

Die Kombination einer auf Photosystem 1 basierenden Photokathode und einer auf Photosystem 2 basierenden Photoanode zu einem Z-Schema-Analogon für biophotovoltaische Anwendungen**

Tim Kothe, Nicolas Plumeré, Adrian Badura, Marc M. Nowaczyk, Dmitrii A. Guschin, Matthias Rögner* und Wolfgang Schuhmann*

Die photosynthetische Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie folgt einem Z-Schema, das auf zwei sequentiellen photoinduzierten Ladungstransferschritten basiert (Abbildung 1 A). Zuerst erfolgt Wasserspaltung durch Photosystem 2 (PS2), wobei die angeregten Elektronen über eine Elektronentransportkette transferiert werden, sodass ein chemiosmotisches Potential generiert wird, das die Energie für die ATP-Synthese liefert. Photosystem 1 (PS1) transferiert nach Lichtabsorption und Ladungstrennung Elektronen über Ferredoxin zur Ferredoxin-NADP⁺-Oxidoreduktase für die Produktion von NADPH. Die Ladungstrennungsprozesse des Z-Schemas inspirierten die Entwicklung von Photosyntheseanalogen Systemen auf Basis organischer oder anorganischer Photosensibilisatoren, um Sonnenenergie in chemische Energie zu wandeln.^[1] Die Verbesserung der Lichtsammelausbeute der photosynthetischen Proteine kann weiter die Effizienz der solaren zur chemischen Energiewandlung in halb-artifiziellen Systemen steigern. Eine Vielzahl photobioelektrochemischer Halbzellen entweder basierend auf PS1^[2–4] oder PS2^[5–7] wurden vorgeschlagen. Allerdings konnte bis heute die autonome Wandlung von solarer in chemische Energie nicht demonstriert werden. Die von PS2 bereitgestellten Elektronen haben eine zu geringe Energie, und auf PS1 basierende Systeme benötigen für die Wandlung solarer in chemische Energie entweder sakrificielle Elektronen-

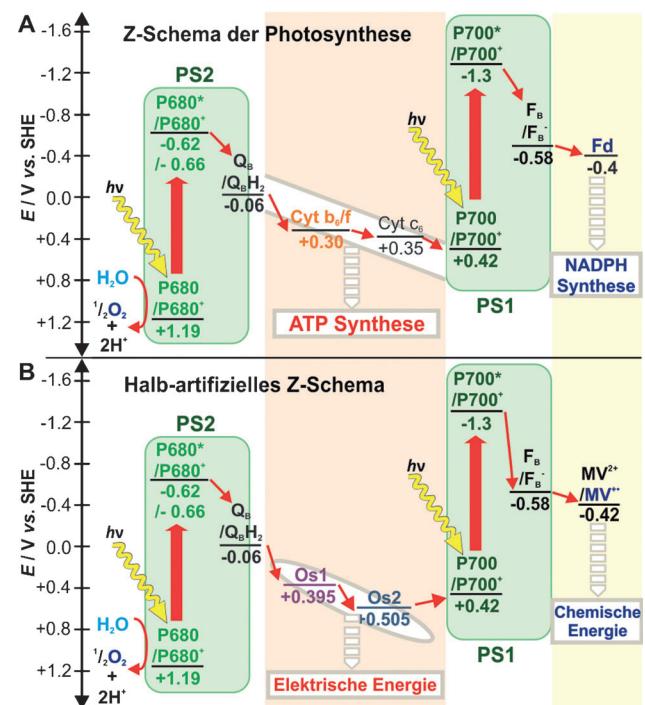


Abbildung 1. Elektronentransferpfade im Z-Schema der natürlichen Photosynthese (A) und im vorgeschlagenen gekoppelten halb-artifiziellem PS2/PS1-Schema (B): Alle Potentiale sind gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE) in Volt angegeben (die Werte für das natürliche Z-Schema sind aus Lit. [2, 6, 9, 11]). Große rote Pfeile symbolisieren die lichtinduzierte Ladungstrennung in PS2 und PS1.

donoren^[4] oder ein von außen angelegtes Potential.^[2] Diese Limitierungen können möglicherweise durch die serielle Kopplung beider Lichtenregungsprozesse von PS1 und PS2 in einem halb-artifiziellen Aufbau (Abbildung 1 B) überwunden werden.

Hier stellen wir einen ersten experimentellen Aufbau vor, um PS2 und PS1 seriell zu koppeln. Wir legen den Schwerpunkt auf die Erzeugung elektrischer Energie aus der Potentialdifferenz zwischen der Akzeptorseite von PS2 und der Donorseite von PS1 (Abbildung 1 B), d.h. auf den Teil, der zur ATP-Synthese im Z-Schema der natürlichen Photosynthese beiträgt. Allerdings ist unsere photobioelektrochemische Zelle so aufgebaut, dass eine Erweiterung des Prinzips auf die simultane Erzeugung elektrischer und chemischer Energie (vollständiges Analogon des Z-Schemas) prinzipiell möglich ist.

[*] T. Kothe, A. Badura, Dr. M. M. Nowaczyk, Prof. Dr. M. Rögner
Lehrstuhl für Pflanzenbiochemie, Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44780 Bochum (Deutschland)
E-Mail: matthias.roegner@rub.de

Dr. N. Plumeré, Dr. D. A. Guschin, Prof. Dr. W. Schuhmann
Analytische Chemie – Elektroanalytik & Sensorik und Center for
Electrochemical Sciences – CES, Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44780 Bochum (Deutschland)
E-Mail: wolfgang.schuhmann@rub.de

[**] Diese Arbeit wurde durch die EU und das Land NRW im Rahmen des HighTech NRW-Programms (N.P. und W.S.), durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung, BMBF (M.R.), durch den Exzellenzcluster RESOLV (EXC 1069, DFG; M.N., M.R., N.P. und W.S.) sowie durch die COST Aktion TD1102 Phototech (M.R., N.P. und W.S.) gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201303671> zu finden.

© 2013 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial Lizenz, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

Wir hatten früher gezeigt, dass auf PS2 oder PS1 basierende elektrochemische Halbzellen separat aufgebaut werden können: Das reduzierende Zentrum von PS2 wurde an die Elektrode über ein mit Os-Komplexen modifiziertes Hydrogel kontaktiert, wodurch hohe Photostromdichten mit bisher nicht erreichter Stabilität erhalten wurden.^[6] Analog wurde das oxidierende Zentrum von PS1 wieder über ein mit Os-Komplexen modifiziertes Redoxhydrogel mit einer Elektrode verbunden, wodurch hohe kathodische Photostrome erzielt werden konnten.^[2] Allerdings wurde in beiden Fällen das gleiche Redoxhydrogel verwendet.

Die Kombination einer auf PS1 basierenden Photokathode und einer auf PS2 basierenden Photoanode (Abbildung 2) resultiert in einer photovoltaischen Zelle, die in

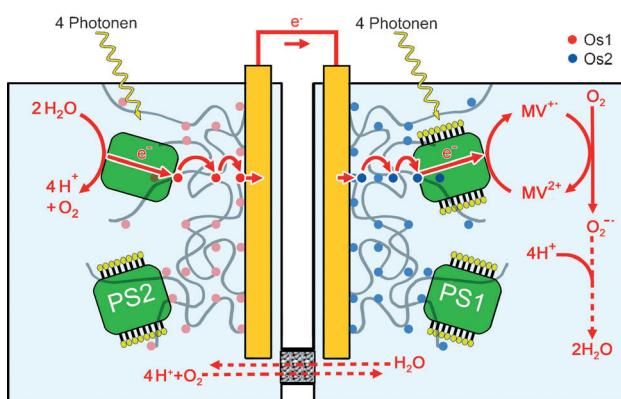


Abbildung 2. Vorgeschlagene biophotovoltaische Zelle, in der eine auf PS2 basierende Photoanode mit einer auf PS1 basierenden Photokathode kombiniert ist. Nach Absorption von Photonen wird Wasser in Elektronen und Protonen gespalten. Die Elektronen werden über den äußeren Stromkreis zur kathodischen Halbzelle transferiert, wo PS1 ein reduzierendes Potential von -580 mV gegen SHE generiert, sodass der Elektronenakzeptor MV reduziert wird. Das MV-Radikalkation wird durch molekularen Sauerstoff reoxygeniert, sodass Wasser als Endprodukt entsteht.

einem geschlossenen System ohne einen sakrifiellen Elektronendonator oder Elektronenakzeptor arbeitet: Bei Belichtung wird im Anodenraum Wasser durch PS2 zu Sauerstoff oxidiert, während im Kathodenraum Sauerstoff durch PS1 unter Zuhilfenahme von Methylviologen (MV) reduziert wird. Dabei wird das durch PS1 reduzierte MV-Radikalkation durch Sauerstoff unter letztendlicher Bildung von Wasser regeneriert.^[12]

Es ist evident, dass das Ernten elektrischer Energie aus zwei gekoppelten Lichtreaktionen in Analogie zum Z-Schema in der Natur (Abbildung 1) unterschiedliche Redoxpotentiale der jeweiligen Redoxhydrogele, die PS1 und PS2 mit ihren Elektroden koppeln, benötigt. Die elektrische Leistung einer solchen photovoltaischen Zelle wird bestimmt durch 1) die Differenz der Formalpotentiale der beiden Redoxpolymere sowie 2) durch die erzielte Photostromdichte.

Der Elektronentransferpfad zwischen der Photoanode und PS2 wurde durch einen Imidazol-koordinierten Bisbipyridyl-Os-Komplex, der an ein Hydrogel gebunden ist, er-

reicht (Polymer Os1, Formalpotential: 395 mV gegen SHE (Normalwasserstoffelektrode)). Bei einem angelegten Potential von 500 mV gegen SHE wird eine Photostromdichte von bis zu $45\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ erreicht.^[6] Auf der Photokathode wurde PS1 in einen über Pyridin an das Polymerrückgrat koordinierten Bisbipyridyl-Os-Komplex kontaktiert^[13] (Polymer Os2), das ein positiveres Formalpotential von 505 mV gegen SHE aufweist (siehe Hintergrundinformationen für die Strukturen der Polymere Os1 und Os2). Bei einem angelegten Potential von 200 mV gegen SHE werden Photostromdichten von bis zu $3\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ erreicht (siehe Hintergrundinformationen).

Eine Zweikompartimentzelle mit einer auf PS2/Os1 basierenden Photoanode und einer auf PS1/Os2 basierenden Photokathode erlaubt die separate Optimierung der jeweiligen Elektrolyte und Puffer für jeden der Proteinkomplexe. Da das Potential der beiden Redoxpolymere nahezu pH-unabhängig ist, sollte eine Differenz in den pH-Werten im Anoden- und Kathodenkompartiment die Zellspannung ohne Stromfluss nicht signifikant beeinflussen. Nach elektrischer Kontaktierung und unter Beleuchtung beider Halbzellen wird eine stationäre Photostromdichte von $1\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ erhalten, die verschwindet, wenn das Licht ausgeschaltet wird (Abbildung 3; links). Wird nur die Beleuchtung der Anodenseite

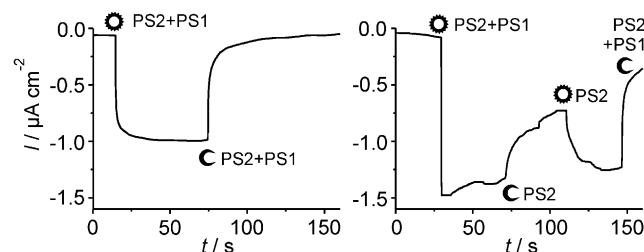


Abbildung 3. Photostromdichte der vorgeschlagenen biophotovoltaischen Zelle, die aus einer auf PS2/Os1 basierenden Photoanode und einer auf PS1/Os2 basierenden Photokathode, wie in Abbildung 2 gezeigt, aufgebaut ist. Der Beleuchtungsstatus der jeweiligen Photoelektrode wird durch O = Licht an und C = Licht aus angezeigt. Links: Simultane Beleuchtung beider Halbzellen mit gleicher Lichtintensität. Rechts: Es wird mit gleicher Lichtintensität auf beiden Seiten begonnen. Nach 75 s wird die Beleuchtung der PS2-Halbzelle ausgeschaltet und nach weiteren 30 s wieder angeschaltet. Schließlich wird die Beleuchtung beider Halbzellen abgeschaltet. (Photoanodenkompartiment: gepufferter Elektrolyt pH 6.5. Photokathodenkompartiment: gepufferter Elektrolyt pH 5.5. mit 2 mm Methylviologen).

(PS2) ausgeschaltet, wird eine Verringerung des Photostroms beobachtet, die durch erneutes Einschalten der Beleuchtung der Anode rückgängig gemacht werden kann (Abbildung 3, rechts).

Um nun zusätzlich nachzuweisen, dass der Beitrag der auf PS2/Os1 basierenden Photoanode zum Gesamtpotestrom wesentlich ist, wurde Dinoterb (2,4-Dinitro-6-*tert*-butylphenol), ein Herbizid, das das Q_B-Zentrum der D1-Untereinheit von PS2 blockiert, zum Photoanodenkompartiment zugegeben, um PS2 zu deaktivieren, während beide Halbzellen beleuchtet wurden. Wie in Abbildung S3 (Hintergrundinfor-

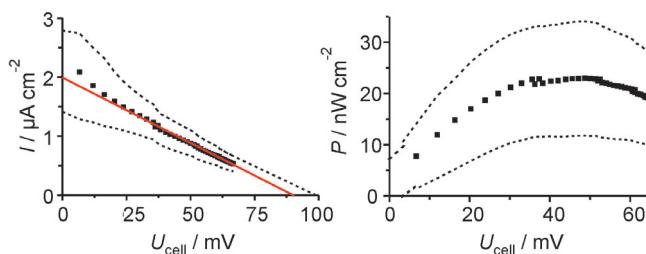


Abbildung 4. Bestimmung der Kurzschlussstromdichte (I_{sc}), der Zellspannung bei offenem Stromkreis (V_{oc}) und der Zelleistung (P_{cell}) für die biophotovoltaische Zelle, die aus einer auf PS2/Os1 basierenden Photoanode und einer auf PS1/Os2 basierenden Photokathode aufgebaut ist, über einen externen variablen Widerstand. Drei Experimente mit drei unabhängig modifizierten Elektrodenpaaren; die Ober- und Untergrenze der Standardabweichung ist mit gestrichelten Linien, die lineare Anpassung als rote durchgezogene Linie angegeben. Links: I - U -Kurve. Die Zellstromdichte, I_{cell} , wird über den Widerstand und das Zellpotential, U_{cell} , bestimmt. Rechts: P - U -Kurve.

mationen) gezeigt ist, wird die Photostromdichte nach Zugabe von Dinoterb substantiell verringert.

Um die Kurzschlussstromdichte (I_{sc}), die Zellspannung bei offenem Stromkreis (V_{oc}) und die maximale Zelleistung (P_{cell}) zu bestimmen, wurden die Photoanode und die Photokathode über einen variablen Widerstand verbunden. I_{sc} ist gegeben als der Achsenabschnitt der linearen Anpassung der Werte der Photostromdichte über der Zellspannung mit der Y-Achse und wird über den Schnittpunkt mit der X-Achse bestimmt (Abbildung 4). Die folgenden Werte wurden erhalten: $I_{sc} = (2.0 \pm 0.7) \mu\text{A cm}^{-2}$, $V_{oc} = (90 \pm 20) \text{ mV}$ (Abbildung 4, links), $P_{cell} = (23 \pm 10) \text{ nW cm}^{-2}$ (Abbildung 4, rechts). Der Füllfaktor (ff) ist 0.128. Die Umwandlungseffizienz η des Systems, d.h. das Verhältnis zwischen gemessener Leistung der photovoltaischen Zelle und der über die Beleuchtung eingestrahlte Leistung, ist $\eta = 3.6 \times 10^{-7}$ mit einer maximal eingestrahlten Leistung von 349 W m^{-2} der benutzten Leuchtdioden (LEDs).

Die bestimmte V_{oc} korreliert mit der Differenz der Formalpotentiale der beiden Redoxhydrogele Os1 und Os2, während die maximale Stromdichte der kompletten photovoltaischen Zelle durch die PS1/Os2-Photokathode limitiert ist. Das heißt, die Photostromdichte der PS1/Os2-Halbzelle in Verbindung mit der relativ niedrigen Potentialdifferenz zwischen beiden Redoxhydrogelen limitiert auf diesem Stadium der Entwicklung die Leistung der biophotovoltaischen Zelle. Allerdings war das Ziel dieser Arbeit, die Machbarkeit einer biophotovoltaischen Zelle durch Kombination einer auf PS2 basierenden Photoanode und einer auf PS1 basierenden Photokathode in einem zum natürlichen Z-Schema analogen Aufbau nachzuweisen.

In Zukunft soll durch ein verbessertes Polymerdesign ein schnellerer Elektronentransfer zu PS1 und damit eine Erhöhung der Photostromdichte um eine bis zwei Größenordnungen erreicht werden.^[2] Zusätzlich kann eine Vergrößerung der Photostromdichte durch höhere PS1- und/oder PS2-Beladungen beispielsweise durch die Nutzung nanostrukturierter Elektrodenoberflächen erzielt werden.^[14,15] Darüber hinaus kann die Potentialdifferenz zwischen den polymerge-

bundenen Redoxspezies variiert und optimal an PS1 oder PS2 angepasst werden. Während das Potential des Redoxpolymers Os2 an der Photokathode bereits gut mit dem des PS1 übereinstimmt, kann das Formalpotential des mit PS2 benutzten Redoxpolymers Os1 bis zu 400 mV negativer sein, um mit dem Potential des Akzeptorzentrums des PS1 übereinzustimmen (Abbildung 1), was eine signifikante Erhöhung der Zellspannung und damit der Leistungsdichte nach sich ziehen würde.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die serielle Kopplung zweier unabhängiger Lichtabsorptionsprozesse durch PS2 und PS1 die Konstruktion einer geschlossenen und autonomen biophotovoltaischen Zelle erlaubt. Dies ist fundamental verschieden von früher beschriebenen biophotovoltaischen Konzepten,^[14,16] da die vorgeschlagene Kopplung die Basis für mögliche zukünftige Anwendungen dieser „Biobatterie“ in Kombination mit unterschiedlichen Katalysatoren ist. Die hochreaktiven Elektronen können beispielsweise für die chemische Energiekonversion benutzt werden, anstatt Sauerstoff über Methylviologen zu reduzieren. Die Trennung der Sauerstoffevolution an der PS2-Photoanode von der PS1-Photokathode eröffnet die Möglichkeit, PS1 mit sauerstoffempfindlichen Biokatalysatoren wie Nitrogenasen, CO₂-reduzierenden Enzymen des Calvin-Zyklus oder Hydrogenasen für die Produktion von Biowasserstoff zu koppeln.^[10] Das halb-artifizielle photosynthetische Z-Schema kann somit hinsichtlich seines potentiellen Beitrags in der Energiekonversion evaluiert werden.

Experimentelles

Ein intakter trimerer PS1-Komplex, der aus dem thermophilen Cyanobakterium *Thermosynechococcus elongatus* isoliert wurde, wurde auf der Kathodenseite benutzt. Das isolierte PS1 hat ein Molekulargewicht von 1068 kDa und enthält alle funktionalen Untereinheiten. Es zeigt typischerweise eine hohe photochemische Aktivität (Sauerstoffverbrauch) von ca. 1000 μmol O₂ pro min per mg Chlorophyll. Die Präparation des PS1-Komplexes wurde analog zu Lit. [17] durchgeführt. Dimere PS2-Komplexe sind aus 20 verschiedenen Untereinheiten aufgebaut^[18] und haben eine durchschnittliche Aktivität für die Sauerstoffevolution von ca. 5000 μmol O₂ pro Stunde und mg Chlorophyll.^[19] Sie wurden aus *Thermosynechococcus elongatus* gemäß Lit. [20] isoliert. Die Synthese der mit Os-Komplexen modifizierten Polymere Os1 und Os2 ist in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Goldscheibenelektroden (Durchmesser 2 mm) wurden mit PS2 und dem mit Os-Komplexen modifizierten Redoxpolymer Os1 wie früher beschrieben modifiziert.^[6] Goldscheibenelektroden (Durchmesser 2 mm) wurden mit PS1, das in ein Os2-Hydrogel integriert war, modifiziert. Dazu wurde ein 5 μL Tropfen, der 10 μg μL⁻¹ Os2 und 2 μg μL⁻¹ PS1 enthielt, auf die Elektrodenoberfläche getropft. Nach Trocknen über Nacht bei 4°C wurde die modifizierte Elektrode 1 h in Na-Citrat-Puffer (pH 5.5), der 10 mM MgCl₂, 10 mM CaCl₂ und 3 mM 1,10 Dimethyl-4,4-bipyridinium (Methylviologen) enthielt, inkubiert.

Photostrommessungen wurden in einem 2-Kompartiment-2-Elektroden-Aufbau durchgeführt. Das Anodenkompartiment mit der PS2/Os1-modifizierten Elektrode bestand aus seiner Glasküvette, die mit gepuffertem Elektrolyt (MES) pH 6.5, der 10 mM MgCl₂ und 10 mM CaCl₂ enthielt, gefüllt wurde. Das Kathodenkompartiment mit der PS1/Os2-modifizierten Elektrode enthielt Na-Citrat-Puffer (pH 5.5) mit 10 mM MgCl₂, 10 mM CaCl₂ und 3 mM Methylviologen.

Beide Küvetten (Innendurchmesser: 2.5 cm; Höhe: 6 cm) wurden mit jeweils 5 mL Elektrolyt gefüllt und mit einer Salzbrücke verbunden.

Photostrommessungen wurden mit einer manuell geregelten Halogenlampe bei maximaler Leistung durchgeführt. Die Bestimmung der Kurzschlussstromdichte (I_{SC}), der Leerlaufspannung (V_{OC}), der maximalen Leistung (P_{cell}), des Füllfaktors (ff) und der Konversionseffizienz (η) wurde mit zwei Leuchtdioden mit einer maximalen Leistungsdichte von 349 W m⁻² bei einem Emissionsmaximum von 685 nm durchgeführt. Dabei wurden die Photoanode und die Photokathode über einen externen Widerstand verbunden, der in Inkrementen von 1 kΩ von 0 bis 3.9 MΩ erhöht wurde. Nach schrittweiser Erhöhung des Widerstands wurde die Zellspannung mit einem Potentiometer bestimmt. Der Strom durch die Zelle wurde mit dem Ohmschen Gesetz aus der gemessenen Zellspannung und dem bekannten externen Widerstand bestimmt. Durch Auftragen von I_{cell} gegen U_{cell} , I_{SC} und V_{OC} können die X- und Y-Achsenabschnitte der linearen Regressionsgeraden bestimmt werden. Mithilfe dieser Daten konnte die maximale Leistungsdichte des Systems berechnet werden. Sowohl die Berechnung der Stromdichte als auch der Leistungsdichte basieren auf der geometrischen Oberfläche einer der Biophotoelektroden (0.0314 cm²). Die Berechnung der Effizienz beruht auf der Gesamtelektrodenoberfläche (0.0628 cm²), da beide Elektroden beleuchtet werden.

Eingegangen am 30. April 2013,
veränderte Fassung am 13. Juli 2013
Online veröffentlicht am 7. November 2013

Stichwörter: Biophotoelektroden · Photosystem 1 · Photosystem 2 · Redoxhydrogole · Z-Schema

- [1] a) W. Schuhmann, H.-P. Josel, H. Parlar, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 264–266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 241–243; b) E. S. Andreiadis, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, V. Artero, *Photochem. Photobiol.* **2011**, *87*, 946–964; c) K. Kalayanasundaram, M. Graetzel, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2010**, *21*, 298–310.
- [2] A. Badura, D. Guschin, T. Kothe, M. J. Kopczak, W. Schuhmann, M. Rögner, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2435–2440.
- [3] O. Yehezkeli, O. I. Wilner, R. Tel-Vered, D. Roizman-Sade, R. Nechushtai, I. Willner, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14383–14388.
- [4] N. Terasaki, N. Yamamoto, T. Hiraga, Y. Yamanoi, T. Yonezawa, H. Nishihara, T. Ohmori, M. Sakai, M. Fujii, A. Tohri, M. Iwai, I. Enami, Y. Inoue, S. Yoneyama, M. Minakata, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1613–1615; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1585–1587.
- [5] A. Badura, B. Esper, K. Ataka, C. Grunwald, C. Wöll, J. Kuhlmann, J. Heberle, M. Rögner, *Photochem. Photobiol.* **2006**, *82*, 1385.
- [6] A. Badura, D. Guschin, B. Esper, T. Kothe, S. Neugebauer, W. Schuhmann, M. Rögner, *Electroanalysis* **2008**, *20*, 1043–1047.
- [7] M. Kato, T. Cardona, A. W. Rutherford, E. Reisner, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8332–8335.
- [8] C. E. Lubner, A. M. Applegate, P. Knorzer, A. Ganago, D. A. Bryant, T. Happe, J. H. Golbeck, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 20988–20991.
- [9] A. Badura, T. Kothe, W. Schuhmann, M. Rögner, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3263–3274.
- [10] S.-O. Wenk, D.-J. Qian, T. Wakayama, C. Nakamura, N. Zorin, M. Rögner, J. Miyake, *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 1489–1493.
- [11] a) J. P. McEvoy, J. A. Gascon, V. S. Batista, G. W. Brudvig, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 940–949; b) T. Shibamoto, Y. Kato, M. Sugiyama, T. Watanabe, *Biochemistry* **2009**, *48*, 10682–10684; c) S. Veit, K. Takeda, Y. Tsunoyama, D. Rexroth, M. Rögner, K. Miki, *Acta Crystallogr. Sect. D* **2012**, *68*, 1400–1408.
- [12] R. N. F. Thorneley, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **1974**, *333*, 487–496.
- [13] D. A. Guschin, Y. M. Sultanov, N. F. Sharif-Zade, E. H. Aliyev, A. A. Efendiev, W. Schuhmann, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5137–5142.
- [14] A. Mershin, K. Matsumoto, L. Kaiser, D. Yu, M. Vaughn, M. K. Nazeeruddin, B. D. Bruce, M. Graetzel, S. Zhang, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 1–7.
- [15] M. Sosna, L. Stoica, E. Wright, J. D. Kilburn, W. Schuhmann, P. N. Bartlett, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11882.
- [16] a) O. Yehezkeli, R. Tel-Vered, J. Wasserman, A. Trifonov, D. Michaeli, R. Nechushtai, I. Willner, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 742; b) D. Gerster, J. Reichert, H. Bi, J. V. Barth, S. M. Kaniber, A. W. Holleitner, I. Visoly-Fisher, S. Sergani, I. Carmeli, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 673–676; c) N. Plumeré, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 616–617.
- [17] E. El-Mohsawy, M. J. Kopczak, E. Schlodder, M. Nowaczyk, H. E. Meyer, B. Warscheid, N. V. Karapetyan, M. Rögner, *Biochemistry* **2010**, *49*, 4740–4751.
- [18] M. M. Nowaczyk, K. Krause, M. Mieseler, A. Sczbilanski, M. Ikeuchi, M. Rögner, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **2012**, *1817*, 1339–1345.
- [19] N. Grasse, F. Mamedov, K. Becker, S. Styring, M. Rogner, M. M. Nowaczyk, *J. Biol. Chem.* **2011**, *286*, 29548–29555.
- [20] H. Kuhl, *J. Biol. Chem.* **2000**, *275*, 20652–20659.