdings gelingt dies in der PEC nur durch Anlegung einer zusätzlichen externen Bias-Spannung. In diesem Zusammenhang sei noch einmal auf die Verwendung von Redox-Cokatalysatoren verwiesen, die dazu beitragen, Überspannungen zu verringern. Insbesondere Nickel- und Rutheniumoxid sowie Platin kommen hier in Anwendungen für die kathodische Reduktion zum Einsatz. Für die kinetisch schwierigere Bildung von Sauerstoff an der Anode kamen bislang bevorzugt die relativ teuren Edelmetalle (Pt, RuO_2 , IrO_2) zum Einsatz. Die in Kapitel 2 vorgestellten neuen Cobalt-Redox-Cokatalysatoren könnten, wie erste Erfolge in der PEC zeigen, durchaus für einen Durchbruch sorgen.

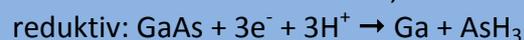
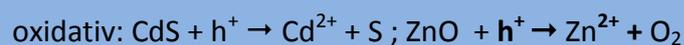
Photokorrosion und Wasserbeständigkeit: Für den Einsatz in kommerziellen Systemen müssen die eingesetzten Materialien eine extrem hohe photo-/chemische Stabilität aufweisen. Die damit gefertigten Zellen sollten im Idealfall eine Lebensdauer von 30 Jahren

Abschätzung der notwendigen Stabilität

Bei 1% Zersetzung des Katalysators pro Katalysezyklus liegen bereits nach 100 Zyklen nur noch 37% intakt vor, bei 0.01 % kommt es zum selben Wert für den Abbau des Katalysators erst nach 10000 Umsetzungen. In der Photosynthese überstehen die Enzyme durch Selbstreparaturmechanismen sogar bis ca. 100'000 Zyklen.

ohne Wartung erreichen, wie sie auch für PV-Zellen auf Siliziumbasis angenommen wird. Im Unterschied zu Anwendungen in der Photovoltaik stehen die Halbleitermaterialien allerdings ständig direkt mit Wasser in Kontakt und sind zugleich als Katalysatoren aktiv an der Redoxreaktion beteiligt. Das in der Box rechts gezeigte Rechenbeispiel verdeutlicht diese besonderen Anforderungen an die Robustheit der Katalysatoren. Aus Kostengründen scheinen auch für kommerzielle Systeme Umsatzzahlen von $\gg 100'000$ Zyklen erstrebenswert, was einer tolerierbaren Zersetzungsrate von $\ll 0.001\%$ entspricht. Einige Beispiele der in der Literatur beschriebenen Korrosionsphänomene sind unten zusammengefasst.

➤ **Photokorrosion:**



➤ **Fe_2O_3 : abhängig von pH, Dotierung und Sauerstoffgehalt**

Bei den oben gezeigten Beispielen handelt es sich um Halbleiter mit kleiner Bandlücke, ob sich aber daraus Verallgemeinerungen für alle Halbleiter mit dieser Eigenschaft ableiten lassen, ist unklar. Vom obigen Beispiel von Fe_2O_3 abgesehen, zeichnen sich die meisten

anderen Metalloxide durch eine hohe Stabilität aus, TiO_2 und WO_3 sind hierfür beste Beispiele. Über Farbstoff-sensibilisierte Photokatalysatoren gibt es nur wenig Erfahrungsberichte, es ist aber anzunehmen, dass im Dauereinsatz auch mit einer gewissen Zersetzung zu rechnen ist. Abschließend sei erwähnt, dass der Zusatz von *Additiven*, z.B. Pufferlösungen, zur Erhöhung der Stabilität der Photokatalysatoren führen kann. Gleichfalls besteht auch ein gewisses Optimierungspotential durch beschleunigten Ladungstransfer von den Photosensibilisatoren zu den Redox-Cokatalysatoren, an denen die eigentliche Wasserspaltung erfolgt.

II. Funktionale Materialien im (UV-) sichtbaren Bereich

Als Zusammenfassung dieses materialwissenschaftlichen Abschnitts sind in Tabelle 3.2 die bislang bekannten Materialien zusammengestellt, mit denen funktionierende Systeme für die Wasserspaltung *ohne Bias*, d.h. Zusatzspannung oder Opfersubstanzen realisiert werden konnten. Die Spalte „Effizienz“ bedarf hierbei besonderer Erklärung und ein Wort der Warnung! Hiermit ist meist die „incident-photon-conversion efficiency“, kurz ICPE, also der Effizienz für die Umwandlung der eintreffenden Photonen bei der jeweils *angegebenen* Wellenlänge gemeint. Der IPCE-Wert ist zwar eine wichtige Kenngröße für das untersuchte Material und sollte hoch sein, ist aber keine Maßzahl für den Wirkungsgrad der solaren Wasserstoffzeugung, da hierbei das Spektrum des Sonnenlichts berücksichtigt werden muss!

Tab. 3.2. Eigenschaften von Photokatalysatoren.

Photokatalysator	Co-Katalysator	Effizienz	Stabilität	Absorption
$\text{M}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ M=Ca,Sr	RuO_2		>4h	UV
NaTaO_3	NiO	20%	>40h	UV
$\text{BaIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$	NiO_x		>40h	UV/VIS
$\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_4$	NiO_x	0.66% @ >420 nm	>120h	UV/VIS
$(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$	Cr/Rh-oxid	2.5% @ 420 nm	>35h	UV/VIS
TiSi_2	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	3.9% @ 540 nm	>1000h	UV/VIS
Ba: La_2TiO_7	NiO	50%		UV
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	NiO_x	12% @ 270 nm	>20h	UV
Zn: $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{Ga}_2\text{O}_3$	NiO		>220h	UV
Cr: $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5:\text{In}_2\text{O}_3$	NiO_x	4.2% @ 320 nm	>400h	UV
Partikelmischung/Z-Schema				
$\text{WO}_3/(\text{Ca},\text{Ta}):\text{SrTiO}_3$	Pt/Pt	0.1% @ 420 nm	>250h	UV/VIS
an- $\text{TiO}_2/\text{ru-TiO}_2$	Pt/Pt		>100h	UV

*an=Anatas, ru=Rutil.

Betrachtet man die angegebenen Effizienzen und Stabilitäten, so sind die Ergebnisse doch sehr ernüchternd. Einzig TiSi_2 und das zuvor erwähnte chemisch modifizierte Titandioxid, cm-TiO_2 , können momentan als potentielle Kandidaten für zukünftige Anwendungen angesehen werden. Es fällt hierbei auf, dass von TiSi_2 abgesehen, in der Auflistung vor allem Metalloxide zu finden sind, was aufgrund der geforderten chemischen und Photostabilität nicht erstaunlich ist. Die meisten Materialien haben nur eine Bandlücke im UV-Bereich, so dass nur ein maximaler Wirkungsgrad von 5% erreicht werden kann. Es herrscht nach wie

vor sehr großer Forschungsbedarf auf der Suche nach Materialien mit *wesentlich* verbesserten optischen und chemischen Eigenschaften. Zumindest auf Basis der momentan verfügbaren Materialien könnten nur Systeme mit einer Tandemzelle aus einem Photohalbleiter und einer Photovoltaikzelle in der PEC zum Einsatz kommen könnten. Solche Tandemzellen werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

III. Zelldesign

Vier verschiedene Zelldesigns für PECs wurden bislang in der Literatur vorgestellt. Hierbei handelt es sich um Systeme mit (i) einer und (ii) zwei verschiedenen Bandlücken, letztere

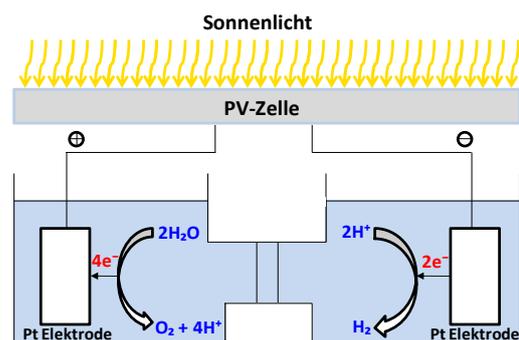
Ladungstrennung	Elektrolyse	Bandlücken
PV	separat	>2
SCLJ	inherent	1
PV/SCLJ	inherent	2
SCLJ/SCLJ	inherent	2

werden Tandemzellen genannt. Neben PEC mit photoreaktiven Anoden und/oder Kathoden (SCLJ-Ansatz) kommen auch solche mit reinen Photovoltaikzellen (PV-Ansatz) und in die Zelle integrierte, aber separate „klassische“ Elektrolysezelle zur Anwendung. Zusätzlich ist auch eine Mischung beider Varianten realisiert worden. Unter SCLJ versteht man hierbei semiconductor

liquid junction, hierunter sind Systeme mit den zuvor vorgestellten Halbleitern zu verstehen, die im direkten Kontakt mit Wasser stehen und folglich einen Halbleiter/Flüssigkeit-sübergang, in diesem Fall Wasser, aufweisen. Dieser Übergang hat u.a. einen wesentlichen Einfluss auf die Lage und Form der Bänder des Halbleiters im Grenzbereich, auf den aber an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann.⁵ Im Folgenden werden die 4 verschiedenen Varianten nacheinander vorgestellt.

IV. PV/PEC

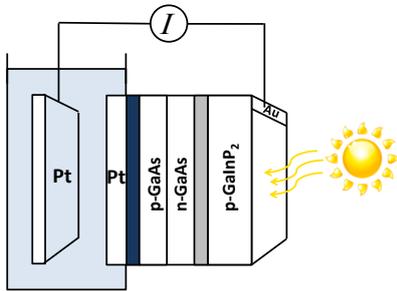
Nicht nur auf den ersten Blick unterscheidet sich die rechts schematisch gezeigte PV/PEC nur wenig von den im Kapitel 6 besprochenen Verfahren zur solaren Wasserstoffherstellung, d.h. der Kopplung eines kommerziellen PV-Moduls mit einem separaten Elektrolyseur. Der Unterschied besteht allerdings darin, dass in diesem Verfahren die PV- und elektrochemische Zelle (Elektrolyseur) direkt in einer Einheit kombiniert sind. Ein Vorteil dieser Anordnung ist, dass die Stromdichten einer PV-Zelle ($< 100 \text{ mA/cm}^2$) nur gering sind. Hieraus ergeben sich nur kleine Überspannungen und somit wesentlich bessere Wirkungsgrade für die Elektrolyse von bis zu 91%, im Unterschied zu einem kommerziellen alkalischen Elektrolyseur, der einen Wirkungsgrad von maximal 77% besitzt. Da sich der Gesamtwirkungsgrad η_{ges} der PV/PEC für die Wasserstoff-



⁵ Für nähere Informationen zu diesem Thema: s. A.J. Nozik et al. J. Phys. Chem. **100**, (1996), 13061 und themenbezogen auf die Anwendung in der PEC: M. Grätzel et al. Nature **414**, (2001), 338.

erzeugung gemäss $\eta_{\text{ges}} = \eta_{\text{PV}} \cdot \eta_{\text{Elektrolyseur}}$ berechnet, ließ sich in den untersuchten Systemen für η_{ges} eine Steigerung von ca. 30% (91/77) erreichen.

Zur besseren Nutzung des Sonnenlichts werden meist zwei PV-Zellen mit verschiedenen



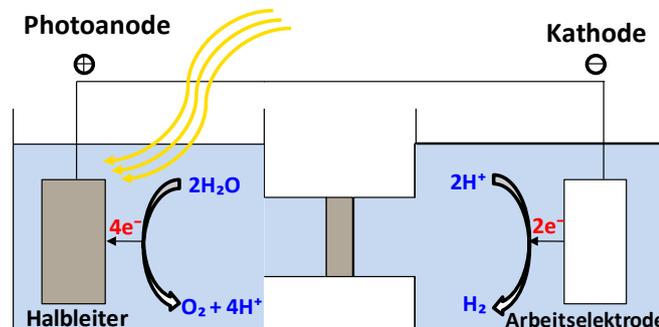
Bandlücken eingesetzt, um die für die Elektrolyse notwendige Spannung von $> 1.23 \text{ V}$ zu erreichen. In den bekannten Systemen wurden für $\text{GaInP}_2/\text{GaAs}$ und AlGaAs/Si Tandemzellen rekordverdächtige Gesamtwirkungsgrade für die Wasserstoffherzeugung von 12.4 und 18.3% berichtet.⁶ Im links

gezeigten Beispiel wurde die aufwendig hergestellte $\text{GaInP}_2/\text{GaAs}$ PV-Tandemzelle mit einer Pt-Elektrode kontaktiert, sodass sich gleich große Flächen für die PV-Zelle und die Elektrolyse ergaben, in diesem Fall waren es 0.3 cm^2 . Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass die PV/PEC hervorragende Wirkungsgrade besitzen, die allerdings durch kostspielige Materialien und die aufwendige Herstellung der PEC Einheit erkauft werden.

➤ PV/PEC: gute Wirkungsgrade mit Tandemzellen, aber kostspielige Materialien und aufwendige Herstellung

V. SCLJ/PEC

In der SCLJ/PEC bestehen entweder die Kathode *oder* Anode aus einem Photokatalysator oder sind damit beschichtet. Letzteres Beispiel ist rechts gezeigt und entspricht der von Honda 1972 gewählten klassischen Anordnung unter Verwendung einer TiO_2 Photoanode und Platin-Arbeits-elektrode (Kathode).⁷ Aufgrund der großen Bandlücke von 3.2 eV (UV-Bereich) und der notwendigen zusätzlichen Bias-Spannung hatte das von Honda untersuchte System aller-



dings nur einen Wirkungsgrad von $< 0.1\%$ für die solare H_2 -Erzeugung. Folglich wurde in den vielfachen nachfolgenden Arbeiten nach verbesserten Materialien mit einer Bandlücke im sichtbaren Bereich, sowie zusätzlich nach günstigen Redox-Cokatalysatoren gesucht.⁸ Die bislang leider sehr ernüchternde Bilanz dieser Suche wurde bereits oben in Zusammenhang mit Tabelle 3.2, diskutiert, sodass nicht näher auf die PEC mit nur einer photoreaktiven Elektrode eingegangen wird.

➤ SCLJ/PEC: zu geringer Wirkungsgrad für Wasserstoffherzeugung

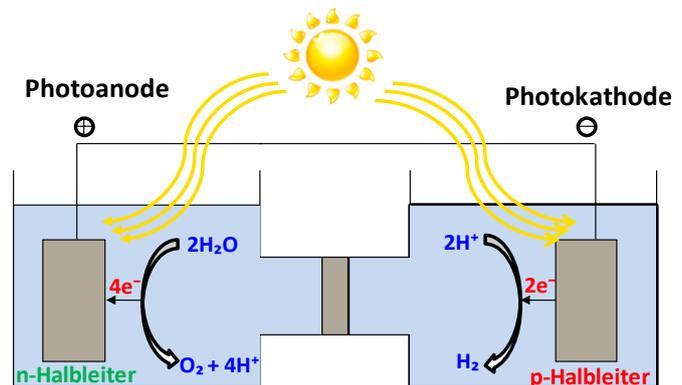
⁶ O. Khaselev et al. *Science* **280**, (1998), 425; J.A. Turner et al. *J. Phys. Chem. B* **104**, (2000), 8920.

⁷ K. Honda et al. *Nature* **238**, (1972), 37. Für ein aktuelles sehr interessantes Beispiel mit einer Si-C Photokathode (Bandlücke im UV bei 3.2 eV), s. D.H. Dorp et al. *Angew. Chem.* **121**, (2009), 6201.

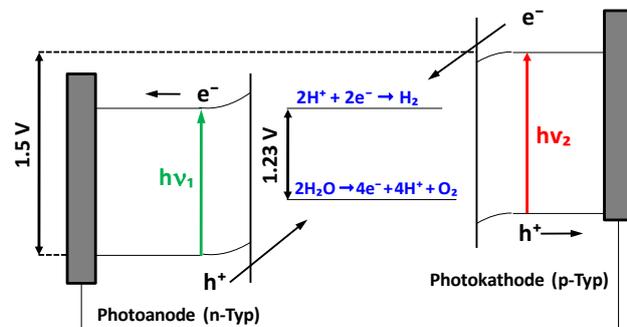
⁸ Für einen sehr guten Übersichtsartikel s.: A. Currao, *Chimia* **61**, (2007), 815.

VI. SCLJ/SCLJ PEC

Der rechts gezeigte schematische Aufbau der SCLJ/SCLJ PEC basiert auf der Verwendung von zwei Halbleitermaterialien mit jeweils unterschiedlichen Bandlücken. Als Photoanode kommt hierbei ein *n*-Halbleiter zum Einsatz, für die Photokathode wird ein *p*-Halbleiter verwendet. Der große Vorteil dieses Verfahrens besteht zum einen darin, dass jede Photoelektrode zu einem insgesamt größeren Gesamtpotential beitragen kann und somit auf eine Zusatzspannung (Bias) i.d.R. verzichtet werden kann, zum anderen liegt der theoretische Gesamtwirkungsgrad aufgrund der Absorption des Sonnenlichts bei zwei verschiedenen Wellenlängen höher (s.o.: D2-System).



Diese Anordnung der PEC orientiert sich am Beispiel der Photosynthese aus der Natur und wird analog auch Z-Schema genannt. Für den Aufbau einer solchen SCLJ/SCLJ PEC müssen aber folgende Anforderungen durch die beiden Halbleiter erfüllt sein, was auch nebenstehende Abbildung verdeutlicht:



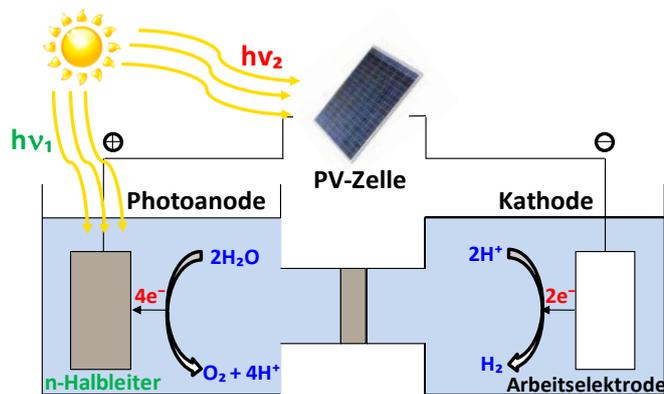
Das Valenzband der Photokathode muss ein höheres elektrochemisches Potential als das Leitungsband der Photoanode besitzen, um die in der Photoanode erzeugten Elektronen (e^-) zur Photokathode und die in der letzteren erzeugten Löcher (h^+) zur Photoanode transportieren zu können. Ein Beispiel für funktionierende SCLJ/SCLJ PECs sind N-dotierte SiC-n- und Al-dotierte p-SiC-Halbleiter als Photoanoden und -kathoden. Ein Beispiel für eine Kombination von n- und p-Halbleitern, die allerdings nicht in der PEC sondern als reine Photokatalysatoren (Feststoffe) zur Anwendung kommen, ist das Paar aus WO_3 (Anode) und Tantaloxynitrid, TaON (Kathode), hierbei mit Platin als jeweils geträgertem Redox-Cokatalysator. Da die Anode und Kathode nicht wie in der PEC miteinander verbunden sind, muss hierbei ein IO_3^-/I^- Redoxpaar für den Ladungstransfer zwischen diesen beiden Halbleitern sorgen. Generell gibt es wenige Beispiele für funktionierende SCLJ/SCLJ photoelektrochemische Zellen. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass es für die Photokathode nur sehr wenige taugliche polykristalline Materialien gibt, die unter den Bedingungen der Wasserstoffherzeugung zum einen stabil und zum anderen einfach und kostengünstig herzustellen zu sind. Aus diesem Grund besteht nach allgemeiner Ansicht nur für die im

nächsten Abschnitt vorgestellte SCLJ/PV-Kombination eine Chance der PEC für die zukünftige Anwendung.⁹

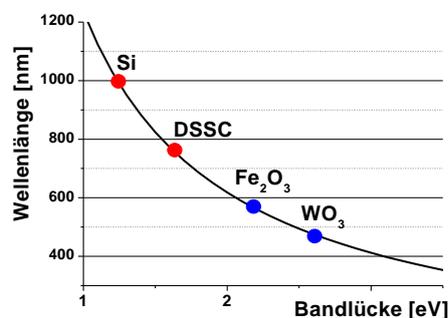
➤ SCLJ/SCLJ: Herstellungskosten zu hoch und zu instabil

VII. SCLJ/PV PEC

In den bekannten SCLJ/PV photoelektrochemischen Zellen wird i.d.R. eine Kombination aus einer Photoanode und konventioneller Kathode sowie einer Photovoltaikzelle eingesetzt. Das nebenstehende Schema veranschaulicht den Aufbau einer SCLJ/PV PEC. Die Bandlücken der verwendeten SCLJ und PV Materialien liegen hierbei in verschiedenen Spektralbereichen, um das eintreffende Sonnenlicht optimal nutzen zu können. Wie zuvor erwähnt, sind für maximale Wirkungsgrade der Wasserspaltung der sichtbare und energiereichere nahe Infrarotbereich am besten geeignet.

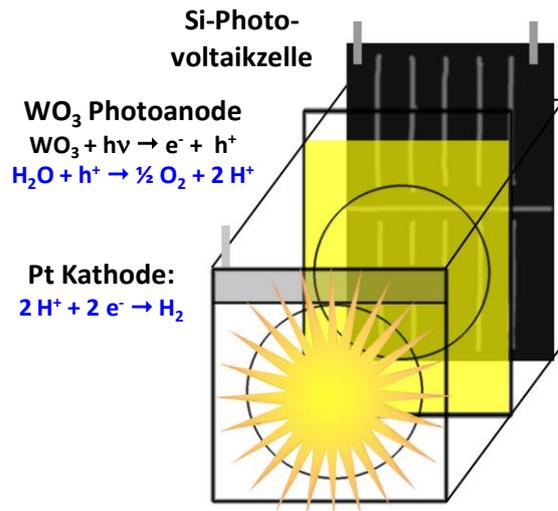


Für die Photoanoden werden bevorzugt Metalloxide aufgrund ihrer hohen Stabilität verwendet. Neben Wolframtrioxid, WO_3 , kommt hierbei auch Fe_2O_3 häufig als dünner nanokristalliner Film zum Einsatz,⁷ die energiereicheres Sonnenlicht (Bandlücken 2.8 und 2.3 eV) absorbieren. Für die PV-Zellen werden Materialien mit einer kleineren Bandlücke verwendet, die das verbleibende energieärmere Licht absorbieren ($\lambda > 600 \text{ nm}$). Neben den verschiedenen Photovoltaikzellen auf Siliziumbasis kommen häufig die zuvor erwähnten Materialien mit Farbstoff-sensibilisierten Titandioxid-Nanoteilchen (DSSC) zum Einsatz. Natürlich können auch andere (weniger kostengünstige) III/V-Halbleiter verwendet werden.



⁹S. hierzu u.a.: Fazit von A. Currao der International Conference on Photochemical Storage and Conversion of Solar Energy (IPS-17), Uppsala Schweden 2006 (Referenz 74, *Chimia* **61**, (2007), 815) sowie M. Grätzel, *Nature*, **414**, (2001), 338 und J. Augustynski et al. *J. Mater. Chem.* **18**, (2008), 2998.

Das nebenstehende patentierte Beispiel illustriert den typischen Zellaufbau einer SCLJ/PV photoelektrochemischen Zelle.¹⁰ Hinter einer Schicht der WO₃ Photoanode, die im blauen und grünen Bereich absorbiert und für das energieärmere Licht transparent ist, folgt eine PV-Zelle aus Silizium. Die Photospannung dieser PV-Zelle liefert die Zusatzspannung (Bias) für die Wasserstoffherzeugung an der Platinkathode, die von der WO₃-Photoanode aufgrund der energetischen Lage des Leitungsbandes allein nicht erreicht



Wasserstoffherzeugung:

Auf einer Fläche von 1 cm² lassen sich mit einem Photostrom von 3 mA ca. 50 μmol H₂ pro Stunde (1.1 ml) erzeugen. Pro Jahr entspricht dies 26.5 m³ pro m² bzw. 2.4 kg Wasserstoff.

würde (s.o.). Mit der gezeigten Zelle lassen sich mit Sonnenlicht (AM 1.5) Stromdichten von 3 mA/cm² realisieren, dies entspricht einem Wirkungsgrad von 3.6%. Zwar ist dieser Wert noch nicht besonders hoch, dennoch ist von besonderer Bedeutung, dass (i) diese Zellen i.d.R. eine hohe Langzeitstabilität

aufweisen und (ii) auch farbstoffsensibilisierte PV-Zellen (DSSC) zum Einsatz gebracht werden können. Dies lässt auf zukünftige Entwicklungen hoffen, um den für die Kommerzialisierung angestrebten Wirkungsgrad von mindestens 10% verwirklichen zu können.¹¹ Erste Schritte auf diesem Weg wurden durch Verwendung vor Kurzem gemacht: Mit Cobalt-basierenden Nanoteilchen als Redox-Cokatalysatoren gelang es die Überspannung für die Sauerstoffbildung auf Fe₂O₃- und Zinkoxid-Photoanoden massiv zu reduzieren.¹²

- SCLJ/PV PEC: langzeitstabil und kostengünstig
- noch zu geringer Wirkungsgrad für H₂-Erzeugung

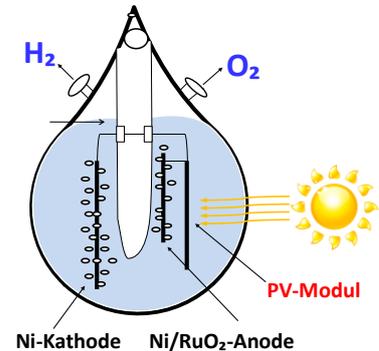
¹⁰ M. Grätzel und J. Augustynski, Patent WO 002 624, 2001.

¹¹ J. Augustynski et al. J. Mater. Chem. **18**, (2008), 2998.

¹² M. Grätzel et al. J. Am. Chem. Soc. **128**, (2006), 15715; K.-S. Choi et al. PNAS **106**, (2009), 20633.

VIII. Abschließende Bewertung der PEC

Von den photokatalytischen und photoelektrochemischen Verfahren hat alleine die Wasserstoffherzeugung in der PEC das Potential zukünftig zur solaren Wasserstoffherzeugung eingesetzt zu werden. Hierbei wird sich vermutlich die Kombination aus einer DSSC-PV-Zelle mit einer Photoanode aus einem d^0 -Übergangsmetalloxid (d^0) aufgrund des niedrigen Preises durchsetzen (SCLJ/PV). Weitere Durchbrüche, z.B. die Verfügbarkeit günstiger und hochaktiver Redox-Cokatalysatoren und Farbstoffe für die DSSC sind aber notwendig, um das Minimalziel von 10% für den Wirkungsgrad zu erreichen. Die jüngsten Forschungsergebnisse auf dem Gebiet von Nickel- und Cobalt-Redox-Cokatalysatoren geben Grund zur Hoffnung, dass zukünftig durch den Verzicht auf Edelmetalle in PEC-Zellen Kosten eingespart werden können. Der Beleg für die Langzeitstabilität von PECs als wesentlicher Garant für den wartungsfreien Einsatz in der industriellen Wasserstoffproduktion muss aber noch erbracht werden. Dies gilt auch für die Frage, ob die Zellen reproduzierbar und zu welchen Kosten im Großmaßstab gebaut werden können. Dieser Frage gehen einige kleinere Firmen bereits nach,¹³ aber auch große Firmen der Automobilbranche beschäftigen sich damit. Im nebenstehenden Schema und Foto ist eine von General Motors gebaute PV/PEC-Zelle gezeigt, die eine Fläche des PV-Moduls (c-Si-Zellen, 11% Effizienz) von 100 cm^2 und einen Wirkungsgrad von 9 % für die solare Wasserstoffherstellung besitzt. Das Ziel von General Motors ist es eine PEC zu bauen, die pro Tag ca. 0.5 kg H_2 und entsprechendem Wasserstoffdruck für die Betankung erzielt.¹⁴



➤ SCLJ/PEC: großes Potential

Langzeitstabilität, Herstellung: Kosten und Qualität unklar

Forschungs- und Entwicklungsbedarf für:

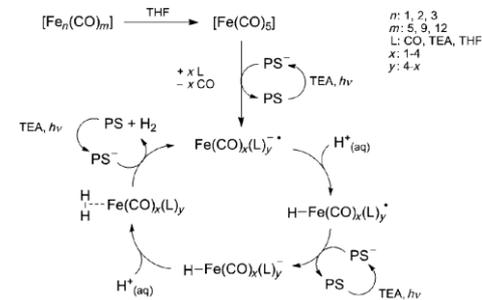
- günstige Redox-Cokatalysatoren
- neue stabilere Photoanoden
- günstige Farbstoffe für DSSC
- Verbesserung des Wirkungsgrades auf > 10%

¹³ z.B. Hydrogensolar: <http://www.hydrogensolar.com/early.html>.

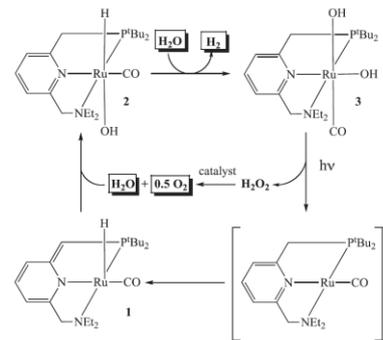
¹⁴ N.A. Kelly Int. J. Hydrogen Energy 33, (2008), 6420.

IX. Neue photokatalytische Wege

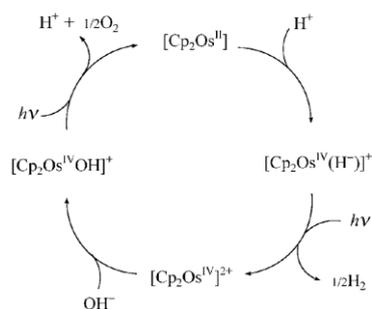
Neben dem (photo-)elektrochemischen Weg gelingt es mit Hilfe von anderen Photokatalysatoren Wasser durch



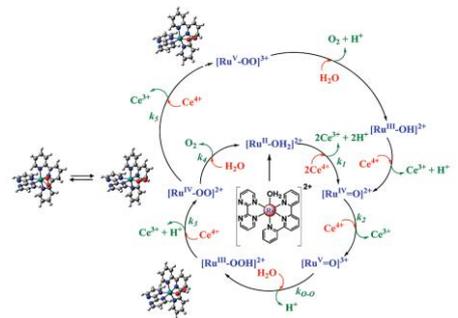
lysatoren Wasser durch eine komplexe Kombination photochemischer und thermischer Schritte in Wasser- und Sauerstoff zu spalten. Im Unterschied zu rein



thermochemischen Verfahren (Kapitel 5), die erst bei > 500°C ablaufen, erfolgen die zuvor genannten Katalysezyklen bei



wesentlich tieferen Temperaturen (max. 100°C). Eine Auswahl der vorgeschlagenen Katalysezyklen ist nebenstehend zur Illustration gezeigt. Nach bereits nicht immer erfolgreichen früheren Bemühungen widmen



sich seit dem Ende des ersten Jahrzehnts des 21. Jahrhunderts

jetzt wieder verstärkt Forschungsgruppen aus aller Welt wieder diesem topaktuellen Thema und auch in Deutschland wird dieses Gebiet momentan stark bearbeitet.^{15,16} Da es sich bei den vorgestellten Resultaten durchwegs noch um Grundlagenforschung handelt, ist z.Zt. völlig unklar, ob und wann es zur Anwendung dieser Verfahren kommen wird. Nachteile aller bislang vorgeschlagenen Verfahren ist der Einsatz von z.T. sehr kostspieligen Edelmetallkatalysatoren (Ru,Os,Ir), sowie die räumlich nicht getrennte Bildung von Sauer- und Wasserstoff, die eine nachfolgende Gastrennung notwendig machen würde.

➤ sehr interessantes Thema der Grundlagenforschung
 ➤ noch großer Forschungs- und Entwicklungsbedarf

⇨ Potenzial noch nicht absehbar ⇩

¹⁵ Fe-System: M. Beller et al. Angew. Chem. **121**, (2009), 10150. Ru-Systeme: Milstein et al. Science **324** (2009) 74; T.J. Mayer et al. J. Am. Chem. Soc. asap (2010) <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja904906v>; DOI:10.1021/ja904906v; Os: M. A. Vogler et al. Angew. Chem. **121**, (2009) 1713.

¹⁶ s. z.B. Leibniz Institut für Katalyse eV, Rostock Light2Hydrogen – Energie für die Zukunft – Photokatalytische Spaltung von Wasser zu Wasserstoff: http://www.bmbf.de/media/press/0518Initiativen_Spitzenforschung.pdf. Auch an der Universität Hamburg gehen Arbeitsgruppen dieser Frage nach: <http://www.h2hamburg.de/downloads/burger%2018-10-07.pdf>.

X. Literaturliste

Materialien

- F.E. Osterloh "Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water" *Chem. Mater.* **20**, (2008), 35.
- R. van de Kroel et al. „Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides" *J. Mater. Chem.* **18**, (2008), 2311.
- V.M. Aroutiounian et al. "Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting" *Sol. Energy* **78**, (2005), 581.
- K. Domen et al. "New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light" *J. Phys. Chem. C* **111**, (2007), 7851.
- Kudo A, Miseki Y. "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting" *Chem. Soc Rev* **38**, (2009), 253.
- M. Grätzel "New Benchmark for Water Photooxidation by Nanostructured α -Fe₂O₃ Films" *J. Am. Chem. Soc.* **128**, (2006), 15714.

PEC

- M. Grätzel "Photoelectrochemical cells" *Nature* **414**, (2001), 338.
- J. Nowotny et al. "Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy" *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, (2002), 991.
- J. Augustynski et al. "Metal oxide photoanodes for solar hydrogen production" *J. Mater. Chem.* **18**, (2008), 2298.
- A. Currao "Photoelectrochemical water splitting" *Chimia* **61**, (2007), 815.
- T.E. Mallouk, "Visible Light Water Splitting Using Dye-Sensitized Oxide Semiconductors" *Acc. Chem. Res.* **12**, (2009), 1966

DOE

- DOE: "Hydrogen Production: Overview of Technology Option"
http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/h2_tech_roadmap.pdf
- DOE: "Hydrogen Production Roadmap: Technology Pathways to the Future"
http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/h2_production_roadmap.pdf

4 Photobiologie

Der biologische Sinn der Wasserstoffproduktion liegt darin, dass Organismen so einer Überreduktion ihrer Zellen vorbeugen. Durch die Freisetzung von Wasserstoff können überschüssige Reduktionsäquivalente,¹ die sich durch Stoffwechselaktivitäten akkumulieren, aus der Zelle abgeführt werden. Wasserstoff kann entweder über die lichtunabhängige Dunkelfermentation oder über photobiologische Prozesse gebildet werden (Abb. 4.1). Obwohl Anaerobier² über die Dunkelfermentation hohe Wasserstoffbildungsraten erzielen und wertvolle Nebenprodukte produzieren, ist dieser Prozess im großen Maßstab relativ kostspielig, da fermentierbare Zucker notwendig sind, um ihn anzutreiben. Im Gegensatz hierzu steht die photobiologische Freisetzung von Wasserstoff, die sich die reichlich vorhandene und kostenlose Sonnenenergie zunutze macht. Photobiologisch kann Wasserstoffgas entweder durch photolytische Spaltung von Wasser (Gl. 4.1) (oxygen Photosynthese) oder durch die Oxidation eines anderen anorganischen oder organischen Elektronendonors (Gl. 4.2) unter Verwendung von Lichtenergie entstehen (anoxygene Photosynthese).

H_2O	$\rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$	(Gl. 4.1)
Elektronendonor	$\rightarrow H_2 + \text{oxidierter Elektronendonor}$	(Gl. 4.2)

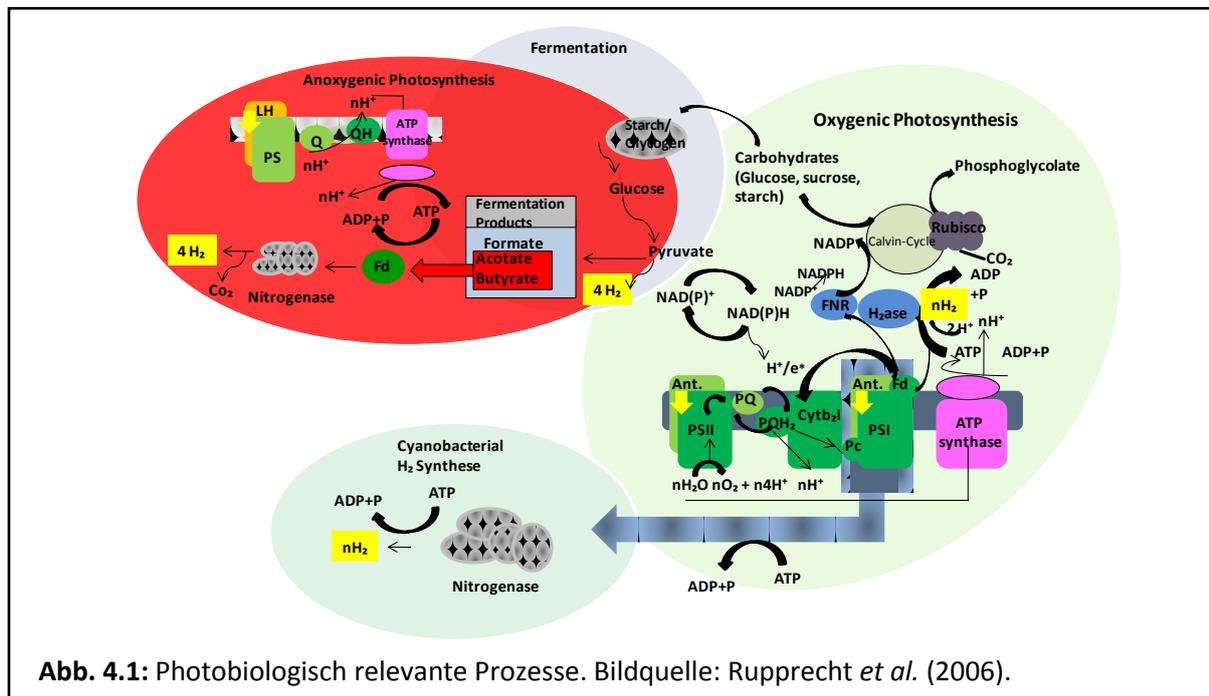


Abb. 4.1: Photobiologisch relevante Prozesse. Bildquelle: Rupprecht *et al.* (2006).

¹ Ein Reduktionsäquivalent bezeichnet man als 1 mol Elektronen, die bei Redoxreaktionen übertragen werden. NADH, FADH₂, NADPH sind die häufigsten Überträger der Reduktionsäquivalente.

² Organismen, die für ihren Stoffwechsel keinen Sauerstoff benötigen oder sogar durch ihn gehemmt oder abgetötet werden.

I. Übersicht der photobiologischen Prozesse

a) *Oxygene Photosynthese (Algen, Cyanobakterien)*

Die photolytische Spaltung von Wasser wird von eukaryontischen Grünalgen (z.B. *Chlamydomonas reinhardtii*) oder prokaryontischen Cyanobakterien durchgeführt (Tabelle 4.1). Hierbei wird Wasser als Edukt und Sonnenenergie als Energiequelle benutzt. Das Wasser wird in Protonen, Sauerstoff und Elektronen gespalten. Die Elektronen können dann unter Verwendung von CO₂ zum Aufbau von Biomasse verwendet werden. Allerdings sind einige Grünalgen und Cyanobakterien zur Wasserstoffproduktion fähig, indem sie über den lichtgetriebenen Elektronentransport die Elektronen auf Protonen übertragen. Die Reaktion $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ und die daraus resultierende Freisetzung von Wasserstoff wird von Hydrogenase-Enzymen katalysiert. In Grünalgen sind FeFe-Hydrogenasen und in Cyanobakterien bidirektionale NiFe-Hydrogenasen die Enzyme, die die Reaktion katalysieren. Diese Hydrogenasen unterscheiden sich nicht nur in dem Aufbau ihres katalytischen Zentrums, sondern auch in ihrer Sauerstoffsensibilität. Während FeFe-Hydrogenasen irreversibel durch Sauerstoff inaktiviert werden, können NiFe-Hydrogenasen nach Entfernen des Sauerstoffs wieder reaktiviert werden und Wasserstoff erzeugen.

Tabelle 4.1. Reaktionen, Organismen und Enzyme photobiologischer H₂-Bildung

Reaktionen	Organismen	Enzyme
Oxygene photosynthetische H₂-Produktion (photolytische Spaltung von H₂O)³		
H ₂ O → H ₂ + ½ O ₂	Grünalgen	FeFe-Hydrogenasen
	Cyanobakterien	NiFe-Hydrogenasen
Anoxygene photosynthetische H₂-Produktion⁴		
e ⁻ -Donor ⁵ → H ₂ + oxidiertes e ⁻ -Donor	phototrophe Bakterien	Nitrogenasen
	Cyanobakterien	Nitrogenasen

b) *Anoxygene Photosynthese (phototrophe Bakterien, Cyanobakterien)*

Vertreter der phototrophen Bakterien, wie der Schwefelpurpurbakterien, der grünen Schwefelbakterien und der schwefelfreien Purpurbakterien sowie der Cyanobakterien sind im Stande bei einem geeigneten organischen Elektronendonator (Milchsäure, Bernsteinsäure, Buttersäure, Alkohole) oder anorganischen Elektronendonator (reduzierte Schwefelverbindungen) unter Verwendung von Lichtenergie molekularen Wasserstoff und CO₂ oder oxidierte Schwefelverbindungen, wie organische Begleitprodukte, zu bilden (Tabelle 4.1).

³ bei Abwesenheit von O₂ und CO₂

⁴ bei N₂-Mangel hohen Ammoniumkonzentrationen, genügend ATP und ausreichend Reduktionsäquivalenten

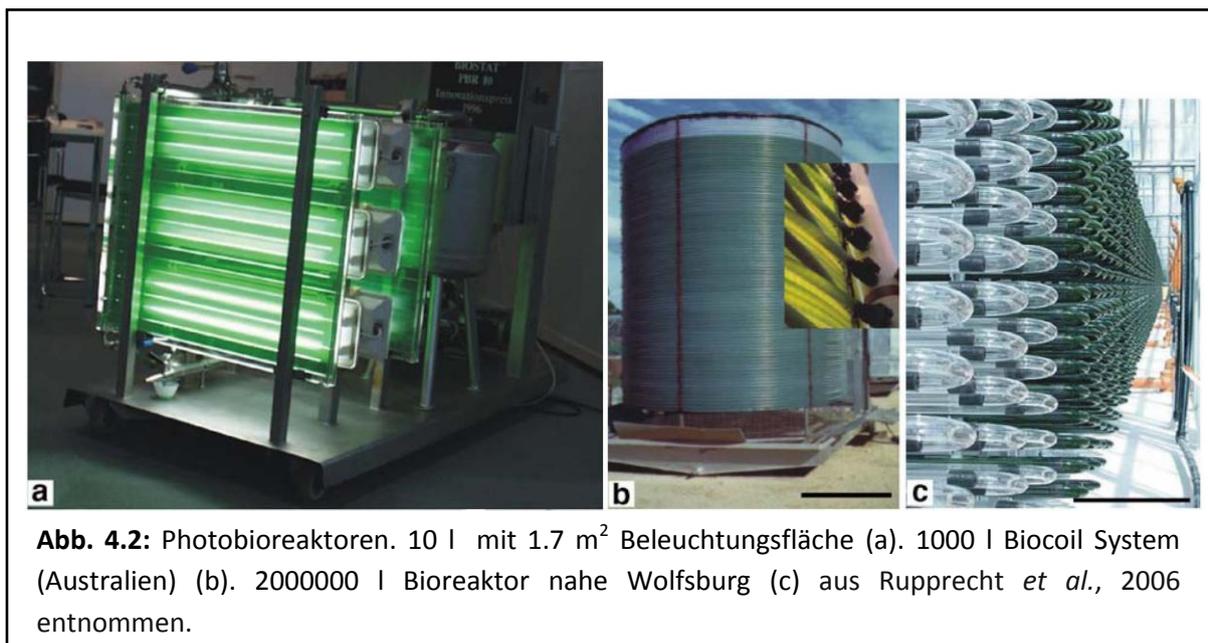
⁵ Elektronendonator: Hier können organische oder anorganische Wasserstoffdonatoren genutzt werden

Allerdings ist in diesem Zusammenhang die Wasserstoffproduktion an den Nitrogenase-Enzym-Komplex gekoppelt. Dieses Enzym katalysiert eigentlich die N_2 -Fixierung. Bei bestimmten Bedingungen⁶ werden Elektronen ausschließlich auf die Protonen übertragen, so dass sich die Enzymaktivität auf die Bildung von Wasserstoff beschränkt. Auch die Nitrogenasen sind sauerstoffempfindlich. Die Cyanobakterien lösen das Problem der Sauerstoffempfindlichkeit, indem ihre Nitrogenasen in so genannten Heterozysten eingeschlossen sind, welche sie vor Sauerstoff schützt.

II. Potenziale der photobiologischen Prozesse

a) Bioreaktoren (großtechnische Nutzung)

Um die photobiologische Wasserstoffproduktion ökonomisch nutzen zu können bedarf es einer großtechnischen Umsetzung (Bioreaktoren) (Abb. 4.2). Um zu alternativen Energieerzeugungssystemen konkurrenzfähig zu sein, müssen diese Bioreaktoren mit geringen Investitions- und Betriebskosten, kontinuierlicher Instandhaltung und hohen Wasserstoffträgen verbunden sein. Zurzeit stehen der großtechnischen Nutzung photobiologisch erzeugter Wasserstoffenergie die hohen Kosten der entsprechenden Anlagen im Wege. Allerdings sind verschiedene Bioreaktormodelle in der Erprobung.

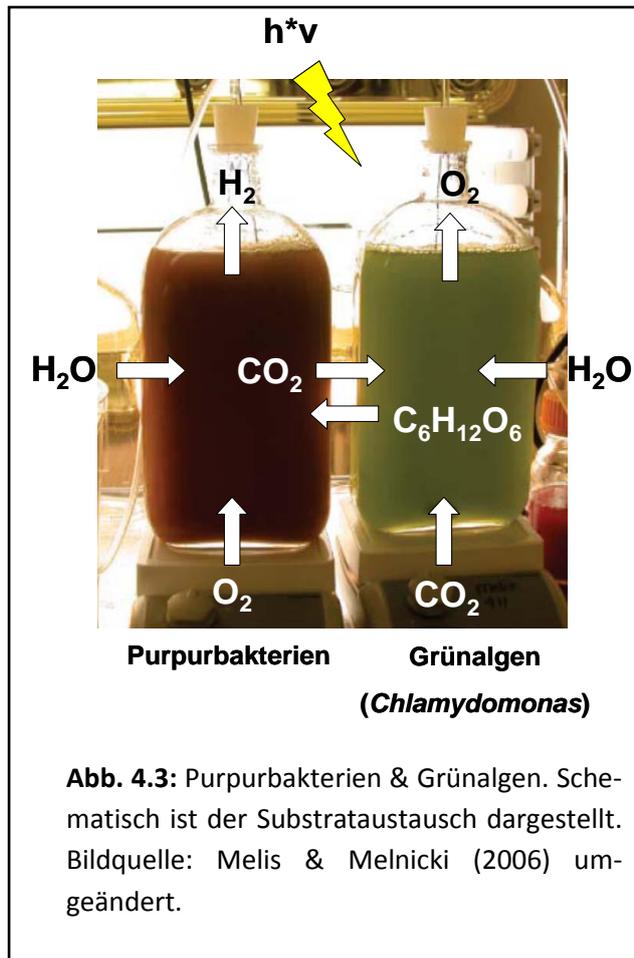


b) Strategien für die großtechnische Nutzung

Algen bieten die bislang besten Voraussetzungen für eine kontinuierliche Massenaufzucht. Berechnungen, die von Wasserstoffproduktionsraten einer 200 l Grünalgenkultur ausgehen, suggerieren, dass ein Kubikmeter dieser Kultur (1.000 l) Wasserstoff mit einem Energiegehalt von 0,745 kWh pro Tag erzeugen könnte. Das benötigte Substrat (Wasser) ist sehr günstig,

⁶ N_2 -Mangel, hohen Ammoniumkonzentrationen, genügend ATP und Reduktionsäquivalenten.

und kann regeneriert werden. Der erzeugte Wasserstoff ist frei von Begleitstoffen, so dass keine kostspieligen Abtrennungen notwendig sind.



Aussichtsreich erscheint auch eine Koppelung zwischen einem Algenreaktor und einem System von Purpurbakterien (Abb. 4.3). Dieser Verbundreaktor funktioniert in einem 2-stufigen Prozess. Wasser und CO_2 werden in den Algenreaktor geleitet und mit Licht bestrahlt. In der ersten Stufe bauen die photosynthetisch aktiven Grünalgen zunächst Biomasse über CO_2 -Fixierung auf. Die produzierte Glucose stellt das Edukt für die zweite Stufe dar, bei dem Wasserstoff aber auch CO_2 von den Purpurbakterien produziert werden. Insgesamt entsteht also aus Wasser und Sonnenenergie Wasserstoff und Sauerstoff.

Neben den Vorstellungen eines praktikablen Reaktorkonzeptes zur photobiologischen Produktion von Wasserstoff in einem Organismenverbund (siehe Abb. 4.3) gibt es auch die Möglichkeit der Zwischenschaltung einer fermentativen Stufe mit Milchsäurebakterien (zur Milchsäureproduktion). Eine solche Anwendung hat sich

als durchaus praktikabel erwiesen (Schäfer, 2003). Eine photobiologische Wasserstoffproduktion aus organischen Abfällen ist denkbar und wurde bereits im Großmaßstab getestet⁷.

Sowohl zelluläre (Kulturen) als auch zellfreie (Enzyme als Katalysatoren ohne Zellbestandteile) Systeme bieten ein immenses biotechnologisches Potential, welches durch gentechnische Veränderungen zu einer Optimierung der Wasserstoffbildung in diesen Systemen führen kann. An der Ruhr-Universität in Bochum wird an einer so genannten Biobatterie gearbeitet. Hier werden Enzyme aus Algen genutzt, die für die Wasserstoffproduktion nötig sind und die bis zu 5000 Moleküle Wasserstoff pro Sekunde produzieren. Dieses Enzym soll zusammen mit einem weiteren Protein aus der Photosynthese, welches Lichtenergie aufnimmt, auf eine künstliche Membran gebracht werden, um als Wasserstofffabrik zu fungieren.

⁷ zur Übersicht s. Rupprecht J, Hankamer B, Mussgnug JH, Ananyev G, Dismukes C & Kruse O (2006) "Perspectives and advances of biological H_2 production in microorganisms". *Appl Microbiol Biotechnol* **72**: 442-449.

Hindernisse für eine rentable großtechnische Nutzung

Zwei wesentliche Parameter bestimmen die Potenziale der ökonomischen Nutzbarkeit aller Verfahren zur biologischen Wasserstoffherzeugung:

- **Wirkungsgrad** (Effizienz enzymatischer Umsetzung von Protonen und Elektronen zu molekularem Wasserstoff)
- **Lebensdauer der Systeme**

Beide Faktoren haben bislang nicht ihre optimale Ausnutzung erfahren:

- (i) Reduzieren der Hydrogenase-Sauerstoffsensibilität
- (ii) Leistungssteigerung der Hydrogenasen zur Wasserstoffproduktion
- (iii) Steigerung des effizienten Einfangen/Umwandeln der Sonnenenergie

(i) Reduzieren der Hydrogenase-Sauerstoffsensibilität

Die Sauerstoffempfindlichkeit von Hydrogenasen kann u.a. durch gentechnische Manipulationen verändert werden. So konnten erfolgreich Gasdiffusionskanäle in Hydrogenasen von Berliner Wissenschaftlern verkleinert werden (Abb. 4.3). Da Sauerstoff ein größeres Molekül ist als Wasserstoff, kann ersteres nicht mehr zum aktiven Zentrum gelangen und dieses inaktivieren, während letzteres durch den Kanal zum aktiven Zentrum diffundieren kann, um dort mit dem aktiven Zentrum des Enzyms zu reagieren.

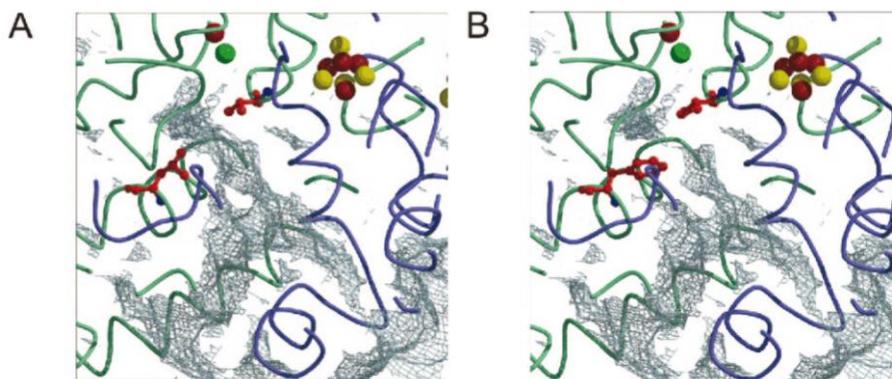


Abb. 4.3: Stark vergrößerter Einblick in den Gasdiffusionskanal einer Hydrogenase im ursprünglichen Zustand (a) und nach genetischer Manipulation nachdem der Gaskanal verkleinert wurde (b). Bildquelle: Buhrke *et al.* (2005).

(ii) Leistungssteigerung der Hydrogenasen zur Wasserstoffproduktion

Auch die Steigerung der Hydrogenase-Aktivität mittels gentechnischer Veränderungen ist noch lange nicht ausgeschöpft. So konnten beispielsweise Forscher der Universität Bielefeld durch Mutationen einer *C. reinhardtii* (Grünalge) Mutante eine 13fach höhere Wasserstoffbildungsrate erreichen (Patent-Nr. W02005003024) als dies bisher dokumentiert war.

(iii) Steigerung effizienten Einfangens/Umwandelns der Sonnenenergie

Ein wesentliches Problem der photobiologischen Wasserstoffproduktion stellt hierbei die ineffiziente Nutzung der Photonen dar. So gehen bis zu 80% der Lichtenergie als Hitze oder Fluoreszenz verloren (Abb. 4.4), weil die Photosynthesepigmente mehr Lichtenergie aufnehmen können als der Elektronentransport weitertransportieren kann.

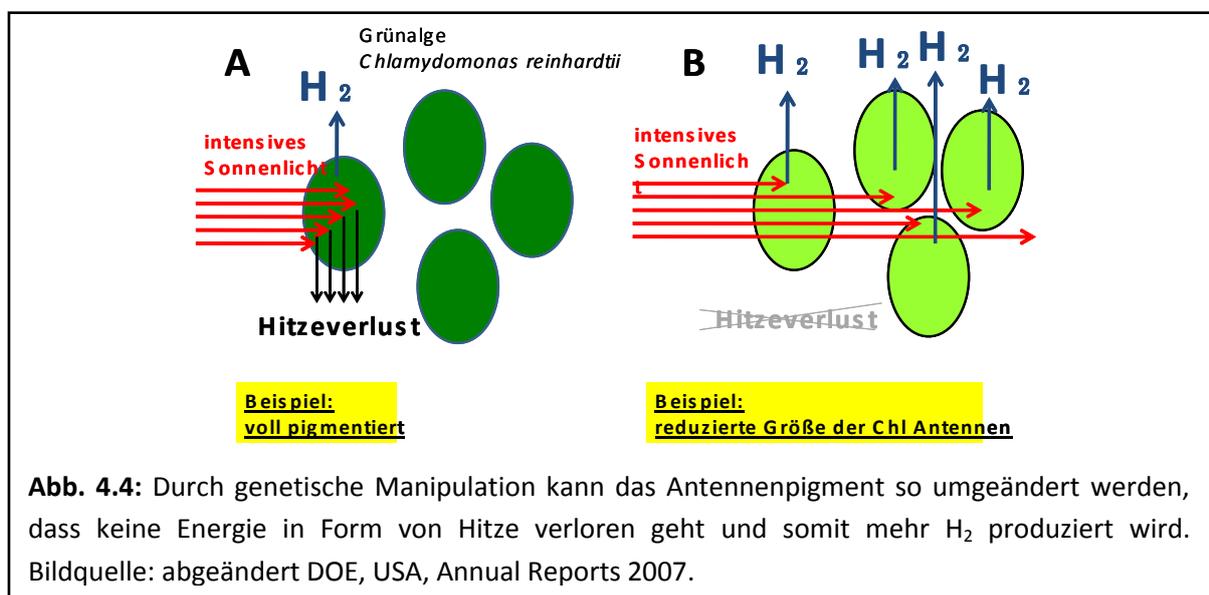


Abb. 4.4: Durch genetische Manipulation kann das Antennenpigment so umgeändert werden, dass keine Energie in Form von Hitze verloren geht und somit mehr H_2 produziert wird. Bildquelle: abgeändert DOE, USA, Annual Reports 2007.

Allerdings beschäftigt sich die internationale Forschung intensiv mit der Behebung dieser (siehe Punkt i-iii) und anderer wesentlicher Probleme, um sowohl den Wirkungsgrad solar betriebener Biowasserstoffreaktoren zu erhöhen als auch deren kontinuierliche Betriebsnahme zu gewährleisten:

III. Wirkungsgrad der photobiologischen Prozesse

Berechnungen zeigen, dass ein solar betriebenes Energiesystem mit einem Wirkungsgrad von nur 5% und einer Fläche von ca. 1/10 der Sahara ausreichen würde, um den Weltenergiebedarf durch Sonnenenergie zu decken. Wie wirtschaftlich (profitabel) solar betriebene Wasserstoffproduktion ist, hängt im Wesentlichen von Umwandlungseffizienz von Licht in Wasserstoff ab. Eine Kopplung der Wasserstoffbildung an die anoxygene Photosynthese kann eine maximale Effizienz von ~7% erreichen, während eine direkte Wasserstoffproduktion durch Algen oder Cyanobakterien maximale Effizienzen von 10-16% entfalten kann

(Rupprecht *et al.*, 2006). *C. reinhardtii* erreicht bereits heute eine solare Umwandlungseffizienz von Licht zu Wasserstoff von $\sim 2\%$ bei $20\text{W}/\text{m}^2$ (Beleuchtung).

Tabelle 4.2. Wirkungsgrad der Umwandlungseffizienz von Lichtenergie in H_2 ⁸

H ₂ -Produktion durch	Effizienz: einfallende Lichtenergie → Wasserstoff			
	Status (%)		Ziel (%)	
	2003	2006	2013	2018
oxygene Photosynthese	0.1	0.1	2	5
anoxygene Photosynthese	1.9	1.9	3	4.5

IV. Lebensdauer photobiologischer Systeme

Ein genetisch gut etabliertes Model-System stellt *C. reinhardtii* dar. Eine Wasserstoff-produzierende Mutante konnte über 4-5 Tage dazu gebracht werden, Wasserstoffbildungsraten von $5 \text{ ml H}_2 \text{ h}^{-1} \text{ l}^{-1}$ zu erzeugen. Durch Zell-Immobilisierung⁹ auf geeignete Membrane konnte die Phase der Wasserstoffproduktion sogar auf 23 Tage ausgeweitet werden.

Durch einen 2-stufigen Verbundreaktor (Grünalgen und Purpurbakterien) konnte die Wasserstoffproduktion über 5 Monate aufrechterhalten werden.

⁸ Daten aus DOE, USA, Hydrogen Program, Annual Progress Report, 2007.
http://hydrogen.energy.gov/annual_progress07.html

⁹ Räumliche Fixierung von Zellen in Gelpartikeln oder an Oberflächen.

V. Kosten der Realisierung

Kritische Parameter, die niedrige Kosten, schnelles Wachstum und hohe Biomasse garantieren, um eine maximale Wasserstofffreisetzung zu gewährleisten stellen dar:

- a) die Form und Art des Bioreaktors
- b) die Lichtumgebung
- c) das regionale Klima und die Landfläche
- d) Photobioreaktor-Materialien
- e) der Mechanismus der Biomasse Vermischung
- f) die Langzeit Operationsstabilität
- g) Art der Wasserstoffableitung

Aktuelle Untersuchungen veranschlagen bei dem derzeitigen Stand der Forschung Wasserstoffbildungskosten durch die Grünalge *C. reinhardtii* unter Schwefelmangel im Batch-Verfahren¹⁰ von 23 EUR Nm³ H₂ (Trudewind & Wagner, 2008). Allerdings zeigt ein Berechnungsszenario die Konkurrenzfähigkeit der photobiologischen Wasserstoffproduktion gegenüber Windstromelektrolyse mit Wasserstoffentstehungskosten von 0,51 EUR nm³ H₂ (Müllner, 2008)¹¹.

In einem Pilotprojekt konnten die Kosten für die Unterhaltung von Photobioreaktoren (500 l) auf \$ 0,75 m⁻² für Materialien und \$ 0,65 m⁻² für Nährstoffe reduziert werden (siehe Melis, 2002). Eine weitere Reduktion der Kosten kann durch das Recyceln der im Photobioreaktor entstandenen Komponenten ermöglicht werden. So kann nützliche Biomasse, wie beispielsweise hochwertige Bioprodukte, Vitamine, mehrfach ungesättigte Fettsäuren, Karotenoide und spezielle Proteine aus der Algenbiomasse von Bioreaktoren extrahiert werden.

¹⁰ Prozesse werden streng nacheinander abgearbeitet.

¹¹ Basierend auf 3000 Reaktoren mit je 200 l, Kultivierung von *C. reinhardtii* unter Schwefelmangel, günstigen Reaktorkosten und einer Wasserstoffproduktionsrate von 200 ml Wasserstoff je Liter Algensuspension pro Stunde.

VI. Bewertung und Forschungspotential

a) Bewertung

Die Bedeutung der katalytischen Umsatzraten der Wasserstoff produzierenden Enzyme, der Substrate und der entstehenden Nebenprodukte sind u.a. von wesentlicher Bedeutung, wenn Organismen ausgesucht werden, die für Bioreaktoren verwendet werden (Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: Vorteile und Nachteile der Anzucht von Organismen für die H₂-Produktion.

Organismen	Grünalgen	Cyanobakterien	Phototrophe Bakterien
Edukt	H ₂ O: günstig, regenerierbar		organisches Material: kostenintensiver als H ₂ O
Produkte	H ₂ , O ₂ : umweltschonend, keine Begleitstoffen (keine Trennungverfahren notwendig)		organische Säuren, Alkohole, Methan, CO ₂ (Trennungverfahren)
Enzyme ¹²	H ₂ asen sind O ₂ empfindlich	N ₂ asen vor O ₂ geschützt ¹³	N ₂ asen sind O ₂ empfindlich
Katalytische Umsatzrate der Enzyme	hoch	niedrig	niedrig

Die Nachteile sind mit gelb und die Vorteile sind mit grün unterlegt

Von den photobiologischen Wasserstoffproduktionsmechanismen ist wohl die oxygene Photosynthese am besten geeignet für eine umweltschonende und kostengünstige Erzeugung von Wasserstoff. Die an die photosynthetische Wasserspaltung gekoppelte Wasserstoffproduktion stellt ein zyklisches System dar, so dass bei der Nutzung des Produkts (Wasserstoff) als Energieträger das Substrat der Reaktion (Wasser) entsteht. Der große Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass als Ausgangsmaterial günstiges Wasser verwendet wird. Dies ist für die Realisierung technischer Verfahren von Interesse. Zudem ist das Wasser regenerierbar und es entsteht kein CO₂ bei diesem Prozess. Außerdem ist das entstandene Produkt frei von Begleitstoffen, sodass keine kostenaufwendigen Trennungverfahren eingesetzt werden müssen.

Im Gegensatz zu der oxygenen Photosynthese werden bei der anoxygenen Photosynthese verhältnismäßig kostenintensivere Substrate (organisches Material) benötigt. Es entstehen sowohl CO₂ als auch Begleitstoffe, wie organische Säuren, Alkohole, Methan. Somit ist ein Trennungverfahren zur Reinigung des produzierten H₂ notwendig. Die Vorteile könnten hierbei sein, dass nützliche Biomasse, wie Karotenoide, Vitamine etc. gebildet werden, die wirtschaftlich genutzt werden können.

¹² Hydrogenasen sind mit H₂asen und Nitrogenasen sind mit N₂asen abgekürzt.

¹³ In Heterozysten.

Bislang bieten somit die Grünalgen und die Cyanobakterien die besten Voraussetzungen für eine kontinuierliche Massenaufzucht. Allerdings ist immer noch die Effizienz für die Umwandlung von Sonnenlicht in H_2 bei beiden Organismengruppen relativ gering. Die Vorteile der Cyanobakterien gegenüber den Grünalgen bestehen darin, dass erstere Heterozysten besitzen, die ihre enzymatische Umgebung anaerob halten. Jedoch ist das Aufrechterhalten dieses Systems recht energieaufwendig. Im Gegensatz hierzu haben Grünalgen die effizienteren Wasserstoffproduzierenden Enzyme, die jedoch hoch sauerstoffempfindlich sind. Bereits heute kann ein Kubikmeter einer Grünalgenkultur (1.000 l) Wasserstoff mit einem Energiegehalt von 0,745 kWh pro Tag erzeugen.

b) *Forschungspotenzial*

Es besteht ein wesentlicher Bedarf an Grundlagenforschung. Dies beinhaltet zum einen die Suche nach neuen Enzymen aus der Umwelt, die gegenüber Sauerstoff deutlich toleranter sind und höhere Umsatzraten aufweisen als die bislang Bekannten. Hierfür macht es Sinn in Habitaten zu suchen, deren chemische Bedingungen solche Wasserstoff produzierenden Enzyme natürlicherweise hervorbringen würden. Zum anderen ist eine Erweiterung des grundlegenden Verständnisses der ablaufenden Prozesse sowie der Funktionsweise der katalysierenden Enzyme notwendig. Gentechnische Manipulationen werden weiterhin notwendig sein, um Enzyme und Reaktionswege so zu modifizieren, dass sie für die biotechnologische Anwendung (auch im großen Maßstab) optimal eingestellt sind.

Primäre Forschungsvorhaben sollten folgende Ziele beinhalten:

- a) sauerstofftolerante Enzyme
- b) Wasserstoffproduktionsprozesse optimieren
- c) Kosten für die Produktion zu senken

VII. Literaturliste

- Buhrke T, Lenz O, Krauss N & Friedrich B (2005) "Oxygen tolerance of the H₂-sensing [NiFe] Hydrogenase from *Ralstonia eutropha* H16 is based on limited access of oxygen to the active site." *J. Biol. Chem.* **280**: 23791-23796.
- Melis A (2002) "Green alga hydrogen production: progress, challenges and prospects." *Int. J. Hydrogen Energy* **27**: 1217-1228.
- Melis A & Melnicki MR (2006) "Integrated biological hydrogen production". *Int. J. Hydrogen Energy* **31**: 1563-1573.
- Müllner KC (2008) "Optimierung und technische Umsetzung der photobiologischen Wasserstoffherzeugung mit der Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii*." *Ruhr-Universität Bochum*.
- Rupprecht J, Hankamer B, Mussgnug JH, Ananyev G, Dismukes C & Kruse O (2006) "Perspectives and advances of biological H₂ production in microorganisms." *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **72**: 442-449.
- Schäfer L (2003) "*Photobiologische Wasserstoffproduktion in einem Purpurbakterien/Grünalgen-Verbundreaktor: Entwicklung und Bewertung eines Reaktorkonzeptes und mikrobielle Aufbereitung der Grünalgensuspension*" dissertation.de.
- Trudewind CA & Wagner H-J (2008) "Planung einer "großtechnischen" Anlage zur photobiologischen Wasserstoffherzeugung aus Mikroalgen" The International German Hydrogen Energy Congress. Essen.

5 Thermochemische Verfahren

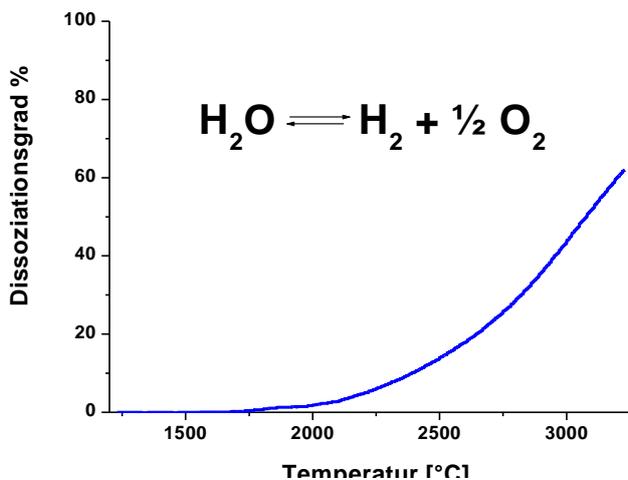


beruhen auf der thermischen Spaltung von Wasser, die im Prinzip ohne weitere Zwischenschritte direkt erfolgen kann. Wie das untenstehende Diagramm zeigt, sind hierzu allerdings sehr hohe Temperaturen nötig und selbst bei 2500°C beträgt der



Dissoziationsgrad erst ca. 14%. Um diese hohen Temperaturen

zu erreichen, muss das Sonnenlicht mit Konzentratoren gebündelt werden. Hierzu gibt es



verschiedene Verfahren, die in Tabelle 5.1 zusammengefasst sind. Für die direkte Spaltung muss der Wasserstoff aus der entstehenden Gasmischung durch geeignete Verfahren, i.d.R. Membrane (z.B. ZrO_2) entfernt werden. Das ehrgeizige Ziel Wasserstoff direkt auf diesem Weg bei Temperaturen oberhalb wird z.B. von der Fa. H2Powersystems verfolgt, die höchst ambitionierte Ziele für die Wasserstoffproduktion von maximal $1 \text{ kg}/100 \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ bei einem Preis von unter 3\$ pro kg anstrebt!

Angesichts der massiven thermischen Materialbelastungen, die dieses Verfahren im intermittierenden (Tag/Nacht) Dauerbetrieb mit sich bringt und der noch vielfach ungelösten Probleme¹ erscheint die propagierte Zahl von mehr als 40'000 installierten Anlagen bis zum Jahr 2021 sehr optimistisch.²

Tabelle 5.1. Solare Konzentratoren.

Typ	Strahlungsleistung [Sonnen] ³	Temperatur [K]	Effizienz
Parabolrinnen	100	800	60%
Turm USA	1000	1000	75%
Parabolspiegel	10000	2200	85%

Steinfeld hat die Bedingungen für den optimalen Exergiegewinn der thermosolaren Wasserstoffherzeugung aus Wasser analysiert und einen idealen Temperaturbereich von 1100-1800°C für Strahlungsleistungen von 1000-13000 Sonnen bestimmt.⁴ Bei einer Konzentration

¹R. F. Service, "Sunlight in Your Tank", Science **326** (2009),1472-1475.

² <http://www.h2powersystems.com/H2PS%20brief%20July%202009.pdf>.

³ 1 Sonne = $1 \text{ kW}/\text{m}^2$

⁴ A. Steinfeld Sol Energy **50** (1993) 19.

auf 5000 Sonneneinheiten und einer Temperatur von ca. 1500°C beträgt die maximale Effizienz für die Wasserstofferzeugung 75% (!), übersteigt also bei weitem die theoretische Obergrenze für die photobiologische und -chemische H₂-Produktion von 30-40%! Natürlich sind die Bedingungen drastisch und stellen massive Anforderungen an die verwendeten Materialien, zugleich ist die Trennung der gleichzeitig entstehenden Gase schwierig.

In alternativen Verfahren will man deshalb die sehr hohen Temperaturen für die direkte Wasserspaltung durch Ausnutzung thermochemischer Zyklen umgehen. Von den mehreren hundert diskutierten Prozessen ist eine kleine Auswahl der viel versprechendsten Zyklen in Tabelle 5.2 gezeigt.⁵

Tabelle 5.2. Vielversprechende thermische Zyklen zur Wasserstofferzeugung.

Zyklus	Temperatur [K]
Zink/Zinkoxid:	
$\text{ZnO} \rightleftharpoons \text{Zn} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	2300
$\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{H}_2$	900
Zink/Zinkoxid/C:	
$\text{ZnO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{CO}$	1200
$\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{H}_2$	900
Nickel-Mangan-Eisenoxid:	
$\text{NiMnFe}_4\text{O}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NiMnFe}_4\text{O}_8 + 2 \text{H}_2$	1073
$\text{NiMnFe}_4\text{O}_8 \rightleftharpoons \text{NiMnFe}_4\text{O}_6 + \text{O}_2$	1273
Schwefel-Iod:	
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1123
$2 \text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2(\text{g})$	573
$\text{I}_2(\text{aq}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	373

(aq): wässrige Lösung, (g): Gasphase

⁵ A. Steinfeld Sol. Energy **78**, (2005), 603

s. auch http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress05/iv_i_1_perret.pdf.



Es gibt weltweit einige verschiedene Pilotprojekte, von denen z.B. das Hydrosol-Projekt des DLR zu nennen ist, das nach früheren Erfolgen für eine 10 kW Anlage momentan auf 100 kW mit Partnern aus Spanien und Griechenland im Almeria in Spanien erweitert wird (Hydrosol 2, s. nebenstehendes Bild).⁶ Unter anderem sind Ni/Zn/Fe-Oxid Systeme im Test, die bereits ab 800°C Wasserstoff produzieren.

Zur besseren Beurteilung des Potentials der thermochemischen Wasserstoffherstellung wird beispielhaft auf den Zink/Zinkoxid basierenden Zyklus (oberster Eintrag in Tabelle 5.2) näher eingegangen. Für diesen Zyklus hat Steinfeld im Jahr 2002 eine Analyse des Wirkungsgrads der solaren Wasserstofferzeugung durchgeführt. Zugleich wurde in dieser Untersuchung die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beurteilt.⁷ Bei einer Temperatur von 2300 K und einer Konzentration des Sonnenlichts auf 5000 Sonnen beträgt der maximale Energieumwandlungswirkungsgrad (*Exergie*) beinahe 30%. Als ein technisches Problem stellt sich allerdings die Abtrennung des entstehenden Sauerstoffs dar. Basierend auf der Analyse für die Exergieeffizienz wurden unter Berücksichtigung der Kosten des Solarreaktors, der weiteren notwendigen Infrastruktur



Solarofen am PSI, Villigen (Schweiz)



Solarchemischer Drehkavität-Reaktor
PSI, Villigen (Schweiz)

sowie der Betriebs- und Wartungskosten, die Gestehungskosten des solar erzeugten Wasserstoff abgeschätzt. Der ermittelte Wert beträgt 0.15\$ pro kWh, dies entspricht 5\$ pro kg Wasserstoff und wäre damit deutlich über dem DOE Limit von 2-3\$. Der momentan großtechnisch aus Erdgas durch Dampfreformierung hergestellte Wasserstoff kostet bei einem aktuellen Preis von ca 1.8 Eurocent pro kWh Erdgas ca. 0.50 Euro für 1kg Wasserstoff (vgl. Kapitel 1).

Hierbei nicht berücksichtigt sind allerdings die CO₂-Abgaben des Dampfreformierungsverfahrens. Bewahrheitet sich diese Vorhersage von Steinfeld, so käme der thermochemisch erzeugte Wasserstoff tatsächlich in die gewünschte Nähe von 3\$ pro kg. Experimentelle Untersuchungen erfolgen am PSI in Villigen⁸ in der Schweiz sowie am Weizmann Institute of Science in Israel, die in jüngster Zeit aber mehr auf den Zink/Zinkoxid/C Zyklus (2. Eintrag in Tabelle 5.2) zur Zinkherstellung fokussieren. Abschließend sei noch kurz erwähnt, dass der in Tabelle 5.2 gezeigte Schwefel-Iod Zyklus auch im Zusammenhang mit der nuklearthermischen Wasserstofferzeugung in Kernreaktoren neuen Typs erforscht wird.

⁶ S. http://www.dlr.de/desktopdefault.aspx/tabid-344/1345_read-12058/ sowie Konstandopoulos et al. Solar Energy **79**, (2005), 409 (<http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.solener.2005.02.026>).

⁷ A. Steinfeld, Int. J. Hydrogen Energy **27**, (2002), 611.

⁸ http://solar.web.psi.ch/data/publications/pdf3/SEV_2005_Wasserstoff_aus_Wasser_und_Sonnenenergie.pdf
(Bildquelle und Beschreibung)

Abschließend lässt sich das Potenzial zur thermochemischen Herstellung von Wasserstoff wie folgt bewerten:

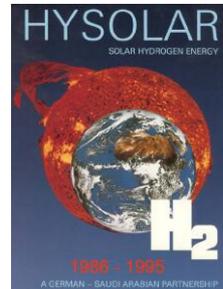
Potenzial vorhanden!

- **extrem hohe Anforderungen an Materialstabilität**
- **thermische und chemische Beständigkeit im Dauerbetrieb ungeklärt (bislang nur Pilotprojekte)**
- **z.T. ungelöste Probleme zur Trennung von Wasserstoff und Sauerstoff**
- **Claims für \$3 pro kg erscheinen sehr optimistisch**
- **maximaler theoretischer Wirkungsgrad 75% bei 1500K und 5000 Sonnen**

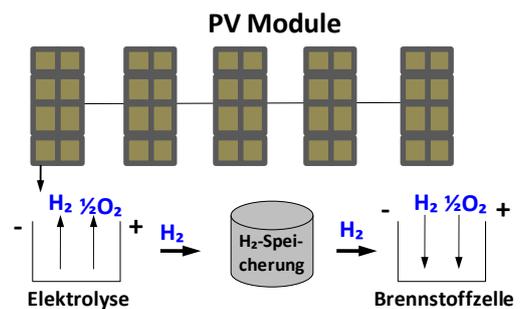
6 PV@Elektrolyse



Die Photovoltaik ist eine bewährte Technologie zur Umwandlung von solarer in elektrische Energie.¹ Typische Lebenserwartungen der kommerziell vertriebenen siliziumbasierenden PV-Module betragen heute über 25 Jahre. So ist es naheliegend, die photovoltaische Stromerzeugung mit der ebenfalls ausgereiften alkalischen Wasserelektrolyse zu kombinieren. Ein bekanntes Beispiel für ein Pilotprojekt ist HYSOLAR (s. nebenstehende Bilder), das in Zusammenarbeit zwischen Deutschland und Saudi Arabien von 1986-1995 aufgebaut und danach im Feldversuch getestet wurde.² In einem zweijährigen Probebetrieb in Saudi Arabien konnten auf einer über ca. 3800 m² großen Fläche mit einer PV-Gesamtleistung von 350 kW wertvolle Erfahrungen über den Einfluß der Umweltbedingungen gesammelt werden.³ In dieser Zeit wurden pro Jahr 18.3 Tonnen komprimierter Wasserstoff produziert.



Das Prinzip des PV@Elektrolyseverfahrens ist nebenstehend dargestellt. Der Gesamtwirkungsgrade η_{ges} setzt sich aus den Beiträgen der Wirkungsgrade zur solaren Stromerzeugung η_{el} und der Elektrolyse $\eta_{\text{Elektrolyseur}}$, für den gilt: $\eta_{\text{ges}} = \eta_{\text{el}} \cdot \eta_{\text{Elektrolyseur}}$. Im Unterschied zu den im nächsten Abschnitt vorgestellten solarthermischen Verfahren wird ein Schritt gespart:



PV@Elektrolyse: Sonnenlicht → Elektrizität → Elektrolyse → H₂

Solarthermie: Sonnenlicht → Dampf → Elektrizität → Elektrolyse → H₂

Auch für letzteres Verfahren gilt für den Gesamtwirkungsgrad $\eta_{\text{ges}} = \eta_{\text{el}} \cdot \eta_{\text{Elektrolyseur}}$. Allerdings muss für einen direkten Vergleich der beiden Methoden zur Wasserstoffherzeugung berücksichtigt werden, dass die Wirkungsgrade $\eta_{\text{Elektrolyseur}}$ der beiden Verfahren nicht identisch

¹ Eine Liste von Großanlagen zur photovoltaischen Stromerzeugung findet sich unter http://www.buch-der-synergie.de/c_neu_html/c_04_17_sonne_pv_grossanlagen_1.htm.

²Neben der alkalischen Elektrolyse wurden auch andere Verfahren getestet und eingesetzt. Die Finanzierung von insgesamt ca. 42 Mio. Euro erfolgte zu gleichen Teilen aus Deutschland (BMBF, Land Baden-Württemberg je 25%) und Saudi Arabien (King Abdulaziz City for Science and Technology, 50%). Für Details siehe: http://www.dlr.de/fk/Portaldata/40/Resources/dokumente/publikationen/Hysolar_Brinner_2002.pdf und http://www.now-gmbh.de/uploads/media/13_Brinner_DLR_HYSOLAR_-_Was_haben_wir_gelernt.pdf sowie H. Abaoud Int. J. Hydrogen Energy **23**, (1998), 445.

³Unter dem Einfluß des salzhaltigen Meeresklimas und der hohen Sonnenbestrahlung kam es in einer analogen 2 kW Versuchsanlage trotz hermetischer Versiegelung der Module durch interne Oxidation zu einer Herabsetzung des Wirkungsgrads η_{el} des PV-Moduls um 20%!

sind. Photovoltaikmodule liefern im Unterschied zu Dampfturbinen direkt den zur Elektrolyse notwendigen Gleichstrom. Folglich muss für das solarthermische Verfahren noch die Umwandlung in Gleichstrom berücksichtigt werden, was einen klaren Vorteil des PV@Elektrolyse-Weges darstellt.

Zur Beurteilung des Potentials des PV@Elektrolyseverfahrens für die Wasserstoffherzeugung wird im Folgenden zunächst sehr kurz auf den Wirkungsgrad η_{el} sowie Vor- und Nachteile verschiedener kommerziell verfügbarer Photovoltaikmodule eingegangen. Anschließend werden die gängigen Elektrolyseverfahren kurz vorgestellt und darauf basierend eine Gesamteinschätzung dieser Methode im Vergleich zum verwandten PEC-Verfahren gemacht.

I. PV-Module

Die Wirkungsgrade η_{el} kommerziell verfügbarer Module für die Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie kommerziell verfügbarer Module sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Im Jahr 2008 trugen Photovoltaikmodule in Deutschland nur ca. 0.6% zur deutschen Stromerzeugung bei, für Windkraft hingegen waren es ca. 6%.⁴ Die aktuellen Gestehungskosten pro kWh Solarstrom betragen für die Photovoltaik **ca. 0.30 €**

Tabelle 6.1. Effizienz aktueller Solarzellen und -module.⁵

PV-Technologie	Effizienz der Zelle η_{el} (%)		Prognostizierte Produktionskosten im Jahr 2011 €/Watt*
	Laborexemplar	Modul	
<i>kristallines Silizium</i>			
monokristallines Silizium, c-Si	25	13-18	1.19
multikristallines Silizium, mc-Si	20	12-14	
<i>Dünnschichtsolarzellen</i>			
amorphes Silizium, a-Si	10	≈5	0.85
CuInSe ₂	18	11	1.04
DSSC	10-11	7	
CdTe	16	10	0.66
<i>Tandemsolarzellen</i>			
III/V Multijunction (236x Konzentration)	39	27 (Submodul)	
amorphes Silizium (a-Si) Multijunction	12	≈6-10	

⁴<http://bmwi.de/BMWi/Redaktion/Binaer/Energiedaten/energietraeger10-stromerzeugungskapazitaeten-bruttostromerzeugung,property=blob,bereich=bmwi,sprache=de,rwb=true.xls>

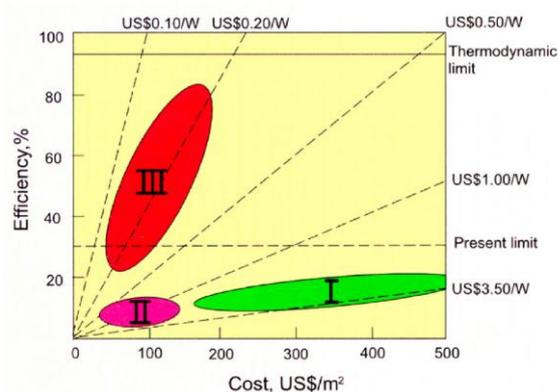
⁵Quelle: G.J. Conibeer et al. Int. J. Hydrogen Energy **32**, (2007), 2703.

*Quelle: Amerikanisches National Renewable Energy Laboratory (NREL).

Momentan dominieren siliziumbasierende Photovoltaikzellen, deren Wirkungsgrade abhängig vom Typ von ca. 5% für amorphes Silizium in Dünnschichttechnologie bis 18% für ein-kristallines Silizium reichen. Für Module auf mit den oben erwähnten kostengünstigen Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs vgl. Kapitel 3) wurde ein Wirkungsgrad von 11% für Labor-exemplare und max. 7% für kommerzielle Module berichtet. Interessant sind auch Dünnschichtmodule mit CdTe-Halbleitern, für die ein Preis von 0.66 Euro pro W im Jahr 2011 prognostiziert wurde, die aber in Modulen leider auch nur 10% erreichen. Multijunction-zellen (Tandem, Tripel) sind mit 27% Spitzenreiter im Wirkungsgrad für Submodule. Leider sind die notwendigen Herstellungskosten der PV-Zellen in der MOVPE-Technologie⁶ sehr hoch und werden es vermutlich auch in absehbarer Zeit bleiben.

In den bislang untersuchten PV@Elektrolyse-Systemen wurden aufgrund der höheren Wirkungsgrade meist PV-Module auf Basis von kristallinem Siliziumbasis eingesetzt. Folglich ist davon auszugehen, dass auch zukünftig dem Wirkungsgrad der Vorzug vor den Kosten der PV-Module gegeben wird,⁷ wobei bei gleicher Leistung der notwendige größere Flächenbedarf ein entscheidender Faktor ist. Insgesamt bedarf es aber nach der Auffassung des amerikanischen Departments of Energy (DOE) noch eines gewaltigen Entwicklungssprungs. Neuere Entwicklungen der Nanotechnologie, wie z.B. der DSSC aber auch die Anpassung der Bandlücken der photovoltaischen Materialien durch Ausnutzung von Quantisierungseffekten sowie höherer Quantenausbeuten durch bessere Ladungstrennung in interpenetrierenden Netzwerken seien an dieser Stelle genannt.

Nach Meinung des DOE kann es erst bei einer massiven Kostenreduktion der Module auf (weniger als) \$0.20 pro W die Kombination aus PV/Elektrolyse für die solare Wasserstoff-erzeugung relevant werden.⁸ In der nebenstehend gezeigten Abbildung des DOE liegen diese idealen Systeme im Bereich III. Auch das DOE weist daraufhin, dass der Wirkungsgrad η_{el} hierbei möglichst hoch sein muss, da sonst neben dem größeren Flächenbedarf auch noch höhere Kosten, z.B. für die Anschlüsse der Module, anfallen. Zusätzliche Optimierungen des Gesamtwirkungsgrades η_{ges} lassen sich auch natürlich auch durch Verbesserung der Effizienz für die Wasserelektrolyse erreichen, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird.



⁶ Metal Organic Vapour Epitaxy (Metallorganische Gasphasenepitaxie).

⁷ s. z.B. N.A. Kelly et al. Int. J. Hydrogen Energy 33, (2008), 2747; Int. J. Hydrogen Energy (2009), doi:10.1016/j.ijhydene.2009.11.074; G.J. Conibeer et al. Int. J. Hydrogen Energy 32, (2007), 2703; J.E. Mason et al. Int. J. Hydrogen Energy 32, (2007), 2743;

⁸ „Basic research needs for the hydrogen economy“ (DOE (2003)). <http://www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf>.

Zum Vergleich ist abschließend in Tabelle 6.2 das von der EU bis 2030 erwartete (optimistische) Szenario für die Entwicklung der PV-Technologie und der solaren Stromgestehungskosten zusammengefasst.⁹

Tabelle 6.1. Solare Stromgestehungskosten.

Jahr →	1980	2006	2015	2030	langfristiges Potenzial
Durchschnittlicher Systempreis ohne Steuern (2006 €/Wp)	>30	5	2.5	1	0.5
Durchschnittliche Solarstromproduktionskosten in Südeuropa (2006 €/kWh)	>2	0.30	0.15	0.06	0.03
Durchschnittlicher Wirkungsgrad von Standard-Solarmodulen	bis zu 8%	bis zu 15%	bis zu 20%	bis zu 25%	bis zu
Durchschnittlicher Wirkungsgrad von Konzentration-Modulen	ca. 10%	bis zu 25%	bis zu 25%	bis zu 40%	bis zu 60%
Durchschnittliche energetische Amortisation in Jahren (Südeuropa)	>10	2	1	0.5	0.25

Folgende Ziele müssen nach Auffassung des DOE bis zur Einführung des PV@Elektrolyseverfahrens erreicht werden:

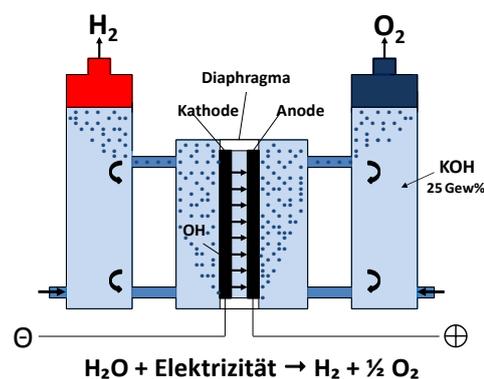
Kostenreduktion: < 0.20 \$/W

Wirkungsgrad η_{el} : > 20%

⁹http://technologies.ew.eea.europa.eu/technologies/resourc_mngt/energy_save_renewbls/photovoltaics/visi_on-report-final.pdf. Zu aktuellen Entwicklungen s. auch: http://www.photonconsulting.com/files/true_cost_exec_sum.pdf.

II. Wasserelektrolyse (Elektrolyseur)

In diesem Abschnitt wird kurz auf die Technik von Elektrolyseuren eingegangen. Insbesondere spielt (i) die rechts gezeigte alkalische Wasserelektrolyse (AWEL) in einer 25% KOH-Lösung und mit größeren Abstrichen (ii) die PEM-Technologie (Proton-Exchange-Membran) eine Rolle, die beide bei 70-90 °C erfolgen. Es gibt noch weitere Elektrolyseverfahren, die bei wesentlich höheren Temperaturen oberhalb von 650°C ablaufen, z.B. in den Solid Oxide Hochtemperaturelektrolyseuren, hier aber nicht weiter diskutiert werden. Das gemeinsame Grundprinzip der Elektrolyse beruht auf der Oxidation gemäß $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+$ an der Anode und der Reduktion entsprechend $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ an der Kathode. Im thermodynamischen Limit muss hierzu eine Spannung von mindestens 1.23V aufgebracht werden, allerdings sind aufgrund von kinetischen Barrieren der Elektrodenprozesse sogenannte Überspannungen notwendig. Der Wirkungsgrad eines Elektrolyseurs lässt sich direkt anhand der notwendigen Überspannung ermitteln (s. Textkasten).



Alkalischer Wasserelektrolyseur (Fa. Lurgi)

Überspannung und Wirkungsgrad, $\eta_{\text{Elektrolyseur}}$

Bei einer notwendigen Elektrolysespannung von $U = 1.9 \text{ V}$ beträgt die Überspannung: $1.9 - 1.23 = 0.67 \text{ V}$

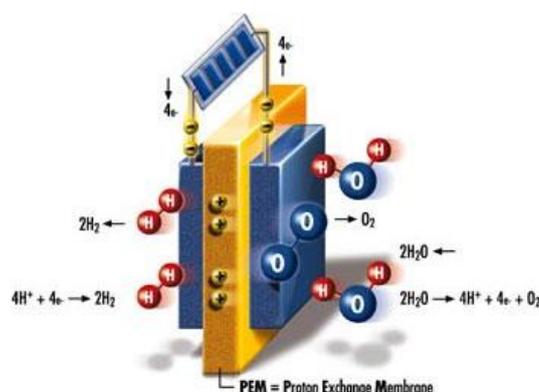
Für den Wirkungsgrad gilt: $\eta_{\text{Elektrolyseur}} = 1.23 \text{ V} / U$

Für diesen Fall: $\eta_{\text{Elektrolyseur}} = 1.23 / 1.9 = 0.65$

Für die großtechnische solare Wasserstoffproduktion ist die Überspannung somit von entscheidender Bedeutung, hierbei stammt der weitaus größere Beitrag zur Überspannung von der anodischen Sauerstoffbildung. Ein Wert von

0.67 V für die Überspannung und somit einem Wirkungsgrad $\eta_{\text{Elektrolyseur}}$ von nur 65% ist typisch für kommerzielle alkalische Wasserelektrolyseure.

Durch höhere Temperaturen und den Einsatz verbesserter Elektroden lassen sich niedrigere Überspannungen realisieren. Die in Kapitel 2 vorgestellte Entwicklung neuer Nickel- (H_2) und insbesondere Cobalt-basierender (O_2) Redoxkatalysatoren könnte somit auf Dauer entscheidend zur Steigerung der Wirkungsgrade beitragen. Zugleich würden sich durch den erhofften Verzicht auf Edelmetallkatalysatoren (Pt,Ru) in der PEM-Technologie (nebenstehendes Bild¹⁰) evtl. massive Kosteneinsparungen verwirklichen lassen.¹¹ Dies könnte auch ein entscheidender Durchbruch für die Wasserstoff-betriebene Antriebstechnik



¹⁰ Bildquelle: http://www.h-tec.com/html/web/education/technologie_elektrolyseur.asp?id=312

in Fahrzeugen sein, in denen PEM-Brennstoffzellen zum Einsatz kommen sollen. Hierzu bedarf es aber auch noch einer Weiter- bzw. Neuentwicklung günstiger Protonen-Austausch-Membranen (engl. PEM), um die teuren fluorierten NAFION-Polymermembrane ersetzen zu können. Der große Vorteil der PEM-Elektrolyseurtechnik erschließt sich sofort aus dem typischen Wirkungsgrad $\eta_{\text{Elektrolyseur}}$, der knapp über 90% liegt. Die Vor- und Nachteile beider Elektrolyseurverfahren sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2. Eigenschaften des PEM und AWEL-Elektrolyseurs.

Elektro-lyseur	Wirkungs-grad in %	H ₂ -Druck	Wasser	Standzeit	besondere Kostenfaktoren
AWEL	65-77%	1-30 bar	destilliert	25 Jahre	
PEM	91%	1-30 bar	destilliert (> als in AWEL Verfahren)	?	Edelmetalle Membran

Aus Tabelle 6.2 wird schnell ersichtlich, dass der entscheidende Vorteil des PEM-Elektrolyseurs der Wirkungsgrad ist, der über 18-40% des Werts für den AWEL liegt. Für den letzteren spricht allerdings die ausgereifte und erprobte Technologie, die für den wartungsfreien Einsatz in einem PV@Elektrolyseur zur Wasserstoffproduktion unabdingbar ist. Über entsprechende langjährige Erfahrungen verfügt man bislang für die PEM-Technologie in großtechnischen Anwendungen noch nicht. In der nachfolgenden Abschätzung des Gesamtwirkungsgrades wird dieser Punkt noch einmal beleuchtet.

III. Gesamtwirkungsgrad des PV@Elektrolyse-Verfahrens

Die Beurteilung des Verfahrens wird hier exemplarisch anhand von drei Studien diskutiert. Dies ist zum einen das zuvor erwähnte HYSOLAR-Projekt und zum anderen aktuelle Untersuchungen zur PV/Elektrolyseur-Kopplung aus der Wasserstofftechnologieforschung von General Motors. In den letztgenannten Untersuchungen wurden insbesondere Prozessparameter optimiert und auch Modelle zur Vorhersage des Gesamtwirkungsgrades für PEM- und AWEL-Verfahren aufgestellt und experimentell validiert.¹²

Für die Abschätzung des Potenzials des PV/Elektrolyseverfahrens sind insbesondere die Ergebnisse des HYSOLAR-Projekts lehrreich. Von der bereitgestellten elektrischen Leistung der PV-Module von 350 kW mussten ca. 8% zur Kühlung des AWEL, zur Wasseraufbereitung, Wasserstoffkomprimierung usw. aufgewendet werden, so dass 92% zur H₂-Erzeugung zur Verfügung standen. Durch den Einsatz verbesserter Elektroden für die alkalischen Elektrolyse

¹¹ Ein aktuelles Beispiel für die Reduktion der Überspannung durch einen Cobaltkatalysator für die H₂-Erzeugung in der PEM-Technologie findet man bei Wang et al. J. Am. Chem. Soc. (2010).
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja909537g>.

¹²N.A. Kelly et al. Int. J. Hydrogen Energy **33**, (2008), 2747; Int. J. Hydrogen Energy (2009), doi:10.1016/j.ijhydene.2009.11.074; s. auch G.J. Conibeer et al. Int. J. Hydrogen Energy **32**, (2007), 2703.

gelang es den Wirkungsgrad $\eta_{\text{Elektrolyseur}}$ des AWEL um 18% zu erhöhen, der aber unter den dynamischen (intermittierenden) Betriebsbedingungen dennoch nur 59% betrug. Der Gesamtwirkungsgrad der Anlage betrug für die eingesetzten PV-Module, die selbst mit Konzentratorlinsen nur einen elektrischen Wirkungsgrad η_{el} von nur 11 % erreichten.

In der Untersuchung von General Motors wurden verschiedene kommerzielle PV-Module mit c-Si Solarzellen getestet, die einen Wirkungsgrad η_{el} von 10-15% hatten. In Kombination mit einem PEM-Elektrolyseur, der einen Wirkungsgrad $\eta_{\text{Elektrolyseur}}$ von 79% aufwies, wurden durch die Optimierung der Prozessparameter Gesamtwirkungsgrade von 8-13% erreicht. In



PV@Elektrolyse (General Motors)

einer analogen Studie wurden PV-Module mit etwas höherem Wirkungsgrad ($\eta_{\text{el}} = 0.19$) in Kopplung mit einem AWEL untersucht, der in Abhängigkeit von der Versorgungsspannung Wirkungsgrade von 62 bis maximal

76% für die Wasserstofferzeugung bei ca. 40 bar Druck hatte (Bild nebenstehend). Ziel dieser Untersuchungen war es hierbei, die PV-Module direkt an den AWEL (ohne Transformator (DC/DC)) zu koppeln. Durch Optimierungen der von den PV-Modulen für den AWEL gelieferten Versorgungsspannung gelang es, einen über mehrere Monate zeitgemittelten Gesamtwirkungsgrad von 8.5% zu erreichen. Die gemittelten Wirkungsgrade für das PV-Modul und den Elektrolyseur betragen in diesem Zeitraum $\eta_{\text{el}} = 0.14$ und $\eta_{\text{Elektrolyseur}} = 0.62$.

Aus dieser ingenieurtechnischen Studie von General Motors wird klar, dass selbst mit aktuellen PV-Modulen und neuester Elektrolysetechnik nur maximal 13% als Gesamtwirkungsgrad erreicht werden kann. Es scheint daher klar, dass PV-Module mit einem Wirkungsgrad $\eta_{\text{el}} \gg 20\%$ sowie Elektrolyseure mit größerer Effizienz zum Einsatz kommen müssen. Die Mindestanforderungen für die kommerzielle Einführung des PV@Elektrolyse-Verfahrens zur solaren H_2 -Erzeugung sind unten zusammengefasst.

▶ PV-Modul: $\eta_{\text{el}} \gg 0.20$

▶ Elektrolyseur: $\eta_{\text{Elektrolyseur}} \gg 0.7$

▶ Preis: < 0.20 \$/Watt

7 Solarthermische Elektrizität@Elektrolyse



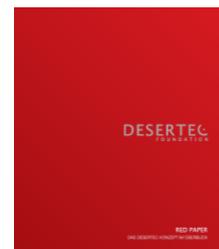
Dieses Verfahren wird hier nur sehr kurz diskutiert, da das eigentliche Ziel der hier kurz vorgestellten, bereits realisierten oder geplanten Projekte die Stromerzeugung ist. Die Energiespeicherung dieser Anlagen erfolgt i.d.R. für

eine Tagesproduktion in einem Salzwärmespeicher und nicht in Wasserstoff als Energieträger. Gleichwohl erscheint der Vergleich mit den anderen hier diskutierten Verfahren nicht nur interessant sondern auch notwendig und relevant, um deren Potenzial besser abschätzen zu können. Das Verfahren wurde bereits in Kapitel 6 kurz erwähnt und beruht auf der solarthermischen Dampferzeugung. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen, im Andasol Projekt in Almeria (Spanien, s. nebenstehende Bilder) wird hierbei zuerst Öl in Parabolrinnen erhitzt und in einem Wärmetauscher zur Dampferzeugung verwendet.¹ Mit diesem wird dann in einer konventionellen Dampfturbine Strom erzeugt.



Sonnenlicht → Dampf → Elektrizität → Elektrolyse → H₂

Besonderer Hintergrund ist hierbei, dass diese Art der Stromerzeugung in dem vor kurzem vorgestellten Desertec Projekt zum Einsatz kommen soll.² Die Anlagen sollen hierbei in Wüstenregionen entlang des Mittelmeers aufgestellt werden. Die Elektrizität soll dann mittels verlustarmer HGÜ-Technik nach Europa geleitet werden. Für die Stromgestehungskosten gehen die Initiatoren zu Beginn von 10 -20 Cent pro kWh inkl. Stromtransport aus und prognostizieren ein Absinken des Preises auf nur 5-6 Cent ab dem Jahr 2020. Zum Vergleich seien aktuelle Gestehungskosten von ca 3 Cent für Strom aus Braun- und 3.5 Cent aus Steinkohle erwähnt. Berücksichtigt man einen Preis von 6 Cent für den Solarthermiestrom und einen typischen Wert von 4.5 kWh / Nm³ H₂ (1 bar) für die Wasserstoffherzeugung der alkalischen Elektrolyse (AWEL), so wären die reinen Stromkosten für 1 kg H₂ (gasförmig) ca. 3 Euro.³ Dieser Preis läge im Rahmen des von der amerikanischen DOE geforderten Bereichs von 2-3 \$/kg.⁴ Mit einem Wert von 10-20 Cent pro kWh wäre dieser Preis natürlich um einen Faktor von 2-3 höher und läge dann bei bei 6-9 Euro für 1 kg H₂. Zum Vergleich seien hier noch einmal die aktuellen Gestehungskosten von Wasserstoff aus dampfreformiertem Erdgas genannt, die bei einem momentanen Preis⁵ für die Industrie von 1.79 Eurocent pro kWh Erdgas ca. 0.50 Euro betragen. Hierbei unberücksichtigt bleiben Abgaben für CO₂.



¹ Bildquelle <http://www.solarmillennium.de/upload/Download/Technologie/Andasol1-3deutsch.pdf>.

Dieses Anlagen sind schon in Spanien installiert und besitzen eine Leistung von 50 MW pro Anlage und werden momentan erweitert.

² <http://www.desertec.org/de/>.

³ Dabei unberücksichtigt bleiben weitere Energieverluste wie z.B. die Wandlung von Wechsel- in Gleichstrom.

⁴ Unter der Annahme: Dollarp reis = Europreis.

⁵ Stand 11/2009: <http://www.bafa.de/bafa/de/energie/erdgas/energieinfo/2009/november.html>.

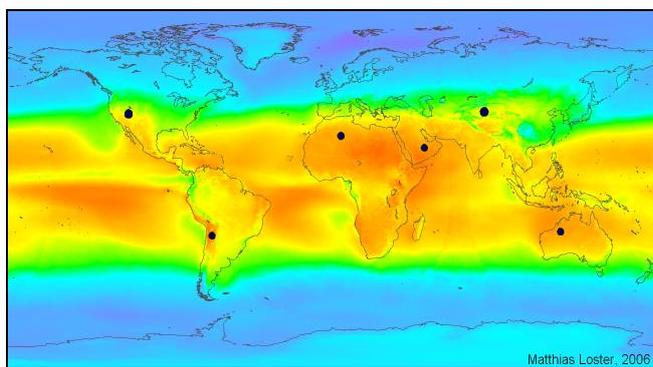
8 Potenziale der solaren Wasserstofferzeugung

Die hier vorgestellten Verfahren zur solaren Wasserstofferzeugung befinden sich in frühen *und* zugleich sehr verschiedenen Entwicklungsstadien. Sie sind entweder noch in der Erforschung im Labor, Erprobung im Pilotprojekt oder haben bereits mehrjährige Feldversuche hinter sich. Die sehr unterschiedlichen Forschungs- und Entwicklungsbedarfe machen eine *vergleichende* Beurteilung der Potenziale der Verfahren schwer, wenn nicht sogar unmöglich. Für deren Abschätzung werden üblicherweise die aktuellen Referenzkosten des besten Verfahrens und die zukünftigen Kosten herangezogen.

I. Photobiologische und Photoelektrochemische Systeme

Insbesondere für die photobiologischen und -elektrochemischen Verfahren zur solaren Wasserstofferzeugung, die noch einen sehr hohen inherenten Bedarf an Grundlagenforschung besitzen, ist diese Kostenabschätzung nicht leistbar. So macht auch das DOE für diese beiden Verfahren im Unterschied zur H₂-Erzeugung mittels thermochemischen Zyklen keine quantitativen Vorgaben bzgl. der H₂-Gestehungskosten, setzt aber konkrete Forschungsziele an.¹ Hierbei muss vor allem auch berücksichtigt werden, dass Entdeckungen im naturwissenschaftlichen Bereich zu nicht-linearen Entwicklungssprüngen führen können, die sich nicht vorhersagen lassen.² Für diese beiden Verfahren lassen sich aufgrund ihrer maximalen theoretischen Wirkungsgrade gleichwohl im gewissen Rahmen Aussagen für ihre Potenziale zur Wasserstoffproduktion treffen, bzw. die Obergrenzen für die gerade noch akzeptablen Gestehungskosten abschätzen. Dies lässt sich leicht anhand folgenden Beispiels für die photoelektrochemische H₂-Erzeugung verdeutlichen.

Systeme mit nur einem Photosensibilisator im sichtbaren Bereich (S2-System, s. Kapitel 2) besitzen einen maximalen theoretischen Wirkungsgrad von ca. 30% für die solare Wasser-



stofferzeugung. Die weltweite Verteilung der Strahlungsintensität der Sonne lässt sich nebenstehendem Bild entnehmen. Für sehr sonnenreiche Regionen beträgt die eingestrahelte Sonnenenergie über 2500 kWh pro m² und Jahr, in Mitteleuropa sind es hingegen nur 1000 kWh/m²•a.³ Nimmt man den ersten Wert und berücksichtigt den

¹ <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/production.pdf>.

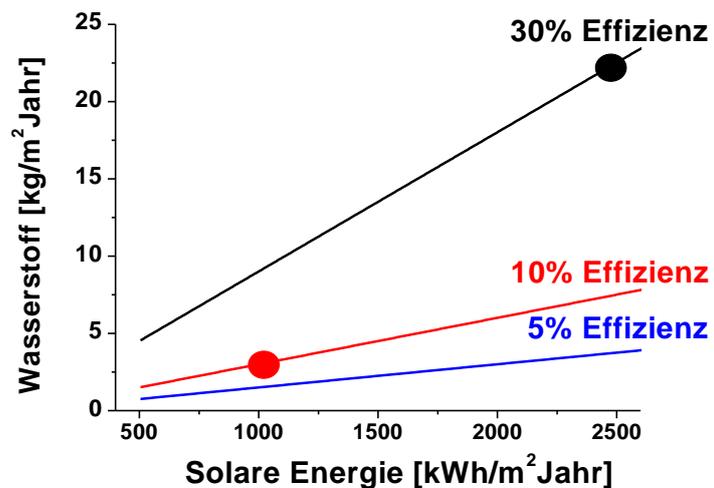
² Die Entdeckung neuer supraleitender Materialien im Jahr 1986 sei als Beispiel genannt.

³ 2500 kWh/m²•a entsprechen 1000 W/m². Mit der üblicherweise angenommenen Bestrahlungsdauer der Sonne von 6.5 Stunden pro Tag ergibt sich somit für das tägliche Mittel ca. 271 W/m² (1000*(6.5h/24h)). Die gezeigte Abbildung gibt die jährliche globale Verteilung letzterer Werte wider.

maximalen theoretischen Wirkungsgrad von 30%, so lassen sich maximal 750 kWh der solaren Energie zur Wasserstofferzeugung nutzen. Interessant ist hierbei der Vergleich mit Silizium-basierenden PV-Zellen, die aufgrund des Shockley-Queisser Limits einen ähnlich hohen theoretischen Wirkungsgrad von knapp über 30% besitzen. Zum Vergleich liegt dieser für Grünalgen bei 13% für die solare Wasserstoffproduktion.

Für ein photoelektrochemisches System mit nur einer Bandlücke lassen sich somit unter Berücksichtigung der Energiedichte von 33.3 kWh/kg für Wasserstoff im physikalischen Limit maximal 22.5 (750/33.3) kg Wasserstoff pro Jahr und m² produzieren (s. nebenstehendes Bild).⁴ Für den sehr viel realistischeren Wirkungsgrad von **10%** der PEC sind dies nur **7.5 kg H₂** oder entsprechend **22.50 Euro**,

wenn man den mehrfach genannten Preis von 3 Euro (Dollar) zugrunde legt. In Mitteleuropa (1000 kWh/m²·a) wären dies sogar 7.50 Euro (2.5 kg). Bei einer Rendite von 10% entspräche dies vertretbaren Investitionskosten von 225 € in der Region mit starker Sonneneinstrahlung und nur 75 Euro für Mitteleuropa. Aus dieser



Betrachtungsweise wird schnell ersichtlich, dass Wirkungsgrade von mindestens 10% notwendig sind, um die notwendigen Investitionen zu rechtfertigen. Hieraus ergibt sich ebenfalls, dass die Kosten für die eingesetzte Technologie nur sehr gering sein dürfen und z.B. Edelmetalle in den Verfahren nicht eingesetzt werden sollten.

II. PV@Elektrolyse

Diese Zahlen lassen sich besser einschätzen, wenn man die Effizienz und Preise von Photovoltaikmodulen in Betracht zieht. Eine jährliche Einstrahlung von 2500 kWh/m²·a entspricht einer Intensität von 1000 W/m²; bei der angestrebten Effizienz der PV-Module von 20% sind dies 200 W/m². PV-Module mit c-Silizium, für die in dieser Überschlagsrechnung ein etwas zu hoher Wirkungsgrad von 20% angenommen werden soll, kosten aktuell z.Zt. zwischen 1.50 und 2 \$/W.⁵ Mit einem Preis von \$1.50/W müssen also im besten Fall bereits \$150 in die PV-Module investiert werden. Hinzukommen allerdings noch die Investitionskosten für einen alkalischen Elektrolyseur, die ca. \$35 für einen Elektrolyseur betragen (900 €/kg·Tag).⁶ Für

⁴ Diese Auswertung erfolgt einem Vorschlag von J.R. Bolton aus dem Jahr 1996. (Studie der International Energy Agency mit dem Titel. „Solar Photoproduction of Hydrogen“, verfügbar unter: http://www.ieahia.org/pdfs/solar_photoproduction.pdf)

⁵ http://www.photonconsulting.com/files/true_cost_exec_sum.pdf.

⁶ s. <http://nucleaire-saclay.cea.fr/publis20072008/MANSILLA%20AVRIL%20RIVERA%20TINOCO.pdf>.

diese Kombination aus c-Si-PV-Modulen mit einem AWEL-Elektrolyseur wurde unter realen Bedingungen ein Gesamtwirkungsgrad von knapp unter 10% ermittelt (s. Kap. 6), so dass der bereits oben erwähnte Wert von 225 \$(€)/m² für eine Investition vertretbar wäre. Bereits für die Kombination aus Elektrolyseur (\$30) und PV-Modulen (\$150) beträgt die Investitionssumme bereits \$185/m², ohne Grundstückskosten oder notwendiges weiteres Equipment zu berücksichtigen. Dieses Rechenbeispiel erklärt das von der DOE verlangte Ziel von 0.2 \$/W für PV-Module, womit die Investitionssumme nur knapp über \$50/m² betragen würde.

PEC & Photobiologie: Potenzial vorhanden!

- hoher Bedarf an Grundlagenforschung
- Zeithorizont bis zur Einführung: nach 2030

PV@Elektrolyse: Potenzial vorhanden

- Bedarf an Grundlagenforschung
- Kostenreduktion der Elektrolyseure und PV-Module notwendig
- Zeithorizont bis zur Einführung: nach 2020
- Wasserstoffherzeugung für Energiespeicherung

III. Thermochemische Wasserstoffherzeugung

Für die thermochemische Wasserstoffherzeugung wurden bereits optimistische Kostenabschätzungen mit Gestehungskosten von nur \$3 für ein kg H₂ vorgestellt. Ob sich diese Zahlen angesichts der hohen Materialanforderungen in der Praxis bewahrheiten, müssen die weltweiten Pilotprojekte allerdings erst noch belegen. Die parallele Erforschung zur Nutzung nuklearer thermochemischer Verfahren ist ein Vorteil, da gleiche Fragestellungen bzgl. der Materialbeständigkeit bearbeitet werden. Zusätzlich zu den bislang bekannten Systemen werden aktuell in der Grundlagenforschung neue Ansätze für kombinierte thermo- und photochemische Katalysezyklen untersucht, die auf lange Sicht (nach 2030) interessant sein könnten. Neue Entdeckungen in diesem Forschungsbereich könnten aber evtl. zu Entwicklungssprüngen führen.

Thermochemische Wasserstoffherzeugung: Potenzial vorhanden!

- materialwissenschaftliche Forschung notwendig
- hoher ingenieurtechnischer Bedarf
- Zeithorizont bis zur Einführung: nach 2020-5

IV. Solarthermische Elektrizität@Elektrolyse

Neben der photovoltaischen Stromerzeugung ist die solarthermische Stromerzeugung sicher die am ausgereifteste Technologie. Zwar gibt es bereits langjährige Erfahrungen in größeren Projekten, dennoch muss sich zeigen, ob und wie gut die Anlagen (Materialien) harten Umweltbedingungen, z.B. dem täglichen Rhythmus des Temperaturwechsels (Tag/Nacht) dauerhaft und ohne großen Wartungsaufwand widerstehen können. Das Desertec-Projekt vermag die Antwort auf diese Frage ja vielleicht (bald) geben können. Bis zur kostenintensiven Installation der notwendigen HGÜ-Leitungen, könnte in der Initialphase die Wasserstoffherzeugung in Elektrolyseuren evtl. als Interimslösung zur Brennstoffherzeugung dienen. Zur Unterstützung der geplanten thermischen Salzspeicher des Desertec-Projekts, die nur für Speicherung einer „solaren Tagesernte“ ausgelegt sind, könnten die Elektrolyseure für die längerfristige Energiespeicherung eingesetzt werden.

- **Solarthermische Wasserstoffherzeugung: Potenzial vorhanden**
 - ingenieurtechnischer Bedarf
 - muss sich unter harten Umweltbedingungen bewähren evtl. neue Materialien notwendig
 - Zeithorizont nach 2015
 - Wasserstoffherzeugung als Interimslösung auf Dauer für zusätzliche längere Energiespeicherung

V. Résumé - Sauerstoffproduktion O₂ als Chance

Alle hier vorgestellten Verfahren besitzen das Potential zur solaren Wasserstoffproduktion. Ob und welches sich aber durchsetzen wird, kann auf Basis der aktuellen Datenlage nicht entschieden werden.⁷ Ein wesentlicher Aspekt der solaren Wasserspaltung, $\text{Energie} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ verdient ganz besondere Erwähnung. In keinem der beschriebenen Szenarien zur solaren Wasserstoffproduktion (DOE, EU, ..) wird unseres besten Wissens auf die Verwertung von Sauerstoff eingegangen. Die Bildung von einem $\frac{1}{2}$ Äquivalent O₂ bietet aber evtl. eine große Chance das Potenzial der solaren Wasserstoffherzeugung entscheidend zu verbessern. Eine kurze Abschätzung mag diese Bewertung verdeutlichen: Für die jährliche Versorgung von 1 Millionen Kraftfahrzeugen mit einer Wasserstoffbrennstoffzelle schätzen Mason et al.⁸ einen Bedarf von 217 Millionen kg/Jahr Wasserstoff ab. Nach breiterer Einführung der Technologie würde sich bei solarer Herstellung durch Wasserspaltung für 100 Millionen Fahrzeuge bereits ein Bedarf von 21 Millionen Tonnen Wasserstoff ergeben. Hierbei würden pro Jahr beinahe 170 (21·8) Millionen Tonnen *reiner* Sauerstoff als Beiprodukt erhalten werden! Dieser Wert entspricht ungefähr dem momentanen jährlichen Weltverbrauch von 160 Millionen Sauerstoff, der vorwiegend in der Stahlindustrie Verwendung findet. Findet eine weitere Ausdehnung der Wasserstofftechnologie statt, so erscheint die Produktion von über 500 Millionen Sauerstoff möglich.

Bislang gibt es für diese riesige Menge an reinem Sauerstoff *keinen* Bedarf. Allerdings würde sich u.E. eine Chance zur Verwendung dieser Ressource in der CO₂-neutralen Verstromung in Kohlekraftwerken auf Basis der CCS-Technologie bieten. Im bislang favorisierten Oxyfuel-Verfahren wird die Kohle nicht mit Luft sondern mit einem CO₂/O₂ Gemisch verbrannt, was eine vorgängige Luftzerlegung bedingt. Letztere senkt den Wirkungsgrad zur Elektrizitätserzeugung des Kraftwerks um ca. 5%. Genau an dieser Stelle könnte sich ein Markt für den solar erzeugten Sauerstoff entwickeln, da man auf die Luftzerlegung verzichten könnte.

⁷ vgl. hierzu auch Wilhem et al. Bulletin of Science Technology Society 26, (2006) 278. In ihrer Veröffentlichung mit dem Titel „A Technical and Economic Review of Solar Hydrogen Production Technologies“, halten die Autoren das thermochemische Verfahren auf Basis des Schwefel-Jod-Zyklus für die geeignetste Methode zur solaren Wasserstoffherzeugung.

⁸ J.E. Mason et al. Int. J. Hydrogen Energy 32, (2007), 2743.

9 Zusammenfassung

Die fossilen Primärenergieträger Erdgas, Erdöl und Kohle tragen mit über 80% zum globalen Energiemix bei und sind die wesentliche Quelle der anthropogenen Emissionen des Treibhausgases CO₂. Vor dem Hintergrund der abnehmenden Erdölressourcen sowie der Prognosen für den Klimawandel und der Verdopplung des globalen Energiebedarfs bis 2050 wird klar, dass die zukünftige Energieversorgung die zentrale Herausforderung des 21. Jahrhunderts ist. Wasserstoff als Brennstoff und Energiespeicher kann einen entscheidenden Beitrag zur Lösung dieses Problems liefern. Voraussetzung ist allerdings, dass Wasserstoff aus regenerativen Energiequellen gewonnen wird. Naheliegend ist die Nutzung der Sonnenenergie, deren jährliche Strahlungsleistung den globalen Energiebedarf um ca. den Faktor 10'000 übersteigt. Das Ziel der vorliegenden Studie war es, das Potenzial der solaren Wasserstoffherzeugung zu bewerten. Für insgesamt fünf der im folgenden genannten Verfahren (a-e) wird das Prinzip erläutert und ihr maximaler Wirkungsgrad, Status und Forschungsbedarf und soweit möglich auch Wirtschaftlichkeit, d.h. Investitions- und Betriebskosten analysiert. Die Langzeitstabilität der Verfahren spielt hierbei eine wichtige Rolle. In Betracht gezogen wurden Systeme mit inherenter Wasserstoffherzeugung, dazu gehören, (a) Photobiologie (b) Photoelektrochemie (c) Thermochemie sowie Kombinationslösungen aus photovoltaischer (d) und solarthermischer Stromerzeugung (e) mit nachfolgender Wasserelektrolyse.

Die direkte photosynthetische Umwandlung von Sonnenlicht in chemische Energie unter Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff wird in der photobiologischen Wasserstoffherstellung mit Bakterien und Grünalgen (a) und in der künstlichen Photosynthese mit Photokatalysatoren und photoelektrochemischen Systemen (b) genutzt. Die theoretischen Obergrenzen für die Wirkungsgrade zur Nutzung des Sonnenlichts liegen bei 30-40%. In den photobiologischen Systemen beschränken weitere Schritte die maximale Effizienz für die Wasserstoffherstellung auf unter 15%. In der Realität werden bislang allerdings i.d.R. nur 5 % mit den photobiologischen und -elektrochemischen Systemen erreicht. Höhere Werte bis zu 18% sind für das letztere Verfahren bekannt, bedürfen aber aufwendiger Technologie, die meist keine Langzeitstabilität aufweist. Beide Verfahren (a) und (b) haben Potenzial für die zukünftige solare Wasserstoffherzeugung. Aufgrund des hohen Bedarfs für Grundlagenforschung ist die genaue zeitliche Perspektive noch nicht absehbar.

Thermochemische Verfahren (c) nutzen die konzentrierte Wärmestrahlung der Sonne entweder zur direkten Spaltung von Wasser in Wasser- und Sauerstoff oberhalb von 2500°C oder setzen auf thermochemische Zyklen mit typischen Temperaturen zwischen 500° und 1500°C. Die hohen Temperaturen werden hierbei durch Konzentration des Sonnenlichts in einem sogenannten Konzentrator, z.B. mit einem Parabolspiegel erreicht, der maßgeblich zu den Investitionskosten beiträgt. Die maximalen theoretischen Wirkungsgrade sind von der Temperatur, der Konzentration des Sonnenlichts und dem individuellen Prozess abhängig, typische Werte liegen zwischen 30% und 75%. Pilotprojekte bescheinigen das grundsätzliche Potenzial des Verfahrens zur solaren Wasserstoffherzeugung, allerdings fehlt noch der Beweis für den Dauereinsatz. Aufgrund der hohen thermischen Materialbelastung gibt es auch hier

noch großen Forschungsbedarf im Bereich der angewandten und Grundlagenforschung sowie in der ingenieurtechnischen Umsetzung. Vor 2020 ist mit einer kommerziellen Nutzung vermutlich nicht zu rechnen.

Primäres Ziel der abschließend untersuchten Verfahren ist die photovoltaische (d) bzw. solarthermische Stromerzeugung (e), der in der nachfolgenden Wasserelektrolyse zur Produktion von Wasserstoff für die Energiespeicherung oder als Brennstoff genutzt werden kann. Folglich stehen bei diesen Verfahren die Wirkungsgrade und Kosten der Stromgestehung im Vordergrund, für den Gesamtwirkungsgrad geht die Effizienz der Wasserelektrolyse noch als weiterer Faktor ein. Dieser ist für beide Verfahren im Prinzip gleich, allerdings besitzt die photovoltaisch/elektrolytische Wasserstofferzeugung hierbei einen Vorteil. Da in der Wasserelektrolyse Gleichstrom eingesetzt wird, kann der in der Photovoltaikzelle erzeugte Gleichstrom direkt genutzt werden, während die Solarthermie Wechselstrom liefert, der erst noch mit entsprechenden Verlusten gleichgerichtet werden muss. Die photovoltaische Stromgestehung ist für die solare Wasserstofferzeugung bislang noch zu teuer und ineffizient, typische Gesamtwirkungsgrade betragen derzeit nur ca. 10%. Erst ab einem Wirkungsgrad von mehr als 20% für die solare Stromgestehung und einem Preis der PV-Zellen von unter 0.20 \$/W ist eine Kommerzialisierung nach Meinung des amerikanischen Energieministeriums (DOE) lohnend. Aktuelle und absehbare Preisentwicklungen sowie vielversprechende Forschungsergebnisse belegen aber eindeutig das Potenzial dieses Verfahrens mit einem Zeithorizont nach 2020. Für die Kombination aus solarthermischer Stromgestehung und anschließender Wasserelektrolyse stehen die Chancen ebenfalls gut, sollte der vorhergesagte Preis von 5-6 Cent/kWh erreicht werden, der im Rahmen des Desertec-Projekts für die Zeit nach 2020 vor Kurzem genannt wurde.

Alle Verfahren haben somit Potenzial zur solaren Wasserstofferzeugung. Ein abschließender Vergleich der Verfahren untereinander ist aber aufgrund der sehr unterschiedlichen Entwicklungsstadien *nicht* möglich. Die photobiologischen und -elektrochemischen Verfahren (a,b) besitzen einen zeitlichen Rückstand in der technologischen Umsetzung und haben insbesondere einen großen Bedarf in der angewandten und Grundlagenforschung, der aber unter Berücksichtigung nicht-linearer Entwicklungen in der Forschung schnell aufgeholt sein könnte. Auch für die thermochemischen Verfahren (c) müssen noch neue langzeitstabile Materialien gefunden oder entwickelt werden, um gegenüber den hohen Temperaturen oder z.T. aggressiven Zwischenprodukten dauerhaft die notwendige Resistenz zu besitzen. Neue Ansätze aus der Grundlagenforschung, die oben nicht diskutiert wurden und auf einer Kombination von photo- und thermochemischen Schritten bei tieferen Temperaturen beruhen, haben ebenfalls ein gewisses Potenzial. Im Unterschied hierzu gibt es für die photovoltaischen und solarthermischen Verfahren d) und e) bereits mehrjährige Erfahrungen im Alltagseinsatz. Ob es aber im Großmaßstab unter den intermittierenden Bedingungen der solaren Nutzung gelingt, die geforderte Langzeitstabilität von über 25 Jahre mit geringen Betriebskosten zu erreichen, bleibt aber abzuwarten. Die unseres Wissens bislang nicht berücksichtigte Vermarktung des Beiprodukts aller genannter Verfahren, namentlich Sauerstoff, O₂, mag zusätzlichen Schub für die Einführung der solaren Wasserstofferzeugung geben. Es bleibt spannend!