

Auf dem Weg zur künstlichen Photosynthese – einfache Materialien und einfaches chemisches Systemdesign für Photoelektroden

Markus Antonietti*

Arsen · Bor · Energieumwandlung · Photoelektrochemie · Solarenergie

Die natürliche Photosynthese wandelt Sonnenergie, Wasser und Kohlendioxid in energiereiche Kohlenhydrate um und setzt dabei Sauerstoff frei, ein Prozess, der am Ende das meiste Leben auf diesem Planeten ernährt und alle menschlichen Aktivitäten mit Energie versorgt, direkt oder indirekt. Dies hat schon lange gewaltige Forschungsaktivitäten in Chemie, Physik, Biologie und Materialwissenschaften motiviert, sei es zum Verständnis dieser biologischen Energiewandelprozesse, sei es für deren Nachstellung in künstlichen Materialien und Technologien. Der Lohn wäre die Spaltung von Wasser in die Elemente, CO₂-Fixierung, „grüne“ Organosynthese oder die Reinigung der Umwelt mithilfe von Energie aus Sonnenlicht.

Eine nur grobe Durchforstung der elektronischen Literaturbibliotheken ergab zumindest 125000 Literaturstellen aus den letzten 20 Jahren in diesem Bereich. Nachdem japanische Wissenschaftler 1972 zum ersten Mal zeigen konnten, dass Titandioxid photochemisch Wasser spaltet,^[1] wurde eine Vielzahl an molekularen Substanzen und Festkörpern als Photokatalysatoren für die Umwandlung von Sonnenenergie untersucht. Doch auch nach 40 Jahren der Forschung ist das zentrale Problem noch der fehlende „solare Konverter“, die lichtumwandelnde Antenne, die chemisch und photochemisch stabil sein und in großen Mengen vorkommen sollte, aber besonders in der Lage sein sollte, mit dem sichtbaren Spektrum des Sonnenlichts arbeiten zu können. Einige kürzlich erschienene Übersichtsartikel führen über 120 Materialklassen auf, die in der Vergangenheit entwickelt wurden, die Erfolgsfälle konzentrieren sich jedoch auf UV-aktive anorganische Halbleiter und modifizierte TiO₂-Materialien.

Die jetzigen Aktivitäten in diesem reifen, aber gleichzeitig wieder blühenden Wissenschaftszweig sind wieder verstärkt, wohl wegen der Versuche, nachhaltige Lösungen für die globalen Energie- und Umweltfragen zu identifizieren. Viele Regierungen haben große Initiativen und Forschungszentren gestartet (z.B. das „Joint Center for Artificial Photosynthesis“ von CalTech und Berkeley oder das „Light2Hydrogen“-Projekt in Deutschland), um einen auch effektiven

Durchbruch der Energieerzeugung durch künstliche Photosynthese zu erzielen: Das Rennen startet wieder.

In ihrem aktuellen Artikel^[2] beschreiben Allen J. Bard und sein Team einen einfachen festkörperchemischen Ansatz, Borarsenid-Pulver aus den Elementen durch Erhitzen in einem Quarzrohr auf 800°C herzustellen. Das System Bor/Arsen ist – von der Vielfalt der chemischen Möglichkeiten her – nicht einfach, und gemischte Verbindungen wie B₁₂As₂ oder B₆₋₇As bilden sich leicht und sind auch die bevorzugte Spezies bei Temperaturen oberhalb 1000°C. Die Einfachheit des Ansatzes von Bard zur Herstellung der angestrebten stöchiometrischen 1:1-Zusammensetzung ist daher verblüffend. Tatsächlich zeigen zusätzlich durchgeführte Modellexperimente, dass eine Oberflächenreaktion stattfindet, die die millimetergroßen Borpartikel mit einer rauen, nanotexturierten Oberflächenschicht aus BAs versieht (Abbildung 1), wobei allerdings ein reiner Borkern verbleibt.

Es ist interessant, dass bereits der Kontrast der Raster-elektronenmikroskop(REM)-Bilder (B schwarz, BAs weiß) für die erfolgreiche Synthese einer Halbleiternanostruktur mit guter Leitfähigkeit und geringer Austrittsarbeit spricht.

Um einen vollständigen Leitpfad zu erzeugen, wurden diese Pulver dann elektrochemisch teilweise mit Gold beschichtet, und diese gesamte Konstruktion diente als aktive Antenne einer Photoelektrode. Unter Nutzung dieser Elektrode in einer photoelektrochemischen Zelle konnten Ströme von 0.1 mA cm⁻² und primäre Photon-zu-Elektron-Umwandlungseffizienzen (IPCEs) von 3% (im sichtbaren Bereich) bis 5% (UV-Licht) bestimmt werden (Abbildung 2).

In Anbetracht der Einfachheit der Elektrodenherstellung ist dies recht bemerkenswert: keine Züchtung von Einkristallen, keine typischen Halbleiterprozesse, nur klassische Festkörperchemie und Elektrochemie mit ein wenig Know-how reichen hier aus.

Warum ist dieser Ansatz bedeutsam? Photoelektroden in photovoltaischen Anlagen sind ein Allgemeinplatz und erreichen Effektivitäten von 18% auf der Ebene von kommerziellen Geräten, deutlich oberhalb der hier herausgehobenen Daten. Einkristallines und auch polykristallines Silicium ist jedoch aufwendig und teuer zu produzieren, mit der globalen Konsequenz, dass Photovoltaik nicht wirklich kosteneffizient ist und deren Ökonomie am Tropf der öffentlichen Förderung hängt. Die Nutzung von Photoelektrochemie

[*] Prof. Dr. M. Antonietti
MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Wissenschaftspark Golm, 14424 Potsdam (Deutschland)
E-Mail: office.cc@mpikg.mpg.de

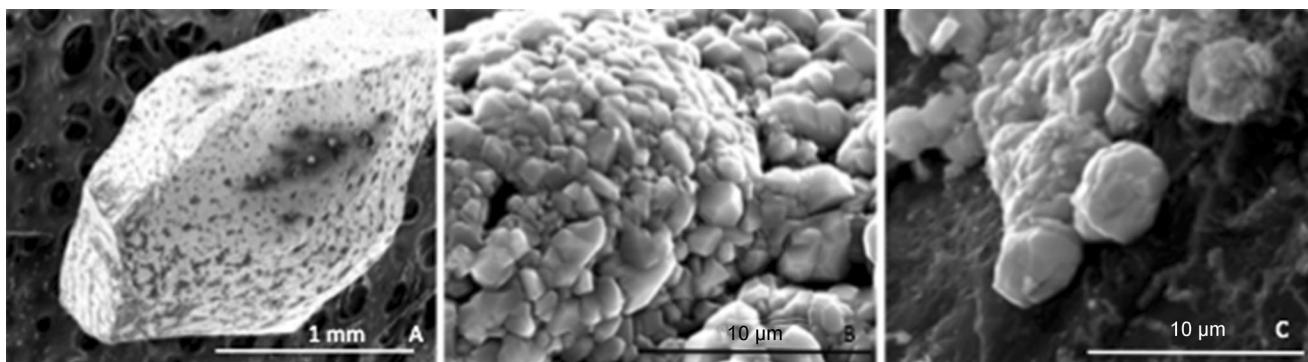


Abbildung 1. REM-Aufnahmen, die die Oberflächen- und Kernstruktur des BAs enthaltenden Materials zeigen. Das Material wird aus granularem Bor hergestellt. A) Ein einzelnes Korn dieses Materials, B) eine Stelle, die kontinuierlich von BAs bedeckt ist, C) eine Stelle, die eine Lücke in der Beschichtung darstellt. Das helle Material ist BAs, während das Borsubstrat hier dunkel wirkt. Wiedergabe nach Lit. [2] mit Erlaubnis der American Chemical Society, 2012.

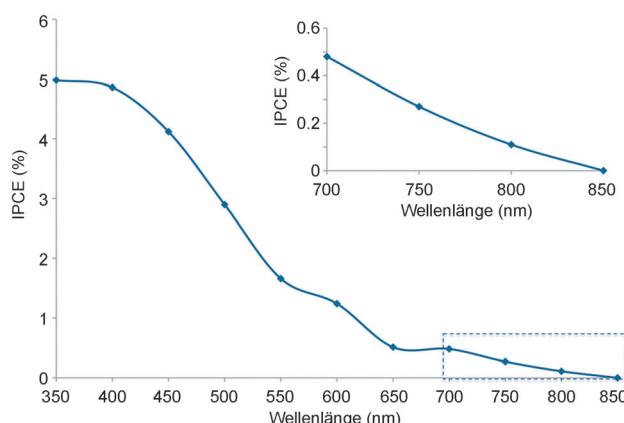


Abbildung 2. IPCE des BAs-Hybridkristalls, aus dem Netto-Photostrom bei -0.25 V gegen Ag/AgCl in 0.1 M wässriger Na_2SO_4 -Lösung. 0.01 M Methylviologen wurde als Opferreagens zur Blockierung der oxidativen Halbreaktion verwendet. Der Einschub zeigt den roten Spektralbereich (durch das Kästchen markiert) als Vergrößerung. Wiedergabe nach Lit. [2] mit Erlaubnis der American Chemical Society, 2012.

und preiswerte, *chemisch* hergestellte Elektroden verspricht jedoch eine Material- und Geräteherstellung, die finanziell wettbewerbsfähig ist. Weiterhin können ja die *in situ* entstehenden Elektronen, deren Transport und Lagerung über längere Strecken und Zeiten aufwendig und mit Verlusten verbunden ist, direkt in chemische Energieträger verwandelt werden, erzeugt an der Bildungsstätte des Elektron-Loch-Paares. Und wir Chemiker haben die Erfahrung gemacht, dass sich Moleküle einfacher speichern und transportieren lassen als Elektronen. In anderen Worten: Auch der Autor dieses Artikels meint, dass Photoelektrochemie das (freundliche) Rennen mit der Photovoltaik gewinnen wird, wenn man Preis und Energielogistik in die Bilanz mit einbezieht.

Ich denke mir, es ist fair, dass man auch auf die potentiellen Schwächen von Bards System hinweist. Im Moment funktioniert es nur mit Methylviologen als Elektronenüberträger oder Opferreagens, anstatt Wasser in die Elemente zu spalten. Für die direkte Wasserspaltung ist die ideale Zellspannung (aus der indirekten Bandlücke berechnet und damit

nicht erreichbar) von 1.46 V wahrscheinlich zu klein, und die absoluten Bandlagen sind wohl auch für diesen Zweck nicht geeignet, was sich auch in einer Empfindlichkeit gegen Oxidationen übersetzen lässt. Der Fortschritt in der Chemie vollzieht sich jedoch oft in vielen kleinen Schritten, und viele der Probleme lassen sich auch in noch folgenden systematischen Forschungsarbeiten lösen.

Es ist weiterhin für die beschleunigte Entwicklung dieses Feldes vorteilhaft, dass es einen Wettbewerb um das beste Antennenmaterial gibt. Infolge der umfangreichen Arbeiten von Michael Grätzel (z. B. Lit. [3]) hat besonders die Gruppe um K. Domen und K. Maeda in Tokio ein breites Spektrum anorganischer Halbleitermaterialien^[4,5] beschrieben, besonders aus dem Bereich der Metalloxynitride und Metalloxy-sulfide. Diese im sichtbaren Bereich des Lichtes empfindlichen Materialien können durch Änderungen im Mischungsverhältnis des Metall- und des Anionengitters verändert werden, um die richtige Bandlücke sowie die richtigen absoluten Bandlagen aufzuweisen. Es wundert nicht, dass hier bereits die vollständige Wasserspaltung in die Elemente gezeigt werden konnte. Mein persönlicher Publikationsfavorit ist hierbei die Arbeit über $\text{GaN}\cdot\text{ZnO}$.^[6]

Unsere eigenen Arbeiten fokussieren sich auf chemisch sehr stabile polymere Kohlenstoffnitrid-Materialien, die – höchst nachhaltig – durch die thermische Kondensation von z. B. Harnstoff erhältlich sind.^[7,8] Auch hier hat das System bereits seine Fähigkeit zur vollständigen Wasserspaltung bewiesen, während die Bandlücke durch organische Copolymerisation variiert werden kann.^[9]

Es ist wohl nicht vorhersehbar, welches der zahlreichen Systeme zum Schluss das erfolgreichste sein wird, aber es ist einfach ein begeisternder Gedanke, dass auf dieser Weise die Chemie sehr wohl mit physikalischen Ansätzen konkurrieren kann, um zu den sehr vitalen Energieproblemen unserer Gesellschaft beizutragen. Verglichen allerdings mit der zum Teil massiven gesellschaftlichen Unterstützung der diversen Verzweigungen der Photovoltaik sind die Photoelektrochemie und Photosynthese noch recht unschuldig und akademisch. Das ist der Grund, warum es noch viel Platz für Arbeiten wie die diskutierte Bard-Arbeit gibt.

Eingegangen am 2. Oktober 2012
Online veröffentlicht am 13. Dezember 2012

-
- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- [2] S. J. Wang, S. F. Swingle, H. C. Ye, F. R. Fan, A. H. Cowley, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11056–11059.
- [3] E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, *Nature* **1981**, *289*, 158–160.
- [4] K. Maeda, K. Teramura, D. L. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature* **2006**, *440*, 295–295.
- [5] K. Maeda, K. Teramura, D. L. Lu, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7970–7973; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7806–7809.
-
- [6] K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8286–8287.
- [7] X. C. Wang, K. Maeda, X. F. Chen, K. Takanabe, K. Domen, Y. D. Hou, X. Z. Fu, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1680–1685.
- [8] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4893–4908.
- [9] J. S. Zhang, G. G. Zhang, X. F. Chen, S. Lin, L. Möhlmann, G. Dolega, G. Lipner, M. Antonietti, S. Blechert, X. C. Wang, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3237–3241; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3183–3187.