

Katalytische Wasserspaltung und Solarbrennstoffzellen: künstliche Blätter auf dem Vormarsch

Khurram Saleem Joya, Yasir F. Joya, Kasim Ocakoglu und Roel van de Krol**

Künstliche Blätter · Elektrokatalyse · Molekulare
Katalysatoren · Solarbrennstoffe · Wasserspaltung

Die Erschließung von erneuerbaren Ressourcen zur Herstellung sauberer Brennstoffe aus reichlich vorhandenen und einfach zugänglichen Ressourcen zählt derzeit zu den anspruchsvollsten Aufgaben der Wissenschaft. Katalytische Prozesse zur Wasserspaltung mithilfe von Solarenergie können als Quelle für Elektronen und Protonen zur Erzeugung sauberer Brennstoffe wie Wasserstoff sowie zur Sequenzierung von CO_2 und dessen Umwandlung in kohlenstoffarme Energieträger genutzt werden. In letzter Zeit wurden große Anstrengungen unternommen, um ein eigenständiges Element zur Umwandlung von Solarenergie in Brennstoff zu bauen: ein „künstliches Blatt“, das mit Licht und Wasser als Rohstoffen arbeitet. Hier werden jüngste Fortschritte bei elektrochemischen und photoelektrokatalytischen Wasserspaltungssystemen vorgestellt, die sowohl Wasser oxidierende molekulare Komplexe als auch nanostrukturierte Anordnungen zur Entwicklung eines künstlichen Photosyntheseapparats nutzen.

1. Einführung

Die katalytische Wasserspaltung und die künstliche Photosynthese sind brennende Themen in der gegenwärtigen wissenschaftlichen Forschung, die auf die Entwicklung eines

Systems zur Konversion von Solarenergie zu Brennstoff abzielt: das „künstliche Blatt“.^[1–3] Ein künstliches Blatt ist ein Lichtsammelsystem mit selbstorganisierten und regenerierenden Katalysatoren, die mit Solarenergie arbeiten, Wasser als Ausgangsstoff brauchen, es spalten und dadurch Protonen und Elektronen freisetzen, die zur nachhaltigen Herstellung von Wasserstoff oder anderen erneuerbaren Brennstoffen verwendet werden können (Abbildung 1).^[4] Mit einer lichtbetriebenen Wasserspaltungsreaktion können die Produkte ebenfalls zum Einfang von Kohlenstoffdioxid und dessen Umwandlung in Chemikalien und umweltfreundliche Energiequellen genutzt werden.^[5,6] Das größte Hemmnis auf dem Weg zur wasserspaltenden Vorrichtung für die Umwandlung von Solarenergie in Brennstoff ist die Entwicklung eines robusten und langlebigen Wasseroxidationskatalysators (WOC). Im künstlichen Blatt muss der WOC mit hoher Geschwindigkeit und enormer Effizienz molekularen Sauerstoff mit einer Umsatzzahl („turnover number“, TON) im Millionenbereich bilden. Die im wasserspaltenden Prozess erzeugten Protonen können dann an der Kathode für die Reduktionsreaktion zur Brennstoffherstellung genutzt werden.^[7]

Die Lichteinfang- und Energieumwandlungskomponenten der Solarbrennstoffzelle umfassen: 1) ein effizientes Antennensystem zur Lichtsammlung; 2) langlebige ladungstrennende Einheiten und 3) eine kompatible Donor-Akzeptor-Kombination.^[8] Der Katalysatorteil des Solarbrennstoff-

[*] Dr. K. S. Joya

Leiden Institute of Chemistry, Leiden University
P.O. Box 9502, 2300 RA Leiden (Niederlande)
E-Mail: khurramsj@chem.leidenuniv.nl

Dr. K. S. Joya
Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

Dr. K. S. Joya
Department of Chemistry, University of Engineering and Technology
GT Road, Lahore, Punjab 54890 (Pakistan)

Prof. R. van de Krol
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH
14109 Berlin (Deutschland)
E-Mail: roel.vandekrol@helmholtz-berlin.de

Dr. Y. F. Joya
Faculty of Materials Science and Engineering, Ghulam Ishaq Khan
Institute of Engineering Sciences and Technology
Topi 23640, Khyber Pakhtunkhaw (Pakistan)

Prof. K. Ocakoglu
Advanced Technologies Research & Application Center
Mersin University, Yenisehir, Mersin (Türkei)

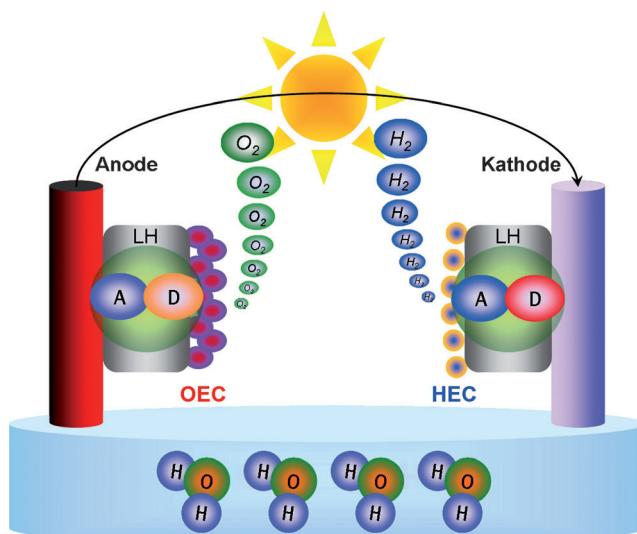


Abbildung 1. Eine eigenständige lichtgetriebene Solarbrennstoffvorrichtung, die Protonen und Elektronen aus Wasser erzeugt. LH = Lichtsammelsystem, OEC = O_2 -bildender Katalysator, HEC = H_2 -bildender Katalysator; A und D stehen für Akzeptor bzw. Donor.

systems sollte ein stabiler wasseroxidierender Molekülkomplex oder ein wasseroxidierendes Material sein, der den Vier-Elektronen-Wasseroxidationsprozess für zahlreiche Zyklen aufrechterhält; er sollte die O-O-Bindungsbildung und die Sauerstoff-Freisetzung von den katalytischen Zentren mit hoher Geschwindigkeit ermöglichen.^[9] Ein idealer WOC wäre ein selbstorganisierendes und selbstheilendes Material, das einen konsekutiven vierstufigen protonengekoppelten Elektronentransfer (PCET) unterstützt, um die energiereichen Zwischenstufen im vier Elektronen entziehenden Prozess der Wasseroxidation zu vermeiden.^[10]

Während der letzten zwei Jahrzehnte wurden große Fortschritte auf dem Gebiet der Lichtsammelsysteme und ladungstrennenden Module erreicht.^[11] Seit 2000 wurde auch verstärkt versucht, ein biomimetisches Modell des wasserabspaltenden Katalysators zu entwerfen, das dem Mn-Cluster im natürlichen Photosystem II an Effizienz und Aktivität nahekommt.^[12–14] Bei oberflächenimmobilisierten elektro- oder photokatalytischen Prozessen zeigten die getesteten WOCs weder niedrige Aktivierungsschwellen und kleine Sauerstoffüberspannung, noch lieferten sie hohe Stromdich-

ten für die Sauerstoffentwicklung. Dies erschwerte ihre Anwendung in praktischen Systemen für die Brennstofferzeugung.^[15] Sowohl ein- als auch zweikernige, molekulare katalytische Systeme wurden in homogenen Lösungen und an Anoden unter elektrochemischen Bedingungen untersucht. Allerdings waren die Systeme nicht in der Lage, einen vierstufigen protonengekoppelten Elektronentransfermechanismus zu unterhalten und die Protonen an den Ort des Reduktionsprozesses zu verschieben.^[15–17] Andererseits sind anorganische Materialien aus günstigen und ausreichend vorhandenen Metallen interessant für die Oxidationskatalyse. Gewöhnlich werden diese in großen Mengen auf den leitenden Oberflächen benötigt, was die Effizienz des Lichteinfangs der Solarkomponente schnell verringern kann.^[18] Die katalytische Leistung dieser anorganischen Materialien bezüglich der Sauerstoffentwicklung übertrifft auch nicht die der molekularen Wasseroxidationskomplexe.^[18, 19]

Abseits des Schwerpunkts der Wasseroxidationschemie und der Viel-Elektronen-Katalyse wurden auch Photovoltaikzellen in eigenständigen Anordnungen zur lichtgetriebenen Herstellung von Brennstoff aus Wasser verwendet.^[4, 8] Daher gibt es vielfältige Beiträge, die sich mit der Wasseroxidation und Wasserstoffentwicklung durch molekulare Katalysatoren, anorganische Materialien und Übergangsmetallkomplexe, die sowohl in Lösung als auch elektrochemisch an Anodenoberflächen untersucht wurden, beschäftigen.^[15–21] Hier werden wir die elektrochemischen und photoelektrokatalytischen Wasseroxidationssysteme, die in den letzten 15 Jahren als künstliche Photosynthesemodelle entwickelt wurden, um H_2 und O_2 durch katalytische Wasseroxidation zu synthetisieren, zusammenfassen und analysieren. Ausgehend von der Lösungsphasenkatalyse mit metallorganischen Komplexen hin zu elektrochemischen Anordnungen mit molekularen Katalysatoren und nanostrukturierten Systemen, versuchen wir ebenfalls einen Überblick über die verschiedenen, über die Zeit entwickelten Konzepte zur Integration der Wasseroxidationskatalysatoren und Protonenreduktionsstellen in photoelektrochemisch und photovoltaisch betriebenen Systemen für Solarbrennstoffe zu geben. Wir schließen mit einem Ausblick bezüglich der Solarbrennstoff-Forschung.



Khurram Saleem Joya ist Dozent am Chemischen Institut der Universität für Ingenieurwesen und Technologie in Lahore (Pakistan). Nach seiner Promotion an der Universität Leiden (Niederlande) und einem kurzen Aufenthalt an der UNT (USA) trat er dem Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion (Mülheim) bei. Zurzeit ist er unabhängiger Forscher an der Universität Leiden und beteiligt an „Solar to Liquid Fuel via Water Splitting“, einem 3M-EUR-Projekt, finanziert von der Punjab-Regierung (Pakistan).



Roel van de Krol ist Leiter der Abteilung für Solare Brennstoffe am Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) und Professor am chemischen Institut der TU Berlin. Nach seiner Promotion an der TU Delft (Niederlande) und einem kurzen Postdoktoranden-Aufenthalt am MIT (USA) war er bis 2012 Assistant Professor an der TU Delft. Seine Forschungsschwerpunkte sind Dünnschicht- und nanostrukturierte Metalloxid-Halbleiter für die solare Wasserstoffproduktion.

2. Molekulare Ansätze zur katalytischen Wasseroxidation

Katalytische Wasseroxidationssysteme können sich von heterogenen anorganischen Oxidmaterialien, Metall- und Metalloxid-Nanopartikeln ableiten oder können homogene molekulare Komplexe und Organometallverbindungen von Übergangsmetallen sein.^[18,22] Einfache Übergangsmetallocxide (Oxide von Co, Mn, Ni oder Fe), Edelmetallocxide (wie IrO_2 , RuO_2) und andere gemischte anorganische Matrices wurden umfassend für die Wasseroxidation in Lösung und elektrochemischen Anordnungen untersucht; allerdings begrenzen die mäßigen katalytischen Umsatzfrequenzen („turnover frequencies“, TOF) und die relativ geringe Zahl aktiver Zentren noch eine Anwendung in katalytischen Systemen zur Brennstofferzeugung in großem Maßstab.^[8,22,23] Gelöste Wasseroxidationskatalysatoren können hinsichtlich der Sauerstofferzeugung unter Verwendung der externen Triebkraft eines chemischen (Opfer-)Oxidationsmittels oder eines Farbstoffmoleküls untersucht werden. Das am besten untersuchte chemische Oxidationsmittel für die Katalyse der Wasseroxidation in wässriger Lösung ist das orangefarbene Cer(IV)-ammoniumnitrat $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ [CAN; siehe Gleichung (1)]; es gibt jedoch auch Berichte über Natrium-iodat (NaIO_4) oder Ce^{III} . Als lichtabsorbierender Farbstoff wurde am häufigsten Tris(bipyridin)ruthenium(II), $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, verwendet, um eine katalytische Wasseroxidation in Lösung einzuleiten.^[24]



Es gab schon immer eine Debatte über die Natur und Integrität homogener Wasseroxidationskomplexe in Lösung, da die molekularen Katalysatoren ohne weiteres durch die chemischen (Opfer-)Oxidationsmittel oxidiert oder abgebaut werden können und entsprechende Metalloxidspezies bilden können.^[25] Daher ist es sicherer, den Katalysator auf eine saubere Anodenoberfläche aufzutragen, um die Wasserspaltung mit einer externen Elektronenquelle anstelle einer chemischen Spezies zu katalysieren. Durch die Immobilisierung des Katalysators auf der Anodenoberfläche kann die Wasseroxidationsreaktion durch das angelegte Potential gesteuert und diese Komplikationen weitgehend vermieden werden.

2.1. Wasserspaltung mit molekularen Komplexen in Lösungsphasen

Das Streben nach bioinspirierten Katalysatoren zur Wasseroxidation begann im späten 19. Jahrhundert mit der Einführung einiger Mangan- und Rutheniumkomplexe mit Stickstoffdonorliganden; allerdings war die katalytische Effizienz sehr gering.^[3,15] Nach und nach wurden Metallkomplexe mit Iridium und Eisen für die homogene Katalyse der Wasseroxidation untersucht.^[3,24] Kürzlich wurden einige interessante Beispiele mit stabilerer Ligandenarchitektur und effizienterer Katalyseleistung beschrieben.^[15–18]

2.1.1. Ein dimerer Mangankomplex für die Wasseroxidation

Ein bioinspirierter zweikerniger Mangankatalysator, $[\text{Mn}_2(\text{mcbspen})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$, mit dem Tetrastickstoff-Carboxy-Ligand *N*-Methyl-*N'*-carboxymethyl-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)ethan-1,2-diamin (mcbspen) katalysiert die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff mit *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) oder Cer(IV)-ammoniumnitrat als Opfer-Elektronenakzeptor (Abbildung 2 a).^[26] Eine Membraneinlass-Mas-

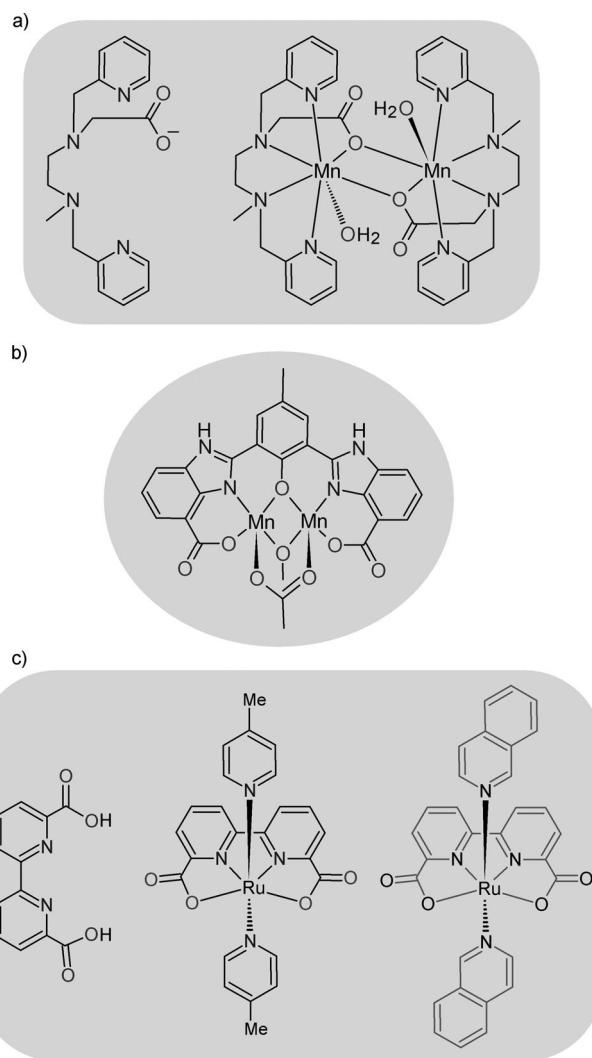


Abbildung 2. a,b) Zweikernige Mangankomplexe und c) einkernige $[\text{Ru}(\text{dcabpy})(\text{isq})_2]$ -Komplexe für die homogene Wasseroxidation.

senspektrometrie-Analyse deutet darauf hin, dass beide Sauerstoffatome im entstandenen O_2 aus Wasser und TBHP stammen. Für $[\text{Mn}_2(\text{mcbspen})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ mit TBHP wurde bei pH 4–5 eine Umsatzzahl (TON) von 20 gemessen. Styring et al. untersuchten mehrere monomere sowie dimere Mangankatalysatoren und ihre Ergebnisse zeigen, dass die bekannten Mangankomplexe, die die Sauerstoffbildung aus Wasser katalysieren, nur in Anwesenheit von Oxidationsmittel zum Sauerstofftransfer aktiv sind.^[27] Kürzlich wurde ein zweikerniger Mangankatalysator in homogener Lösung

getestet und als das stabilste molekulare System mit zwei Manganzentren beschrieben.^[28] Der Komplex enthält ein zentrales 4-Methylphenol mit einem erweiterten Sauerstoff-donorliganden und zwei Benzimidazol-Einheiten mit Carboxylatarmen, um zwei Manganzentren zu überbrücken (Abbildung 2 b). Der Komplex wurde aus handelsüblichen Ausgangsstoffen hergestellt und sowohl für die homogene chemische Katalyse als auch photochemisch in Phosphatpufferlösung (pH 7.2) getestet. Mit einem 480-fachen Überschuss an $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel arbeitete der Katalysator mit einer anfänglichen Umsatzfrequenz (TOF) von 0.027 s^{-1} eine Stunde lang mit einer TON < 30.

2.1.2. Ein schneller homogener Rutheniumkatalysator

Wie schon erwähnt, wurden etliche molekulare katalytische Systeme mit Ruthenium in Bezug auf die Wasseroxidation eingehend untersucht, jedoch schränken mangelnde Stabilität und Ineffizienz ihre Anwendung in technischen Geräten ein.^[12,15] Kürzlich beschrieben Sun et al. mehrere Rutheniumkomplexe, die in homogenen Lösungen mit einem chemischen Oxidationsmittel eine sehr schnelle Sauerstoffentwicklung liefern. In Lösung mit einem Überschuss an Ce^{IV} unter sauren Bedingungen zeigt der einkernige Ruthenium-katalysator $[\text{Ru}(\text{dcabpy})(\text{isq})_2]$ ($\text{dcabpy} = 6,6'$ -Dicarbonsäure-2,2'-bipyridin, $\text{isq} = \text{Isochinolin}$) eine beispiellose Sauerstoffbildungsgeschwindigkeit von mehr als 300 s^{-1} (Abbildung 2c).^[29] Suns Katalysator ist der bislang beste bekannte Wasseroxidationskomplex. Der Komplex hat auch eine TON über 8000, was auf hohe Stabilität in wässrigen Säuren hinweist.

2.2. Elektrisch getriebene Wasseroxidation auf leitenden Oberflächen

Um ein künstliches Blatt für die Solarbrennstoffbildung zu entwickeln, muss das biologisch inspirierte molekulare katalytische System an einer Elektrodenoberfläche in einer elektrochemischen Anordnung getestet werden.^[8] Während des letzten Jahrzehnts wurden mehrere molekulare Rutheniumkomplexe an Anoden in Elektrolysezellen untersucht, jedoch waren die Stromdichten (J) bei der Sauerstoffentwicklung sehr gering.^[30,31] Zudem operieren die auf molekularen Katalysatoren basierenden Systeme in Brennstoffzellen bei Elektrolysebetrieb mit hohem Elektrodenpotential, der Überspannung, die gewöhnlich 500–700 mV über dem thermodynamischen elektrochemischen Potential für die Wasserspaltung liegt; das ist $E = 1.23 \text{ V}$ (gegen NHE, pH 0).^[3] Zugabe eines Tris(bipyridyl)ruthenium-Redoxvermittlers zum $[\text{Ru}^{II}(\text{bpm})(\text{Mebimpy})(\text{OH}_2)]$ -Komplex (Mebimpy = 2,6-Bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)pyridin) lieferte in saurem Medium eine TON von 28000 bei einem Potential von 1.80 V (gegen NHE, pH 0), aber bei geringer Stromdichte von $J < 50 \mu\text{A cm}^{-2}$.^[32] Eine niedrige Stromdichte für die O_2 -Bildung deutet auf eine geringe Leistung bezüglich der elektrochemischen Oxidation von Wasser hin. Die Anwesenheit eines Photosensibilisators hatte ebenfalls keinen Einfluss auf die Überspannung für die Wasseroxidation.

Obwohl angenommen wird, dass biologisch inspirierte Metallkomplexe mit einem einzelnen katalytischen Zentrum keine effiziente Wasseroxidation durchführen können, beschrieben wir vor kurzem ein effizientes elektrisch getriebenes Wasseroxidationsystem mit einem einkernigen $\text{Cp}^*\text{-Iridium}$ -Katalysator ($\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$), der über COOH - oder PO_3H_2 -Linker an einer Indiumzinnoxid-(ITO)-Oberfläche verankert ist. Das elektrokatalytische Aggregat ergab eine TON von über 200000 für molekularen Sauerstoff mit einer TOF von mehr als 6.7 s^{-1} .^[33] Dies ist der erste Fall, dass ein molekularer Katalysator in einer Lösung mit pH 4 eine Stromdichte von mehr als 1.75 mA cm^{-2} zeigt (Abbildung 3). Der Pyren-modifizierte Komplex $[\text{Ru}$

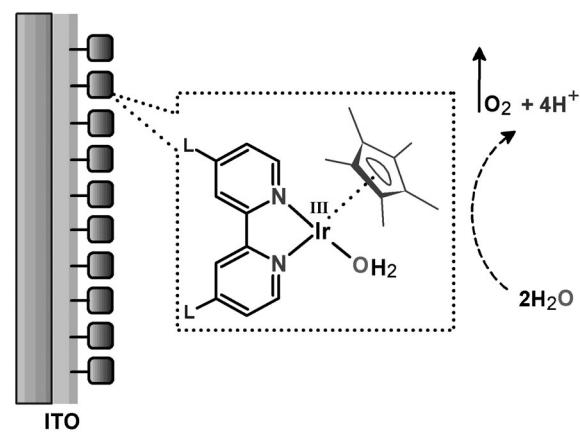


Abbildung 3. Ein oberflächenimmobilisiertes elektrochemisches Wasseroxidationsaggregat, abgeleitet von einem $\text{Cp}^*\text{-Iridium-Komplex}$ ($\text{L} = \text{PO}_3\text{H}_2, \text{COOH}$). ITO = Indiumzinnoxid.

(dcabpy)(py-pic)₂] (py = Pyren; pic = 4-Picolin) wurde auch auf einem System aus mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren und ITO in neutraler Lösung untersucht. Bei 1.4 V (gegen NHE) erzeugte dieser Komplex eine TON von 11000 für O_2 mit $J = 0.22 \text{ mA cm}^{-2}$.^[34] Ein weiterer interessanter Beitrag beschreibt einen Kupfer-Bipyridin-Hydroxokomplex $[\text{Cu}(\text{bpy})(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ für die alkalische Wasserelektrolyse. Der Kupfer-Hydroxo-Komplex organisiert sich in einer Lösung mit $\text{pH} > 11$ selbst und liefert eine Umsatzfrequenz von bis zu 100 s^{-1} .^[35] Allerdings arbeitet das System mit einer hohen Überspannung von 700–900 mV im alkalischen Elektrolyten, was eine großtechnische Anwendung zur H_2/O_2 -Erzeugung einschränken könnte, besonders für die Produktion von Flüssigbrennstoffen.

2.3. Photoelektrochemische Wasseroxidation und Sauerstoffentwicklung

Nachdem der molekulare Katalysator in einem elektrochemischen Aufbau für die Wasseroxidation getestet ist, wird das System im nächsten Schritt mit bioinspirierten Licht-sammleinheiten oder einer Halbleiter-Photozelle kombiniert. Ein einfacher Weg, um mit sichtbarem Licht getriebene Wasserspaltungen zu untersuchen, basiert auf einem farb-

stoffsensibilisierten Halbleiteroxid in einer photoelektrochemischen Zelle mit separaten Anoden- und Kathodenkammern, um die Vermischung von H_2 und O_2 zu vermeiden. Vier wichtige Komponenten werden für ein lichtinduziertes elektrochemisches System zur Brennstoffherstellung benötigt: 1) ein effizientes Lichtsammelmaterial mit hohem molarem Extinktionskoeffizienten (ϵ), vergleichbar zu $\epsilon = 90\,000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ in natürlichem Chlorophyll; 2) ein molekulares Donor-Akzeptor-Paar für die effektive Ladungstrennung; 3) ein robuster und effizienter Katalysator zur Wasser oxidation und 4) eine transparente leitende Elektrodenoberfläche oder ein Halbleitermaterial.^[8,36] Wird ein Halbleiter als Lichtabsorber genutzt, werden keine molekularen Donor-Akzeptor-Paare zur Ladungstrennung gebraucht, da sowohl Lichtabsorption als auch Ladungstrennung vom Halbleiter übernommen werden. Die chemische Anordnung eines synergetischen Konstrukts aus WOC und Lichtsammleinheit, um eine hocheffiziente photoelektrochemische Wasseroxidation einzuleiten, bleibt jedoch die größte Herausforderung.^[15] Viele Studien wurden durchgeführt, um unter Verwendung synthetischer supramolekularer Farbstoffe als Photosensibilisator ein funktionierendes Modell eines photoelektrochemischen Wasserspaltungssystems zu schaffen.

2.3.1. Rutheniumfarbstoff auf TiO_2 mit einem Nanopartikel-katalysator

Mallouk et al. beschrieben eine farbstoffsensibilisierte photoelektrochemische Zelle mit etwa 2 nm großen kolloidalen $IrO_2 \cdot nH_2O$ -Partikeln für die Wasser oxidation.^[36] Der $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ -Sensibilisator wurde für die Anlagerung am TiO_2 mit Phosphonatlinkern modifiziert und mit Malonatliganden substituiert, um die Iridiumoxid-Nanopartikel fest zu binden (Abbildung 4). So bildet die TiO_2 -Farbstoff- IrO_2 -

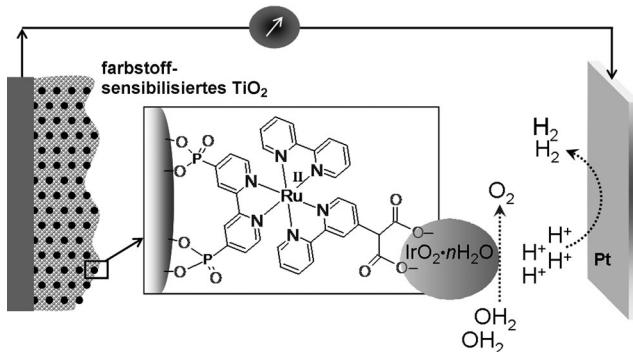


Abbildung 4. Aufbau einer wasserspaltenden Farbstoffsolarzelle mit einem $IrO_2 \cdot nH_2O$ -Katalysatorpartikel, das über einen Rutheniumfarbstoff an einen TiO_2 -Film gebunden ist.

Kombination die Photoanode einer farbstoffsensibilisierten photoelektrochemischen Zelle, während ein Pt-Draht als Kathode für die Reduktion der Protonen zu H_2 dient. Das gesamte System wurde mit einer Vorspannung (330 mV) betrieben, um die Wasser oxidation zu starten, da das Elektronenpotential in Fallenzuständen unter dem Anatas-Leitungsband nicht negativ genug ist, um Wasser zu reduzie-

ren.^[36] Langsamer Elektronentransfer vom Katalysator der Wasser oxidation auf den oxidierten Farbstoff begrenzt die interne Quantenausbeute auf 0.9 % bei einer Umsatzzahl von 16. Trotzdem ist dies ein Beweis dafür, dass ein Hybridsystem zur Wasserspaltung aus einer farbstoffsensibilisierten Photoanode und einem nanostrukturierten Wasseroxidationskatalysator möglich ist.

2.3.2. Molekulare Katalysatoren in Nafion-Matrizen

Der elektrochemisch untersuchte einkernige Komplex $[Ru(dcabpy)(pic)_2]^+$, suspendiert in Nafion auf einem mit $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ -sensibilisierten TiO_2 -Film, zeigt Photoelektrolyse von Wasser und H_2 -Bildung bei Anlegen einer kleinen Vorspannung von -0.325 V (gegen Ag/AgCl). Ein rascher Abfall der katalytischen Leistung wurde beobachtet und der hohen Acidität von Nafion zugeschrieben.^[37] Ein biologisch inspirierter Mangan-Cuban-Komplex mit einem $(2\text{Mn}^{\text{III}} \cdot 2\text{Mn}^{\text{IV}})$ -Kern, $[\text{Mn}_4\text{O}_4\text{L}_6]^+$ ($\text{L} = \text{Bis}(p\text{-methoxyphenyl})\text{phosphinat}$, $(\text{MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{PO}_2^-$), wurde in eine dünne Nafion-Membran eingelagert und auf eine $[Ru^{II}(bpy)_2\{bpy(\text{COO})_3\}]$ -sensibilisierte TiO_2 -beschichtete FTO-Elektrode aufgebracht (Abbildung 5). Diese mehrschichtige photoelektrochemische Vorrichtung kann Wasser nur mit sichtbarem Licht als Triebkraft – ohne Anwendung einer externen Vorspannung – oxidieren.^[38] Elektrochemische und spektroskopische Analysen offenbarten die Dissoziation des Mangancubans innerhalb der Nafion-Matrizes und die Bildung von $\text{Mn}^{\text{III/IV}}$ -Oxiden, die anstelle des molekularen Mangankomplexes die Wasser oxidation ermöglichen.^[39]

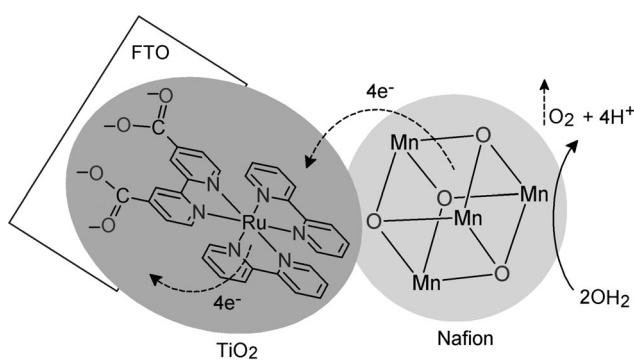


Abbildung 5. Eine mehrschichtige photoelektrochemische Anordnung mit einem Tetramangan-Cuban-Katalysator, eingelagert in eine Nafion-Polymermembran auf einer $[Ru^{II}(bpy)_2\{(\text{COO})_3\}]\text{-sensibilisierten } TiO_2\text{-Beschichtung, aufgebracht auf einer Elektrode aus fluordotiertem Zinnoxid (FTO).}$

3. Unterscheidung zwischen homogenen Katalysatoren und heterogenen Spezies für die Wasser oxidation

3.1. Experimente mit elektrochemischen Quarzkristallnanowaagen

Bevor die Komponenten der Solarbrennstoffzelle zusammengefügt werden und das molekulare Katalysatorsys-

tem auf die Elektrodenoberfläche aufgebracht wird, ist es wichtig, Informationen hinsichtlich der molekularen Homogenität der Metallkomplexe während der Katalyse der Wasseroxidation zu sammeln. Unter stark oxidativen Bedingungen wird sich das molekulare System höchstwahrscheinlich spalten oder auflösen und zu heterogenen Metalloxiden oxidierten, die anstelle des molekularen Komplexes die Wasseroxidation leisten.^[40] Ein stabiler und robuster homogener Katalysator sollte seine Integrität während der Elektrokatalyse oder photoelektrochemischen Wasseroxidation aufrechterhalten. Wir haben kürzlich die effektive Verwendung von In-situ-Messungen mithilfe von elektrochemischen Quarzkristallnanowaagen (EQCN) für einen hocheffizienten und stabilen einkernigen Iridiumkomplex während der elektrokatalytischen Wasseroxidation vorgestellt.^[33] Der EQCN-Aufbau erfasst Gewichtsänderungen mit hoher Empfindlichkeit, gab aber keinerlei Hinweis auf eine Metalloxidablagerung auf der Oberfläche beim Durchfahren des Potentialfensters der Wasseroxidation.

3.2. Spektroskopische und Lichtstreuungsmessungen

Der Abbau des molekularen Katalysators zu katalytisch aktiven Metalloxid-Nanopartikeln wird oft bei homogenen Flüssigphasensystemen mit CAN als primärem Oxidationsmittel beobachtet.^[40] Die Auswertung von Daten aus UV/Vis- und NMR-Spektroskopie, Rastertransmissionselektronenmikroskopie und Pulverröntgenbeugung ergaben, dass einige kürzlich beschriebene molekulare Iridiumkomplexe während der Wasseroxidation mit CAN als chemischem Oxidationsmittel Metalloxid-Nanopartikel bilden.^[40] Eine unabhängige Studie mit Natriumperiodat (NaIO_4) als primärem Oxidationsmittel anstelle von CAN deutete darauf hin, dass der Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{Ir}_2(\mu\text{-OH})_3]\text{OH}$ bei Raumtemperatur amorphe Metalloxid-Nanopartikel bildete, wie durch Echtzeit-Lichtstreuungsmessungen und UV/Vis-Analyse beobachtet wurde. Hingegen verhindert die Verbindung von chelatbildenden Liganden wie 2,2'-Bipyridin, 2-Phenylpyridin oder 2-(2'-Pyridyl)-2-propanolat mit Cp^*Ir wirksam die Bildung von Nanopartikeln, weshalb Komplexe mit diesen Liganden als wirklich homogene Katalysatoren der Wasseroxidation gelten.^[40b] Die nächste Herausforderung ist, diese Komplexe unter elektrochemischen Echtzeitbedingungen für die Wasserelektrolyse in dauerhaften Vollzellen zu testen.

4. Eine eigenständige Wasser spaltende Vorrichtung: das künstliche Blatt

Eine vollständige Vorrichtung zur solaren Wasserspaltung beinhaltet mehrere Komponenten: Zwei oder mehr Lichtabsorbierende Schichten (oder Komponenten) werden für die Bereitstellung der zur Wasserspaltung erforderlichen thermodynamischen Triebkraft plus Überspannung benötigt (Abbildung 1). Weiterhin werden zwei separate Katalysatoren für die Wasseroxidation und Protonenreduktion gebraucht. In vielen Fällen werden Ohmsche Kontaktsschichten oder molekulare Linker benötigt, um die verschiedenen

Komponenten zu verbinden.^[4,36] Je nach Art der Vorrichtung bedarf es auch einer ionenleitenden Membran und externer Kabel, um den Stromkreis zu schließen.^[8] Diese Elemente in optimaler Weise zu vereinen, ist eine große Herausforderung. Die meisten Studien konzentrieren sich daher auf einen spezifischen Teil der Vorrichtung und ersetzen die fehlenden Teile durch eine externe Vorspannung oder Opferreagentien. Demzufolge sind bis heute nur eine Handvoll kompletter, eigenständiger photoelektrochemischer (PEC) Systeme zur Wasserspaltung beschrieben, und diese basieren eher auf nanostrukturierten Materialien als auf molekularen Komponenten. Dieser Abschnitt wird einen Überblick über einige der wichtigsten Beispiele geben; eine ausführlichere Liste liefert ein aktueller ökonomisch orientierter Ausblick zu Solarbrennstoffen.^[41]

4.1. Monolithische PV-getriebene Elektrolysesysteme

Während das gekoppelte Photovoltaik-Elektrolyse-System der naheliegendste und schnellste Weg zu solarem Wasserstoff ist, sind die Kosten für den erzeugten Wasserstoff (in € kg⁻¹) immens hoch. Dies beruht auf den hohen Gesamtsystemkosten, die mit der Verpackung der einzelnen Elemente, der Verkabelung und der allgemein notwendigen Spannungsumwandlung einhergehen. Durch Integration der PV- und Elektrolyse-Komponenten in ein einziges, monolithisches Element können diese Kosten signifikant gesenkt werden. Eine der ersten Demonstrationen war das 1998 von Miller et al.^[42] beschriebene, auf amorphem Silicium basierende Mehrfachelement. Sie kombinierten eine Dreifach-a-Si-PV-Zelle (10% Effizienz) mit gesputterten Filmen von $\text{Co}_{0.73}\text{Mo}_{0.27}$ und NiFe_xO_y als Katalysatoren für die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung. Damit wurde eine Solar-energie-zu-Wasserstoff(STH)-Umwandlungseffizienz von 7.8% für ein 0.27 cm² großes, in 1M KOH getauchtes Element erreicht (Abbildung 6a). Stabilitätstests der einzelnen Katalysatoren zeigten keinen Abbau innerhalb von 7200 h, aber für das gesamte Element wurden keine Stabilitätsdaten über die Dauer von wenigen Stunden hinaus beschrieben.

Eine neuere und umfassend publizierte Vorrichtung zur Wasserspaltung wurde von Nocera et al. beschrieben.^[43] Ähnlich der Vorrichtung von Miller et al. besteht sie fast ausschließlich aus reichlich auf der Erde vorkommenden Elementen. Basis ist wiederum eine kommerziell verfügbare Dreifach-(3-jn)-Si-Zelle, die mit elektrolytisch abgeschiedenem NiMoZn und Co-Borat als H_2 -bzw. O_2 -Bildungskatalysatoren modifiziert wurde (Abbildung 6). Mit einem etwa 2 cm² großen Zwei-Elektroden-Element (verdrahtet) wurde unter fast neutralen Bedingungen (1M Kaliumborat, pH 9.2) eine STH-Effizienz von 4.7% erreicht. Die Katalysatoren arbeiten bei geringen Überspannungen von etwa 35 mV (H_2) und etwa 300 mV (O_2). Besonders bemerkenswert ist der Cobaltkatalysator zur Wasseroxidation,^[44] dessen Cubanähnliche Struktur dem O_2 -Bildungszentrum im Photosystem II ähnelt. Er entsteht unter Belichtung durch anodische Photooxidation gelöster Co^{2+} -Ionen, die einen unlöslichen $\text{Co}^{3+/4+}$ -Phosphat- oder -Borat-Komplex bilden.^[45] Dieser Mechanismus bietet auch die faszinierende Möglichkeit der

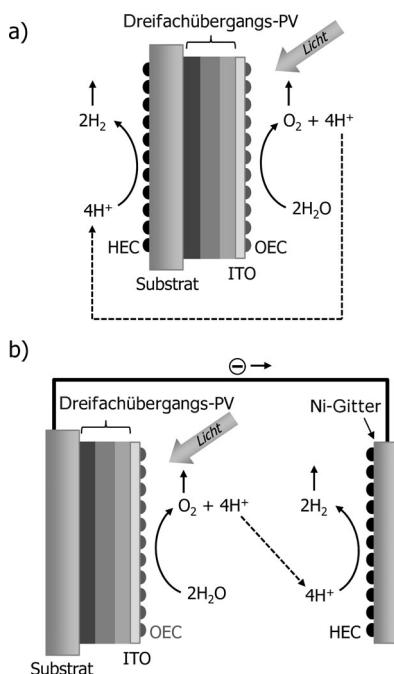


Abbildung 6. a) Ein funktionierendes Modell eines künstlichen Blattes mit einem Dreifachübergangssystem aus amorphem und mikrokristallinem Si, wie von Miller und Nocera beschrieben (mit verschiedenen Katalysatoren).^[42,43] b) Ein verdrahteter Aufbau für die photoelektrochemische Wasseroxidationseinheit.^[4]

Selbstreparatur des Katalysators, solange Co^{2+} -Ionen in der Lösung vorliegen.^[46] Der Vollständigkeit halber erwähnen wir die 2000 von Licht et al. veröffentlichte AlGaAs/Si/RuO₂/Platinschwarz-Zelle.^[47] In diesem Fall wurde eine komplizierte 11-schichtige AlGaAs/Si-Tandemzelle mit einer aktiven Fläche von 0.2 cm^2 an der Spitze einer 10 cm^2 großen RuO₂/Platinschwarz-Elektrodenanordnung befestigt, die teilweise in Wasser eintaucht. Diese Zelle mag unpraktisch und äußerst teuer sein, sie liefert aber eine rekordverdächtige STH-Effizienz von 18.3 %.

4.2. Hybrid-Photoelektroden

Die Leistung der Bauteile in den vorherigen Abschnitten wird durch die Stromstärke, die die PV-Zelle liefern kann, bestimmt. Wegen der komplizierten Stapelstrukturen, die zur Aufrechterhaltung einer Zellspannung von 1.6 V unter Betriebsbedingungen notwendig sind, wird eine Erhöhung dieser Leistung schwierig sein. Ein alternativer Ansatz nutzt eine Einzel- oder Doppelzelle in Kombination mit einer Photoelektrode, die einen Schottky-Kontakt zur wässrigen Lösung bildet. Ein p-n- oder p-i-n-Übergang des 3-jn-Elementes wird somit durch eine einzige Schicht ersetzt, was eine signifikante Vereinfachung bedeutet. Die Photoelektrode sollte eine Bandlücke zwischen 1.8–2.1 eV aufweisen, was in Kombination mit einer PV-Zelle, die eine Bandlücke von 1.4 eV hat, zu einer Umwandlungseffizienz bis zu 16 % führen könnte.^[48]

Eines der ersten und bekanntesten Beispiele ist das monolithische, photovoltaische photoelektrochemische Element

von Turner und Khaselev von 1998.^[49] Sie verwendeten eine p-GaInP₂-Photokathode, der ein einzelner p-GaAs-n-GaAs-Übergang vorgespannt war (Abbildung 7). Dies ergab eine

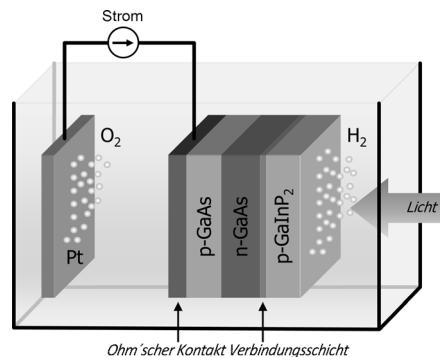


Abbildung 7. Monolithische photovoltaische und photoelektrochemische Vorrichtung zur H_2 -Erzeugung durch Wasserspaltung nach Turner et al.^[49]

beeindruckende Effizienz von 12.4 % (STH). Die Hauptprobleme sind die erhebliche Photokorrosion und die hohen Kosten der Vorrichtung ($\$50\,000\text{ m}^{-2}$).^[50] Neue Materialien mit inhärent besseren Stabilitäten, wie $Ga_{1-y}In_yP_{1-x}N_x$, könnten eine Lösung bieten. Trotz der Tatsache, dass III-V-Materialien (besonders Indium) nicht reichlich auf der Erde vorkommen, sind weitere Untersuchungen dieser Materialklasse aufgrund ihrer hohen Effizienz gerechtfertigt. Neuere Studien zeigen, dass die Effizienz eines Elementes einen stärkeren Einfluss auf den Kilopreis von H_2 ausübt als die Gerätekosten (pro m^2) oder die Lebensdauer.^[51] Obwohl die Prognosen schwanken, scheint die für einen Zielpreis von 2–3 $\$/kg^{-1}$ (H_2) benötigte Effizienz näher an 20 % als an 5 % zu liegen.^[41,50] Momentan können solche Leistungsgrade nur von anorganischen Halbleitern in der Photovoltaik erreicht werden. Derzeit werden jedoch rasche Fortschritte bei der künstlichen Photosynthese und bei molekularen Systemen erzielt, weshalb es noch zu früh ist, den siegreichen Ansatz festzulegen.

Das Stabilitäts- und Kostenproblem betreffend, veröffentlichten Miller et al. eine Mehrfach-PEC/PV-Zelle, die auf einer Fe₂O₃- oder WO₃-Photoanode basiert, vorgespannt durch eine amorphe SiGe:H-Tandemzelle.^[52,53] Sie prägten den Begriff „Hybrid-Photoelektrode“ für diese spezielle Anordnung. Obwohl die Effizienz dieses frühen Versuchs mäßig war (0.7 % STH für WO₃), war die Stabilität vielversprechend: Nach 10 h Betrieb in saurem Elektrolyt wurden keine Anzeichen eines Leistungsabfalls beobachtet.^[53] Eine Abwandlung dieses Ansatzes ist die Kombination eines Metalloxids mit einer Farbstoffsolarzelle (DSSC). Zum ersten Mal beschrieben Augustynski und Grätzel 2001 eine WO₃/DSSC-Vorrichtung mit einer Effizienz von 4.5 % für die Umwandlung von Solarenergie in chemische Energie.^[54] Spätere Bestrebungen konzentrierten sich auf Fe₂O₃ als Photoanode, sodass dieselben Autoren vor kurzem STH-Effizienzen von 1.17 und 3.1 % für nanostrukturierte Fe₂O₃/DSSC- bzw. WO₃/DSSC-Elemente erzielten.^[55] Im Allgemeinen wird die Leistung durch den Photostrom begrenzt,

der von der Metalloxid-Photoelektrode bereitgestellt werden kann. Eine diesbezügliche Verbesserung ist Thema vieler aktueller Arbeiten zu Metalloxid- und Oxynitrit-Elektroden, während eine immer mehr Arbeitsgruppen wieder den Hybrid-Photoelektroden-Ansatz aufgreifen.^[56–60]

4.3. Eigenständige künstliche Blätter im Vergleich mit verdrahteten Systemen

4.3.1. Eigenständige drahtlose Vorrichtungen

Die Wasserspaltung durch ein drahtloses künstliches Blatt ist konzeptionell aus zwei Gründen attraktiv: 1) Die Abwesenheit von Drähten und externen Verbindungen vereinfacht die Gestaltung des Geräts enorm und senkt die Kosten und 2) Wasserstoff und Sauerstoff entstehen an entgegengesetzten Seiten des Blattes, sodass die Trennung der Reaktionsprodukte trivial ist. Die Hauptaufgabe liegt im effizienten Transport der Protonen von der Anode zur Kathode. Selbst geringe Oberflächen von wenigen cm² führen zu signifikanten Ohmschen Spannungsabfällen und großen Abnahmen in der Gesamteffizienz. Dies wird am etwa 2 cm² großen Dreifach-a-Si-Element von Nocera et al. deutlich, das STH-Effizienzen von 4.7% und 2.5% für drahtgebundene bzw. drahtlose Anordnungen aufweist.^[43] Eine mögliche Lösung ist der Einbau strukturierter Photoelektroden auf gegenüberliegenden Seiten einer protonenleitenden Membran (siehe Abschnitt 5.2), jedoch hat die erhöhte Komplexität der Apparatur ihren Preis.

4.3.2. Drahtgebundene Systeme für Solarbrennstoff

Das Layout eines drahtgebundenen Geräts ähnelt teilweise einem Elektrolysatoren, weshalb ähnliche Design-Überlegungen gelten. Zum Beispiel muss der Abstand zwischen den (Photo)Elektroden so gering wie möglich sein, um Ohmsche Verluste zu verringern, jedoch größer als die Gasblasen, um eine Verringerung der effektiven Fläche der Festflüssig-Grenzschicht zu vermeiden. Weiterhin wird eine Art Membran benötigt, die die entstehenden Gase trennt und dennoch eine effiziente Protonenleitung gewährleistet. Trotzdem gibt es entscheidende Unterschiede zwischen photoelektrochemischen Elementen und Elektrolyseapparaturen. Vor allem sind typische Stromdichten für PEC-Elemente beinahe zwei Größenordnungen kleiner als bei Elektrolyseapparaturen (20 mA cm^{-2} gegenüber 1 A cm^{-2}). Dies reduziert die Anforderungen an die Ionenleitfähigkeit der Membran stark. Zudem ist die Überführung von Wasserstoff in PEC-Elementen wahrscheinlich weniger ein Problem, außer sie sind für die Wasserstoff- und Sauerstoff-Produktion unter hohen Drücken konzipiert. Dagegen kann die optische Transparenz für einige PEC-Bauformen ein zusätzliches und herausforderndes Gestaltungskriterium sein. Bisher sind sehr wenige chemisch-technische Studien zu eigenständigen PEC-Geräten zur Wasserspaltung durchgeführt worden, und wir sehen einen deutlichen Bedarf an solchen Studien voraus, um Bemühungen in dieses aufstrebende Gebiet zu lenken.

Neben den höheren Effizienzen, die erreicht werden können, haben verdrahtete PEC/PV-Tandemzellen den Vor-

teil, dass zwischen einem Stromerzeugungsmodus und einem Brennstoffherstellungsmodus gewechselt werden kann. Die Brennstoffherstellung wird nur dann genutzt, wenn das Angebot an Solarenergie den Bedarf an Strom überschreitet. Dies ist prinzipiell wünschenswert, da die direkte Verwendung aus Solarenergie erzeugter Elektrizität minimale Wandlungsverluste verursacht und deshalb immer einer Zwischenspeicherung in Form eines Brennstoffs vorzuziehen ist. Es ist jedoch fraglich, ob dieser Nutzen die Kosten eines solchen relativ komplizierten Systems überwiegt, besonders wenn man bedenkt, dass weniger als 20% der gesamten Energie in Form von Elektrizität genutzt werden. Ein abgestimmter Mix aus Photovoltaikmodulen und Brennstoffproduzierenden Geräten mag eine ausreichende Flexibilität bei geringer Gesamtkomplexität und -kosten liefern.

5. Nanoarchitekturen zur Wasserspaltung und Solarbrennstoffaggregate

5.1. Nanostrukturierte Elemente

Eine der größten Probleme bei solar betriebenen Brennstoffzellen ist die Suche nach halbleitenden Photoelektroden, die eine gute Lichtabsorption im sichtbaren Bereich mit einer effizienten Ladungstrennung und hoher chemischer Stabilität kombinieren.^[61] Bis heute wurde kein Material gefunden, das diese Eigenschaften in gewünschtem Ausmaß vereint. Metalloxide bieten chemische Stabilität, haben jedoch häufig große Bandlücken, mäßige optische Absorptionskoeffizienten, geringe katalytische Aktivität sowie geringe Ladungsträgerbeweglichkeiten und Lebensdauer.^[62] Die Nanostrukturierung erwies sich als besonders erfolgreicher Ansatz, um einige dieser Probleme auf einmal zu begegnen. Hochporöse Nanostrukturen können um bis zu drei Größenordnungen erweiterte Oberflächen aufweisen, was die Zahl katalytisch aktiver oder verankerter Stellen, zum Beispiel für Farbstoffmoleküle, stark erhöht.^[63] Typische Strukturgrößen können eingestellt werden, um der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger zu entsprechen und damit die Rekombination zu vermindern. Grätzel et al. haben diesen Ansatz für Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) perfektioniert, sodass die Effizienz ihrer nanostrukturierten Elektroden, hergestellt durch chemische Gasphasenabscheidung bei Atmosphärendruck (atmospheric pressure chemical vapor deposition, APCVD), nun die eines Hämatit-Einkristalls übertrifft (Abbildung 8).^[56] Augustynski et al. nutzten stark streuende mesoporöse Morphologien, um die optische Absorption von WO_3 zu verbessern, was trotz der relativ breiten Bandlücke von WO_3 zu beeindruckenden AM-1.5-Photoströmen von nahezu 3 mA cm^{-2} führte.^[64] Ein jüngeres Beispiel eines DSSC-inspirierten Wasserspaltungssystems unter Verwendung von kolloidalem Iridiumoxid wurde von Mallouk et al. beschrieben (siehe den vorherigen Abschnitt).^[65,66]

Zusammen mit den bereits erwähnten Vorteilen bringen nanostrukturierte Morphologien auch gewisse Komplikationen mit sich. Während einige Stellen der Oberfläche als katalytisch aktive Zentren wirken können, fungieren andere als Ladungsrekombinationszentren. Um die Oberflächenre-

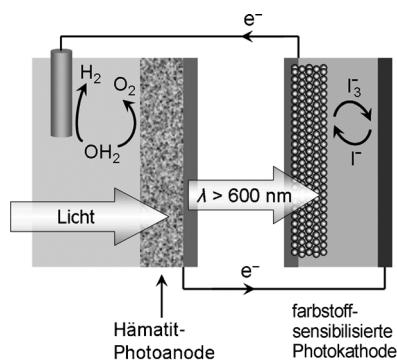


Abbildung 8. Tandemanordnung aus einer PV-Wasserspaltungszelle mit nanostrukturierter Hämatit-Photoanode und einer Farbstoffsolarzelle.

kombination zu unterdrücken, müssen Strategien zur Passivierung der Defekte entwickelt werden. Ein neues Beispiel ist die Passivierung von Oberflächenzuständen bei nanostrukturiertem Hämatit durch eine dünne Al_2O_3 -Beschichtung, aufgebracht durch Atomlagenabscheidung.^[67] Ein anderes Problem ist die Lichtstreuung. Stark streuende Frontelektroden in einer Tandemzelle könnten verhindern, dass das einfallende Licht die darunterliegenden Schichten erreicht. Eine ausführliche Studie von Brillet et al. zu nanostrukturierten Hämatit-Elektroden, die mit einer nanostrukturierten Farbstoffsolarzelle kombiniert waren, zeigten, dass die Streuung die Gesamteffizienz um den Faktor 2.5 reduzieren kann.^[55] In diesem speziellen Beispiel beobachtete man die höchste Effizienz (1.36% STH), wenn nanostrukturiertes Hämatit und zwei DSSCs hintereinander platziert waren. Letztlich müssen die gewünschten Nanostrukturen angefertigt werden. Während manche Anleitungen einfach und direkt sind, beinhalten andere die Verwendung von Mustern und sind komplexer. Wenn auch Nanostrukturierung häufig unvermeidbar ist, um intrinsische Grenzen eines Materials zu umgehen (und unter Forschern sehr beliebt ist), sollte sie doch als „notwendiges Übel“ betrachtet werden.

5.2. Nanodrähte und Nanosäulen-Anordnungen

Viele aktuelle Bestrebungen richten sich auf hochentwickelte Nanostrukturen, basierend auf Nanodrähten, Nanosäulen und Nanoröhrenanordnungen.^[61, 68–76] Ein ansprechendes Beispiel ist das Silicium-basierte Nanodraht-Konzept, das vom Joint Center for Artificial Photosynthesis (JCAP) in den USA (Caltech, Berkeley) vorgeschlagen wurde.^[77, 78] Eine entscheidende Komponente ist die protonenleitende Membran, in der die Nanodrähte eingebettet werden müssen (Abbildung 9).^[79, 80] Eine weitere Aufgabe ist die Funktionalisierung dieser Nanodrähte mit passenden Katalysatoren, sowohl für die Wasseroxidation als auch für die Reduktion von Protonen. All diese Komponenten in einem eigenständigen kosteneffizienten Gerät zur solaren Wasserspaltung zu packen, ist eine große Herausforderung, aber die möglichen Belohnungen sind hoch und haben garantiert grundlegenden Einfluss auf andere Forschungsgebiete. Kürzlich wurden p-Silicium-Nanosäulen entwickelt, die en-

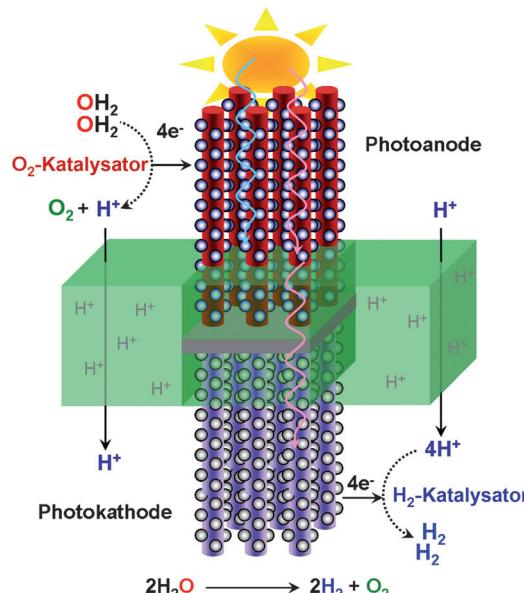


Abbildung 9. Ein Entwurf des künstlichen Blattes nach Vorschlag des JCAP, basierend auf Anordnungen lichtsammelnder Nano-/Mikrodrähte, eingebettet in eine protonenleitende Membran und überzogen mit O_2 - und H_2 -entwickelnden Katalysatoren für die Wasserspaltung.

ergiearme Photonen des Sonnenspektrums absorbieren.^[81] Mit Molybdäntetrasulfid(Mo_3S_4)-Clustern an der Oberfläche modifiziert, wurde diese bioinspirierte molekulare Anordnung als hocheffiziente Photokathode für die Wasserstofferzeugung vorgestellt. Die H_2 -Entwicklung mit einer Umwandlungseffizienz (Solarenergie zu Wasserstoff) von über 10% ist mit einer Platin-Kathode vergleichbar.

5.3. TiO_2 -Nanoröhren-Anordnungen

Vertikal ausgerichtete und hoch geordnete Titandioxid-Nanoröhren-Anordnungen bieten eine großoberflächige Nanoarchitektur mit bemerkenswerten Eigenschaften, die in photoelektrochemischen Systemen zur H_2 -Herstellung und zur photokatalytischen CO_2 -Reduktion hin zu flüssigen Kohlenwasserstoffen genutzt werden können.^[82] Vertikal ausgerichtete p-Cu-Ti-O-Nanoröhrenanordnungen auf ebenen FTO-beschichteten Glassubstraten wurden anodisch in Ethylenglycol/ NH_4F -Gemischen entwickelt und Dioden mit p-n-Übergang zur photoelektrochemischen Wasserspaltung in Kombination mit n- TiO_2 -Nanoröhrenfilmen hergestellt. In einem aufeinanderfolgenden Aufbau wird bei Belichtung die UV-Strahlung von der n- TiO_2 -Seite absorbiert, während die sichtbare Strahlung zur p-Cu-Ti-O-Seite durchdringt. In einer photoelektrochemischen Reaktion wird Wasserstoff auf der p-Cu-Ti-O-Seite und Sauerstoff auf der n- TiO_2 -Seite der Diode gebildet. Unter globaler AM-1.5-Belichtung ergeben solche photokorrosionsstabilen Dioden aus preiswerten und reichlich vorhandenen Materialien Photoströme von etwa 0.25 mA cm^{-2} mit einer Photoumwandlungseffizienz von 0.30%.^[83] Die Leistung dieser PEC-Zelle kann durch weitere Materialoptimierung, Nanostrukturierung sowie Elektrolytselektion und -optimierung verbessert werden.^[82, 83]

Ein weiterer Typ eines lichtgetriebenen elektrochemischen Systems mit vertikal orientierten, kohlenstoffdotierten Titandioxid($\text{TiO}_2\text{-xCx}$)-Nanoröhren wurde von Bard et al. entwickelt (Abbildung 10a).^[84] Der Zweck der Kohlenstoff-

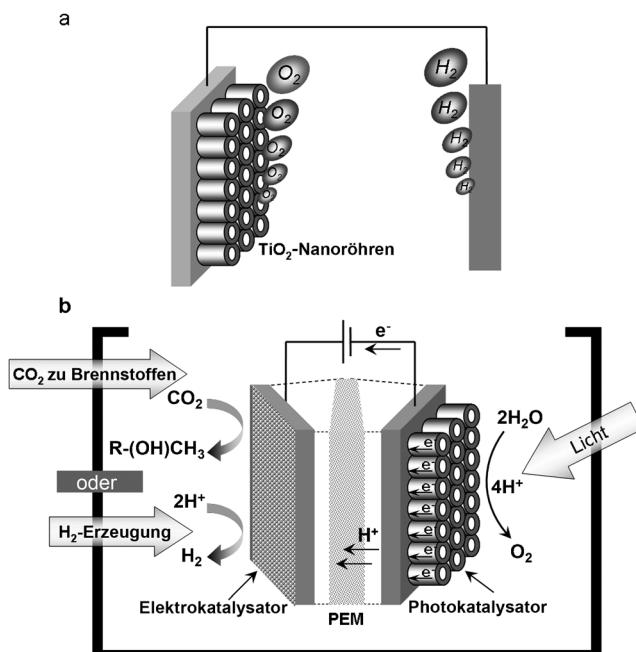


Abbildung 10. a) TiO_2 -Photoanode zur Optimierung der photokatalytischen Aktivität für die Wasserspaltung; b) Solarbrennstoffzelle (künstliches Blatt) in Entwicklung an der Universität Messina. Mit der Nafion-Membran zeigt die Anordnung eine Elektrode aus einer TiO_2 -Nanoröhren-Anordnung mit Fe-Nanopartikeln auf N-dotierten Kohlenstoffnanoröhren, die als Photokatalysator für die Wasseroxidation und als Elektrokatalysator für die CO_2 -Reduktion fungieren. PEM = Polyelektrolytmembran. Wiedergabe nach Lit. [85].

dotierung besteht darin, dass die TiO_2 -Matrix einen signifikanten Anteil des Sonnenlichts absorbieren soll und nach Anregung sollten Elektron und Lochpaare innerhalb der Raumladungsschicht (5–200 nm) an der Elektrolyt-Halbleiter-Grenzfläche lokalisiert sein. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht (> 420 nm) zeigten die $\text{TiO}_2\text{-xCx}$ -Nanoröhren-Anordnungen höhere Photostromdichten als reine TiO_2 -Nanoröhren-Anordnungen.^[84] Die Effizienz der Wasserspaltung war ebenfalls höher und der gesamte Photostrom war 20-fach größer als bei einem aus TP-25-Nanopartikeln entwickelten TiO_2 -Film. Weiterhin arbeiten mehrere Forschungsgruppen an der Verwendung von TiO_2 und anderen photoaktiven Materialien zur Entwicklung künstlicher Blätter. Ein modulares Design eines künstlichen Blattes in Arbeit an der Universität von Messina (Italien) für Solarbrennstoffe nutzt einen neuartigen photoelektrokatalytischen Ansatz. Das Konzept basiert auf der Photoelektrolyse von Wasser oder auf dem Photoreformierung von Ethanol an der Photoanode zur Herstellung von solarem H_2 sowie der Gasphasenkonversion von CO_2 zu 2-Propanol an der Kathode in Verbindung mit H_2 /Protonen (Abbildung 10b).^[85] Die Photoanode besteht aus vertikal ausgerichteten, dotierten TiO_2 -Nanoröhren, die für eine verbesserte Lichtsammlung, guten Elektronentransport

sowie schnelle Sammlung und Diffusion von Protonen entwickelt wurden. Die kathodische Reaktion für die elektrokatalytische CO_2 -Reduktion basiert auf Eisennanopartikeln, die über leitenden N-dotierten Kohlenstoffnanoröhren (CNT) fein zerteilt wurden, welche dann auf ein Kohlenstofftuch (CC), das als Transportmaterial für Elektronen fungiert, aufgebracht wurden. An der Fe/N-CNT-basierten Gasdiffusions- CO_2 -Reduktionskathode entsteht als primäres Reaktionsprodukt 2-Propanol. Weitere Optimierungsversuche hinsichtlich Design und Leistung verwenden hochgeordnete TiO_2 -Nanoröhrenanordnungen als photoaktive Membran, um die Nafion-Protonenaustauschsicht zu ersetzen, die den Oberflächenprozess (assoziiert mit Oberflächen-Peroxospezies) signifikant dämpft, was die „Steady-State“-Effizienz einschränkt.^[85, 86]

In einer Neuentwicklung werden die TiO_2 -Nanokanäle mit einem Polyvinylalkohol oder Polyacrylamid-Hydrogelen, die Heteropolysäuren (HPA) wie $\text{H}_{3+n}\text{PV}_{n}\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40}$ enthalten, gefüllt, was den Protonentransport fördert und als Sensibilisator für die Injektion von Elektronen (nach Absorption von sichtbarem Licht) in das Leitungsband der halbleitenden TiO_2 -Nanoröhren-Anordnungen wirkt.^[86] Obwohl TiO_2 ein überragendes Medium zum Elektronentransport ist und gute photokatalytische Aktivität und hohe chemische Stabilität aufweist, gehen PEC-Forscher zunehmend davon aus, dass TiO_2 als Lichtabsorber für Anwendungen mit Solarenergieumwandlung tatsächlich nicht geeignet ist. Die hohe Bandlücke beschränkt die maximale Energieumwandlungseffizienz auf 1–2 % und der durch Dotierung erzielte Gewinn bei der Absorption von sichtbarem Licht wird durch die erhöhte Ladungsträgerrekombination eingebüßt. Eine der Hauptaufgaben im PEC-Feld ist deshalb die Suche nach neuen und stabilen anorganischen Lichtabsorbern. Multinäre Oxide und Oxynitride wie BiVO_4 und TaON erscheinen als vielversprechende Materialklassen.^[57, 59, 60] Besonders Oxynitrid-Materialien bieten vernünftige chemische Stabilität bei relativ schmalen Bandlücken. Die schmale Bandlücke beruht auf dem Mischen der 2p-Orbitale des Sauerstoffs mit den höherenergetischen 2p-Orbitalen des Stickstoffs. $\beta\text{-TaON}$ ist eines der bekanntesten Beispiele mit einer Bandlücke von 2.4 eV sowie Leitungs- und Valenzbandkanten, die sich über die Wasserreduktions- und Oxidationspotentiale erstrecken.^[87] Domen und Abe leisteten bahnbrechende Arbeiten mit diesem Material^[87–90] und erhielten Photoströme von über 4 mA cm^{-2} bei Verwendung eines CoO_x -Katalysators zur Wasseroxidation.^[90] Schwierigkeiten bei diesem Material sind die hohe Temperatur, die zur Nitridierung erforderlich sind und der enge Bereich der Reaktionsbedingungen, unter denen phasenreines, photoaktives $\beta\text{-TaON}$ gewonnen werden kann.

5.4. Selbstdaggregierte supramolekulare Strukturen für künstliche Blätter

Die modularen Einheiten für Lichtsammlung, Ladungstrennung und Oxidations-/Reduktionskatalyse müssen auf synergistische Weise eingegliedert werden, um die Leistung des gewünschten eigenständigen Bauteils zur Umwandlung

von Solarenergie in Brennstoff zu optimieren. Eine integrierte lichtgetriebene Wasserspaltungszelle für O₂- und Wasserstofferzeugung mit einem an katalytische Module gekoppelten Ruthenium-Farbstoff wurde getestet, zeigt jedoch sehr geringe Effizienz (unter 1%).^[36] Alternativ zu molekularen Materialien und nanostrukturierten Systemen zur Lichtabsorption und -konversion können auch selbstorganisierte supramolekulare Aggregate aus biomimetischen Lichtsammleinheiten und Modulen zur Ladungstrennung in Solarbrennstoffzellen verwendet werden.^[8] Effiziente biologisch inspirierte Lichtsammelsysteme aus tubulären Chlorosomen, selbstorganisierten Chlorophyllen oder Chlorin-Anordnungen (zusammen mit passender Energiefalle und Donor-Akzeptor-Paar) könnten als vielversprechender Ausgangspunkt zum Aufbau eines Modellsystems für Solarbrennstoff fungieren.^[91]

Natürliche Chlorin-Biomimetika, die sich auch selbst gegen Abbau schützen, können zur Selbstorganisation für Solarbrennstoffzellen programmiert werden.^[8,91] Solch ein System wurde kürzlich vorgestellt, um ein künstliches supramolekulares Lichtsammelaggregat mit Pheophytin als Energiefalle und einer Fullereneinheit als Elektronenakzeptorstelle anzufertigen (Abbildung 11). Mit einem passenden Donor-

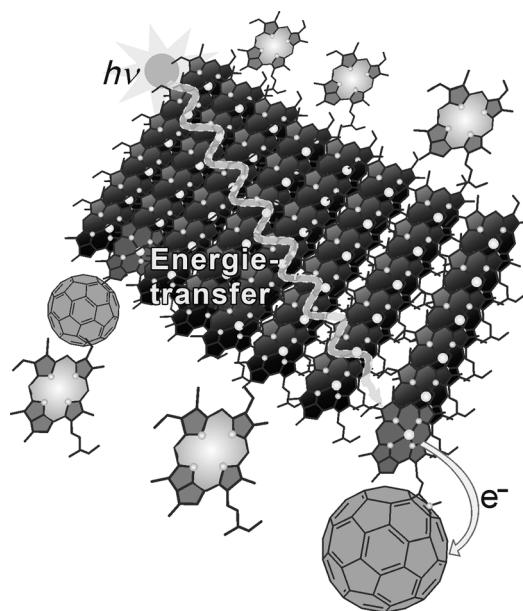


Abbildung 11. Ein künstliches, supramolekulares Lichtsammelsystem mit Pheophytin und Fullereneinheit als Ladungsseparatoren/Akzeptoren.

material auf der einen Seite kann der H₂ entwickelnde Katalysator auf der Akzeptorseite immobilisiert werden, um eine supramolekulare Halbzellenanordnung zur Gewinnung von Wasserstoff aus Solarenergie zu demonstrieren. Für eine barrierefreie Lichtabsorption und Ladungstrennung in Kombination mit H₂/O₂-Katalysatoren für Solarbrennstoffsysteme können die selbstaggregierten Porphyrin- und Chlorin-Systeme durch robustere Naphthalindimid(NDI)- und Perylendiimid(PDI)-Farbstoffe ersetzt werden.^[92,93]

6. Zusammenfassung

Sonnenlicht kann in einem künstlichen Blatt eingefangen und genutzt werden, um durch Spaltung von Wasser saubere Brennstoffe zu produzieren. Die Hauptschwierigkeit bei der Entwicklung einer stabilen und leistungsfähigen Vorrichtung zur solaren H₂/O₂-Gewinnung liegt darin, die molekularen und/oder anorganischen Komponenten so zu verbinden, dass die individuelle Lichtabsorption, die Ladungstrennung und die katalytischen Funktionalitäten optimiert sind. Die Kombination von biologisch inspirierten molekularen Anordnungen mit nanostrukturierten anorganischen Materialien scheint ein besonders aussichtsreicher Weg zu sein. Die Oxidation von Wasser zu molekularem Sauerstoff ist der schwierigste Schritt. Sobald dieses Problem gelöst ist, kann die Reaktion mit der direkten Reduktion von CO₂ zu Kohlenwasserstoffen und anderen Chemikalien verknüpft werden. In diesem Kurzaufsatzen haben wir einige neue Entwicklungen auf dem Gebiet der elektrochemischen und photoelektrokatalytischen Systeme zur Wasseroxidation besprochen, die auch als künstliche Photosynthesemodelle konstruiert wurden. Das nächste Ziel ist die Entwicklung eines künstlichen Blattes, um mit Elektronen und Protonen aus Wasser H₂ und O₂ herzustellen. Auf dem Weg zu biologisch inspirierten katalytischen Einheiten zur Wasseroxidation wurden verschiedene molekulare Komplexe und Organometallverbindungen auf Elektrodenoberflächen mit und ohne Lichtquelle untersucht. Nanostrukturierte Systeme, die für Wasserelektrolysezellen auf leitenden Oberflächen funktionalisiert wurden, sind eingeführt worden. Der Schwerpunkt liegt zwar auf Wasserstoff als Brennstoff aus der Wasserspaltung, daneben erläutern wir aber auch die Verwendung von Protonen aus der Wasseroxidation, um Kohlenstoffdioxid zu nützlichen Chemikalien zu reduzieren. Schließlich haben wir die neu entwickelten Konzepte und Technologien in Solarbrennstoffvorrichtungen und das Design der supramolekularen Architektur mit selbstorganisierten Biomimetika für das künstliche Blatt zusammengefasst.

7. Ausblick

Das wissenschaftliche und politische Interesse an der Konversion von breit verfügbaren Ressourcen wie CO₂ und Wasser in erneuerbare Brennstoffe mithilfe reichlich auf der Erde vorhandener Materialien wächst außerordentlich. Die durch Solarenergie getriebene katalytische Wasserspaltung kann eine der aussichtsreichsten und denkbarsten Lösungen bei dieser Suche sein. Vom thermodynamischen Standpunkt ist die Wasseroxidation ein energieintensiver Prozess mit hohen Aktivierungsbarrieren und Überspannungen, jedoch könnte ein vernünftiges Katalysatordesign in Synergie mit einem effizienten Lichtsammelsystem die Wasserspaltung und Herstellung von Solarbrennstoffen mit attraktiver Effizienz ermöglichen. Neuer Fortschritt auf dem Gebiet der lichtgetriebenen katalytischen Wasserspaltung und dem künstlichen Blatt wird auch deutlich durch das aktuelle Interesse vieler Regierungen und der Mitarbeit mehrerer Forschungsgruppen weltweit in der einen oder anderen Weise.

Das schwedische Konsortium für künstliche Photosynthese, das BioSolarCells-Konsortium in den Niederlanden, das Joint Centre for Artificial Photosynthesis (JCAP), gefördert von Caltech und UC Berkeley, und das koreanische Zentrum für künstliche Photosynthese (KCAP) sind die Hauptakteure im Solar-Brennstoff-Konversionsgeschäft, gefördert durch große Budgets und unterstützt von großen und effizienten wissenschaftlichen Forschungsteams. In naher Zukunft wird ein starker Ertrag in Form unternehmerischer Initiativen und industrieller Wechselbeziehungen in Verbindung mit der Energieproduktion, dem Fahrzeugsektor und der Katalyse für nachhaltige Materialien erwartet. Dieser Weg führt stetig in Richtung eines Sonnenlicht-gesteuerten katalytischen Modellsystems zur Herstellung erneuerbarer Brennstoffe mit Wasser als Ausgangsstoff. Allerdings existieren noch viele Herausforderungen und offene Fragen auf diesem Gebiet, sowohl zu wissenschaftlichen als auch zu technologischen Aspekten. Starker Einsatz, rationales Denken, hart arbeitende wissenschaftliche Teams und Investitionen von politischer Seite könnten eine effiziente und praktikable Solarbrennstoffzelle Realität werden lassen.

K.S.J. dankt für die finanzielle Unterstützung des Higher Education Commission (HEC) Government of Pakistan. Die Autoren möchten dem Scientific and Technological Research Council of Turkey, TUBITAK danken (Grant: 110M803).

Eingegangen am 8. Januar 2013

Online veröffentlicht am 19. August 2013

Übersetzt von Dr. Margit Knauer, Bensheim

- [1] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446–6473.
- [2] R. Cao, W. Laia, P. Du, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8134–8157.
- [3] a) K. S. Joya, H. J. M. de Groot, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 8787–8799; b) K. S. Joya, *Molecular Catalytic System for Efficient Water Splitting*, Dissertation, Universität Leiden (Niederlande), **2011**.
- [4] D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 767–776.
- [5] R. Angamuthu, P. Byers, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *Science* **2010**, *327*, 313–315.
- [6] a) M. Halmann, *Nature* **1978**, *275*, 115–116; b) H. Li, P. H. Opgenorth, D. G. Wernick, S. Rogers, T.-Y. Wu, W. Higashide, P. Malati, Y.-X. Huo, K. M. Cho, J. C. Liao, *Science* **2012**, *335*, 1596.
- [7] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 9–26.
- [8] K. S. Joya, J. L. Vallés-Pardo, Y. F. Joya, T. Eisenmayer, B. Thomas, F. Buda, H. J. M. de Groot, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 35–47.
- [9] T. J. Meyer, *Nature* **2008**, *451*, 778–779.
- [10] C. J. Gagliardi, A. K. Vannucci, J. J. Concepcion, Z. Chen, T. J. Meyer, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7704–7717.
- [11] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1890–1898.
- [12] a) X. Sala, I. Romero, M. Rodríguez, L. Escriche, A. Llobet, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2882–2893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2842–2852; b) M. M. Najafpour, T. Ehrenberg, M. Wiechen, P. Kurz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2281–2285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2233–2237.
- [13] H. Yamazaki, A. Shouji, M. Kajita, M. Yagi, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2483–2491.
- [14] a) J. L. Vallés-Pardo, M. C. Guijt, M. Iannuzzi, K. S. Joya, H. J. M. de Groot, F. Buda, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 140–146; b) K. S. Joya, H. J. M. de Groot, *Proceedings of the 4th ECCLS*, **2011**, *S*, 51–54.
- [15] L. Duan, L. Tong, Y. Xua, L. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3296–3313.
- [16] P. D. Tran, L. H. Wong, J. Barber, J. S. C. Loo, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5902–5918.
- [17] V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7376–7405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7238–7266.
- [18] H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724–761.
- [19] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1555–1614.
- [20] M. Liao, J. Feng, W. Luo, Z. Wang, J. Zhang, Z. Li, T. Yu, Z. Zou, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3066–3074.
- [21] G. Zhu, Y. V. Geletii, P. Kögerler, H. Schilder, J. Song, S. Lense, C. Zhao, K. I. Hardcastle, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2084–2090.
- [22] a) K. Takanabe, K. Domen, *Green* **2011**, *1*, 313–322; b) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–278.
- [23] R. Subbaraman, D. Tripkovic, K.-C. Chang, D. Strmcnik, A. P. Paulikas, P. Hirunsit, M. Chan, J. Greeley, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 550–557.
- [24] X. Liu, F. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1115–1136.
- [25] D. B. Grotjahn, D. B. Brown, J. K. Martin, D. C. Marelius, M.-C. Abadjian, H. N. Tran, G. Kalyuzhny, K. S. Vecchio, Z. G. Specht, S. A. Cortes-Llamas, V. Miranda-Soto, C. van Niekerk, C. E. Moore, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19024–19027.
- [26] A. K. Poulsen, A. Rompel, C. J. McKenzie, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7076–7080; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6916–6920.
- [27] P. Kurz, G. Berggren, M. F. Anderlund, S. Styring, *Dalton Trans.* **2007**, *4258–4261*.
- [28] E. A. Karlsson, B.-L. Lee, T. Åkermark, E. V. Johnston, M. D. Kärkäs, J. Sun, Ö. Hansson, J.-E. Bäckvall, B. Åkermark, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11919–11922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11715–11718.
- [29] L. Duan, F. Bozoglian, S. Mandal, B. Stewart, T. Privalov, A. Llobet, L. Sun, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 418–423.
- [30] T. Wada, K. Tsuge, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1539–1542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1479–1482.
- [31] J. Mola, E. Mas-Marza, X. Sala, I. Romero, M. Rodríguez, C. Viñas, T. Parella, A. Llobet, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5914–5916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5830–5832.
- [32] J. J. Concepcion, J. W. Jurss, P. G. Hoertz, T. J. Meyer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9637–9640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9473–9476.
- [33] K. S. Joya, N. K. Subbaiyan, F. D'Souza, H. J. M. de Groot, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9739–9743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9601–9605.
- [34] F. Li, B. Zhang, X. Li, Y. Jiang, L. Chen, Y. Li, L. Sun, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12484–12487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12276–12279.
- [35] S. M. Barnett, K. I. Goldberg, J. M. Mayer, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 498–502.
- [36] W. J. Youngblood, S.-H. A. Lee, K. Maeda, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1966–1973.
- [37] L. Li, L. Duan, Y. Xu, M. Gorlov, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7307–7309.
- [38] R. Brimblecombe, A. Koo, G. C. Dismukes, G. F. Swiegers, L. Spiccia, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2892–2894.
- [39] R. K. Hocking, R. Brimblecombe, L.-Y. Chang, A. Singh, M. H. Cheah, C. Glover, W. H. Casey, H. Spiccia, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 461–466.

- [40] a) Lit. [25]; b) U. Hintermair, S. M. Hashmi, M. Elimelech, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9785–9795.
- [41] J. Newman, P. G. Hoertz, C. F. Bonino, J. A. Trainham, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A1722–A1729.
- [42] R. E. Rocheleau, E. L. Miller, A. Misra, *Energy Fuels* **1998**, *12*, 3–10.
- [43] S. Y. Reece, J. A. Hamel, K. Sung, T. D. Jarvi, A. J. Esswein, J. J. H. Pijpers, D. G. Nocera, *Science* **2011**, *334*, 645–648.
- [44] M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072–1075.
- [45] Y. Surendranath, M. Dinca, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2615–2620.
- [46] D. A. Lutterman, Y. Surendranath, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3838–3839.
- [47] S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, T. Soga, M. Umeno, H. Tributsch, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8920–8924.
- [48] M. F. Weber, M. J. Dignam, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 1258–1265.
- [49] O. Khaselev, J. A. Turner, *Science* **1998**, *280*, 425–427.
- [50] R. F. Service, *Science* **2011**, *334*, 925–927.
- [51] Report: B. D. James, G. N. Baum, J. Perez, K. N. Baum, *Techneconomic Analysis of Photoelectrochemical (PEC) Hydrogen Production*, **2009**. Virginia, Directed Technologies Inc.
- [52] E. L. Miller, R. E. Rocheleau, S. Khan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 907–914.
- [53] E. L. Miller, D. Paluselli, B. Marsen, R. E. Rocheleau, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *88*, 131–144.
- [54] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338–344.
- [55] a) J. Brillet, M. Cornuz, F. Le Formal, J. H. Yum, M. Grätzel, K. Sivula, *J. Mater. Res.* **2010**, *25*, 17–24; b) J. Brillet, J. H. Yum, M. Cornuz, T. Hisatomi, R. Solarska, J. Augustynski, M. Grätzel, K. Sivula, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 824–828.
- [56] a) K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 432–449; b) Lit. [55a].
- [57] F. F. Abdi, N. Firet, R. van de Krol, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 490–496.
- [58] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, E. Thimsen, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 456–461.
- [59] R. Abe, M. Higashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11828–11829.
- [60] S. Banerjee, S. K. Mohapatra, M. Misra, *Chem. Commun.* **2009**, 7137–7139.
- [61] R. van de Krol, Y. Q. Liang, J. Schoonman, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2311–2320.
- [62] *Photoelectrochemical Hydrogen Production* (Hrsg.: R. van de Krol, M. Grätzel), Springer, New York, **2012**.
- [63] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [64] B. D. Alexander, P. J. Kulesza, L. Rutkowska, R. Solarska, J. Augustynski, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2298–2303.
- [65] W. J. Youngblood, S. H. A. Lee, Y. Kobayashi, E. A. Hernandez-Pagan, P. G. Hoertz, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 926–927.
- [66] A. Harriman, I. J. Pickering, J. M. Thomas, P. A. Christensen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 2795–2806.
- [67] F. Le Formal, N. Tetreault, M. Cornuz, T. Moehl, M. Gratzel, K. Sivula, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 737–743.
- [68] I. S. Cho, Z. B. Chen, A. J. Forman, D. R. Kim, P. M. Rao, T. F. Jaramillo, X. L. Zheng, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4978–4984.
- [69] J. H. Noh, H. S. Han, S. Lee, J. Y. Kim, K. S. Hong, G. S. Han, H. Shin, H. S. Jung, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 829–835.
- [70] J. R. Maiolo, B. M. Kayes, M. A. Filler, M. C. Putnam, M. D. Kelzenberg, H. A. Atwater, N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12346–12347.
- [71] S. W. Boettcher, J. M. Spurgeon, M. C. Putnam, E. L. Warren, D. B. Turner-Evans, M. D. Kelzenberg, J. R. Maiolo, H. A. Atwater, N. S. Lewis, *Science* **2010**, *327*, 185–187.
- [72] D. D. Qin, C. L. Tao, S. A. Friesen, T. H. Wang, O. K. Varghese, N. Z. Bao, Z. Y. Yang, T. E. Mallouk, C. A. Grimes, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 729–731.
- [73] G. K. Mor, H. E. Prakasam, O. K. Varghese, K. Shankar, C. A. Grimes, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2356–2364.
- [74] M. T. Mayer, C. Du, D. W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12406–12409.
- [75] Y. J. Lin, S. Zhou, S. W. Sheehan, D. W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2398–2401.
- [76] X. J. Feng, T. J. Latempa, J. I. Basham, G. K. Mor, O. K. Varghese, C. A. Grimes, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 948–952.
- [77] <http://solarfuelshub.org>.
- [78] J. M. Spurgeon, M. G. Walter, J. F. Zhou, P. A. Kohl, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1772–1780.
- [79] J. M. Spurgeon, S. W. Boettcher, M. D. Kelzenberg, B. S. Brunswig, H. A. Atwater, N. S. Lewis, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3277–3281.
- [80] S. L. McFarlane, B. A. Day, K. McEleney, M. S. Freund, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1700–1703.
- [81] Y. Hou, B. L. Abrams, P. C. K. Vesborg, M. E. Bjorketun, K. Herbst, L. Bech, A. M. Setti, C. D. Damsgaard, T. Pedersen, O. Hansen, J. Rossmeisl, S. Dahl, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 434–438.
- [82] S. Rani, S. C. Roy, M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, S. Kim, S. Yoriya, T. J. LaTempa, C. A. Grimes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2780–2800.
- [83] G. K. Mor, O. K. Varghese, R. H. T. Wilkie, S. Sharma, K. Shankar, T. J. Latempa, K. S. Choi, C. A. Grimes, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1906–1911.
- [84] J. H. Park, S. Kim, A. J. Bard, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 24–28.
- [85] C. Ampelli, G. Centi, R. Passalacqua, R. Perathoner, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 292–301.
- [86] S. Bensaid, G. Centi, E. Garrone, S. Perathoner, G. Saracco, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 500–521.
- [87] W. J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1798–1803.
- [88] R. Abe, T. Takata, H. Sugihara, K. Domen, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1162–1163.
- [89] M. Higashi, K. Domen, R. Abe, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4138–4147.
- [90] M. Higashi, K. Domen, R. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6968–6971.
- [91] M. Katterle, V. Prokhorenko, A. Holzwarth, A. Jesorka, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *447*, 284–288.
- [92] a) S. V. Bhosale, C. H. Janiab, S. J. Langford, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 331–342; b) N. Sakai, J. Mareda, E. Vauthey, S. Matile, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4225–4237.
- [93] S. L. Suraru, U. Zschieschang, H. Klauk, F. Wurthner, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11504–11506.