

Künstliche Photosynthese für die Produktion von nachhaltigen Kraftstoffen und chemischen Produkten

Dohyung Kim, Kelsey K. Sakimoto, Dachao Hong und Peidong Yang*

Heterogene Katalyse · Kohlendioxidreduktion ·
Künstliche Photosynthese · Nachhaltige Chemie ·
Wasserspaltung

Angesichts der Unvereinbarkeit eines zunehmenden Verbrauchs von Kraftstoffen und chemischen Produkten und einer nur endlichen Menge an Ressourcen versuchen wir Möglichkeiten zu finden, wie wir unsere Gesellschaft auf Dauer nachhaltig gestalten können. Die künstliche Photosynthese nutzt das Sonnenlicht, um reichlich vorhandene Ressourcen in hochwertige Chemikalien umzuwandeln. Deshalb gilt sie als die aussichtsreichste Methode. Hier werden Entwicklungen und neueste Fortschritte sowie noch bestehende Herausforderungen für ihre Schlüsselprozesse, die photoelektrochemische Wasserspaltung und die elektrochemische CO_2 -Reduktion, beschrieben. Ein Überblick über die Fortschritte in der Katalyse, um den erneuerbaren Wasserstoff als Grundstoff für die Produktion von Chemikalien einzusetzen, soll verdeutlichen, welche Rolle die künstliche Photosynthese in einer nachhaltigen Chemie spielen wird.

1. Einleitung

In jedem Aspekt in unserem Leben sind wir auf Kraftstoffe und Chemikalien angewiesen. Sind sie verbraucht, haben sie ihren Nutzen verloren. Dieser Energie- und Materiefluss, der nur in eine Richtung geht, hat mit der wachsenden Bevölkerung und den technologischen Fortschritten bereits eine Größe erreicht, die uns mit einem Mangel an Rohstoffen und steigenden Kosten konfrontiert. Bis 2040 nimmt man einen weltweiten Anstieg des Energieverbrauchs von 56 % und für fossile Kraftstoffe einen Anstieg des Verbrauchs von knapp 80 % an.^[1] Weil durch den zunehmenden Nahrungsmittelkonsum unserer wachsenden Bevölkerung auch der Düngemittelbedarf ansteigt, müssen alternative

Produktionsmöglichkeiten für Ammoniak entwickelt werden.^[2] Bedenkt man den vermutlich weiter stetig steigenden durchschnittlichen Lebensstandard, müssen wir Möglichkeiten finden, diesen konsumorientierten Trend drastisch zu ändern, um unsere Gesellschaft auf Dauer nachhaltig gestalten zu können.

Um diese Herausforderungen zu bewältigen, brauchen wir eine effiziente Methode, um Rohstoffe in nützliche Kraftstoffe und chemische Produkte umzuwandeln, den Energie- und Stoffstrom in beide Richtungen ablaufen zu lassen und ein Gleichgewicht zwischen Produktion und Verbrauch zu finden.

Eine nachhaltige Produktionsmethode für Kraftstoffe und chemische Produkte muss auf Energien und Ressourcen zurückgreifen, die in der Natur reichlich vorkommen und leicht erneuerbar sind. Die künstliche Photosynthese nutzt die Sonnenenergie, die bis zu 10^5 TW an Energie liefern kann, um Rohstoffe wie Wasser und CO_2 in nützliche Produkte wie H_2 , CO und Kohlenwasserstoffe umzuwandeln. Für einen erfolgreichen Ansatz müssen daher zwei Anforderungen erfüllt sein: eine effiziente Nutzung der Sonnenenergie sowie eine verbesserte katalytische Umsetzung von Wasser und Kohlendioxid in Kraftstoffe und chemische Produkte. Auf diese beiden Aspekte konzentrieren sich derzeit viele wissenschaftliche Arbeiten. Eine Lösung muss in naher Zukunft zur Verfügung stehen, damit die künstliche Photosynthese praktische Anwendung finden kann. Wird eine solche Lösung gefunden, so kann eine Technologie auf der Grundlage der künstlichen Photosynthese die derzeitige fossile Kraftstoffwirtschaft durch eine nachhaltige „Photonen“-Wirtschaft ersetzen.

[*] K. K. Sakimoto, Dr. D. Hong, Prof. P. Yang
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)

Prof. P. Yang
Kavli Energy Nanosciences Institute
Berkeley, CA 94720 (USA)
E-Mail: p_yang@berkeley.edu

D. Kim
Department of Materials Science and Engineering
University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)

Wie ihr Name schon besagt, verfolgt die künstliche Photosynthese ursprünglich das Ziel, das einzigartige Methodenarsenal nachzuahmen, mit dessen Hilfe die Natur Energie aus dem Sonnenlicht in der Form von energiereichen chemischen Bindungen speichert. Seitdem die künstliche Photosynthese zum ersten Mal gezeigt wurde,^[4] versucht man immer wieder, Wasser hoch effizient in H_2 und O_2 umzuwandeln. Wasserstoff ist ein sehr guter Energieträger, dessen Energie sich leicht und ohne umweltschädliche Nebenprodukte in elektrische Leistung umwandeln lässt.^[5] Weil man die Hoffnung hat, Kraftstoffe auf Kohlenstoffbasis erneuerbar herstellen zu können, finden die aktuellen Versuche zur CO_2 -Reduktion viel Beachtung. Aus CO_2 hergestellte Kraftstoffe auf Kohlenstoffbasis könnten die Knappheit an fossilen Kraftstoffen abmildern und unseren Gesamtbeitrag an atmosphärischem CO_2 senken helfen.^[6] Darüber hinaus könnten wir durch die Entwicklung solcher Kraftstoffe oder so genannter „Drop-in“-Kraftstoffe erneuerbare Energien nutzen, ohne unsere derzeitige Energie-Infrastruktur ändern zu müssen. Dies würde manche finanziellen und logistischen Hürden auf dem Weg zu einer vollständig erneuerbaren Energiewirtschaft absenken helfen.

Koppelt man die künstliche Photosynthese an andere katalytische Prozesse, ließen sich mit erneuerbarem H_2 aus der künstlichen Photosynthese zudem noch weit komplexere chemische Produkte herstellen. Diese fänden dann in Bereichen Anwendung, in denen jetzt noch petrochemische Grundstoffe verwendet werden. Methanol, das durch Hydrierung von Kohlendioxid mit H_2 produziert wurde, könnte man als Kraftstoff oder als Grundchemikalie für hunderte weitere chemische Produkte einsetzen.^[7] Und die selektive Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen

und -Dreifachbindungen mit erneuerbarem H_2 ist die Basis für die Herstellung vieler Feinchemikalien.^[8] Wasserstoffperoxid, das in der chemischen Industrie als umweltverträgliches Oxidationsmittel geschätzt wird,^[9] lässt sich mit Übergangsmetallkatalysatoren direkt aus H_2 und O_2 erzeugen.^[10] Neben Kohlenstoffprodukten kann auch Ammoniak (NH_3), der Hauptinhaltsstoff in landwirtschaftlichen Düngern^[11] und ein potenzielles Speichermedium für H_2 ^[12] oder direkter Kraftstoff,^[13] aus erneuerbarem H_2 und N_2 produziert werden. Wie das breite Anwendungsspektrum von erneuerbarem H_2 zeigt, liegt die künstliche Photosynthese im Zentrum aller chemischen Reaktionen, die unsere Gesellschaft betreffen (Abbildung 1). Ihr Erfolg wird bestimmen, ob wir für künftige

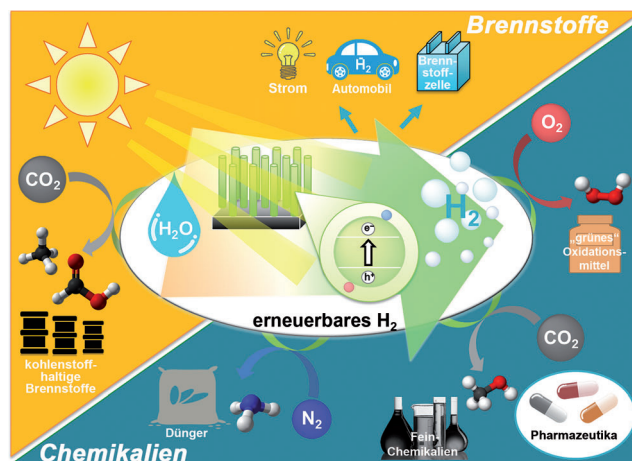
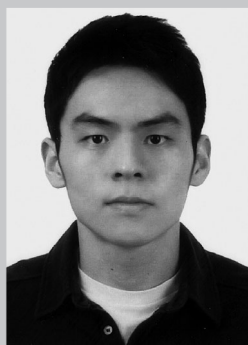
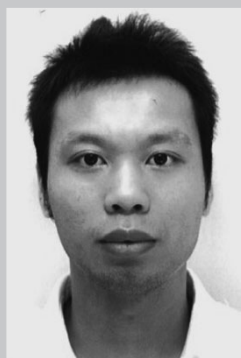


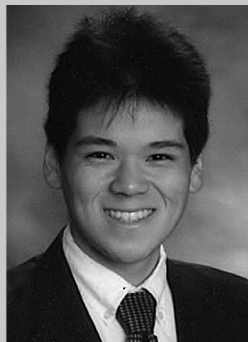
Abbildung 1. Die Rolle der künstlichen Photosynthese in einer „grünen“ Chemie.



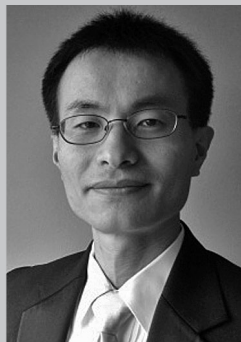
Dohyung Kim erhielt 2012 einen B.S. in Materials Science and Engineering an der Seoul National University, wo er die Synthese von kolloidalen Graphenschichten untersuchte. Derzeit studiert er Materials Science and Engineering bei Prof. Peidong Yang an der UC Berkeley. Seine Forschungsgebiete sind unter anderem die Synthese von Nanopartikeln und ihre Anwendung in der elektro- und photokatalytischen Kohlendioxidreduktion.



Dachao Hong erhielt 2010 einen B.S. in angewandter Chemie und promovierte 2014 in Material and Life Science bei Prof. Shunichi Fukuzumi an der Universität Osaka, wo er seit 2012 JSPS-Forschungsstipendiat war. Derzeit arbeitet er als Postdoktorand in der Gruppe von Prof. Peidong Yang an der UC Berkeley. Zu seinen Forschungsgebieten gehören die Wasseroxidation, die Wasserstoffentwicklung, die Reduktion von Sauerstoff und die CO_2 -Reduktion/Hydrierung.



Kelsey K. Sakimoto erhielt einen B.S. in Chemical Engineering an der Yale University, wo er bei Prof. André Taylor an transparenten Elektroden aus Kohlenstoffnanoröhren für die Photovoltaik forschte. Als Doktorand und NSF Graduate Research Fellow bei Prof. Peidong Yang am Department of Chemistry an der UC Berkeley liegt sein derzeitiger Themenschwerpunkt auf biohybriden Nanosystemen für eine verbesserte Produktion von Solarkraftstoffen.



Peidong Yang erhielt 1993 einen B.S. in Chemie an der chinesischen Universität für Wissenschaft und Technik und promovierte 1997 in Chemie an der Harvard-Universität. Nach einem Postdoktorat an der University of California, Santa Barbara, wurde er 1999 Fakultätsmitglied am Department of Chemistry an der University of California, Berkeley. Derzeit ist er Professor am Department of Chemistry, Materials Science and Engineering sowie Senior Faculty Scientist am Lawrence Berkeley National Laboratory. Außerdem ist er S. K. und Angela Chan Distinguished Chair Professor in Energy.

Generationen eine grüne, nachhaltige Chemie erhalten können.

Die künstliche Photosynthese vereint den Lichtsammelanteil und die katalytische Umsetzung in einem System. Es ist daher wichtig, auf der Grundlage eines tiefen Verständnisses der Einzelkomponenten sowie der Wechselwirkung der Komponenten untereinander die Effizienzen der einzelnen Einheiten zu maximieren und dadurch ein optimiertes Gesamtsystem zu entwerfen. Hier erläutern wir den aktuellen Entwicklungsstand und nennen die noch bestehenden Herausforderungen für die photoelektrochemische Wasserspaltung. Große Fortschritte hat es bei Einzelkomponenten für die Lichtsammlung, den Ladungstransport oder die katalytische Umwandlung in H_2 und O_2 gegeben, ebenso für das Gesamtdesign. Wir erörtern die jüngsten Fortschritte in der Kohlendioxidreduktion, die wahrscheinlich bald in der künstlichen Photosynthese ein essenzieller Bestandteil sein wird. Kurz gehen wir auf die Umsetzung von H_2 zu anderen Produkten ein, um zu erkennen, welche Rolle die künstliche Photosynthese in einer „grünen“ Chemie endgültig spielen wird.

2. Photoelektrochemische Wasserspaltung

Die Grundlage für die Herstellung von Solar-Kraftstoffen ist die Überführung von Energie aus Sonnenlicht in chemische Bindungen. In der künstlichen Photosynthese geschieht dies mit Licht absorbierenden Halbleitermaterialien. Sie können ein Elektron-Loch-Paar erzeugen, dessen Unterschied in potenzieller Energie ausreicht, um Wasser elektrochemisch zu O_2 zu oxidieren und Protonen und CO_2 zu chemischen Kraftstoffen zu reduzieren. Das Potential dieses Elektron-Loch-Paars, oder die Photospannung, muss so groß sein, dass dadurch die interessierenden Redoxprozesse ablaufen können. Thermodynamisch benötigt das Spalten von Wasser in H_2 und O_2 eine Potentialdifferenz von 1.23 V, die Reduktion von CO_2 zu Formiat und Methan bei anodischer Wasseroxidation 1.4 bzw. 1.06 V.^[3] Daher müsste eine einzelne Halbleiterelektrode, deren maximal mögliche Photospannung durch die Bandlücke des Materials vorgegeben ist, eine Photospannung von mindestens 1 V aufweisen. Noch nicht eingerechnet ist hierbei die kinetische Überspannung, die für diese chemischen Reaktionen notwendig ist. Eine ausreichende Photospannung haben zwar einige Materialien einschließlich TiO_2 , aber diese haben meist relativ große optische Bandlücken und absorbieren ausschließlich im UV-Bereich des Sonnenlichtspektrums. Daraus folgen letztlich ein geringer Photostrom und eine geringe Effizienz bei der Umsetzung von Solarenergie in Kraftstoff.^[3]

Um dieses Problem zu lösen, holte man sich für die künstliche Photosynthese Inspiration von der Natur, die zwei Licht absorbierende Komponenten nutzt. Bei diesem Z-Schema genannten Ansatz absorbieren zwei Materialien mit kleinerer Bandlücke einen größeren Anteil des Sonnenlichtspektrums, und unter einer sorgfältigen Zuordnung der Energiepositionen von Leitungs- und Valenzband können sie dauerhaft eine genügend große Photospannung erzeugen. Daher konzentrieren sich die meisten der neueren Arbeiten

auf die Steigerung der Leistungsfähigkeit der Hauptkomponenten, der Photoanode und der Photokathode, die in Kombination das photosynthetische Bauelement ergeben.

Unter den aussichtsreichsten Materialien für die Photokathode setzt man zunehmend auf Si ^[15] und InP ^[16] als mögliche Kandidaten. Für sie wurden hohe Photostromdichten und eine Photospannung von über 500 mV beschrieben, die sich für einige Solar-zu-Kraftstoff-Reaktionswege eignen. Fortschritte bei der Herstellung von Nanostrukturen und der Festphasensynthese haben zudem die Anforderungen an die Rohstoffe und die Herstellungskosten gesenkt und somit den Weg zur Kommerzialisierung dieser Materialien geebnet.^[17]

Dagegen gibt es weiterhin, trotz kontinuierlicher Bemühungen, noch kein Photoanodenmaterial, das an die hohen Stromdichten der besten Photokathoden herankommt.^[18] Vielversprechend waren zwar viele II-V-Nitride und -Phosphide und II-VI-Chalkogenide, aber unter den oxidativen Bedingungen stellten sie sich trotz einiger Passivierungsstrategien wie der Ablagerung einer dünnen Schutzschicht durch Atomlagenabscheidung (ALD) als zu instabil heraus.^[19] TiO_2 wurde wegen seiner geringen Materialkosten, der einfachen Herstellung und seiner erheblichen Photospannung als Photoanodenmaterial bislang am intensivsten untersucht.^[20] Allerdings begrenzen seine geringe Lochmobilität und die schwache Absorption im kurzwelligen Bereich den erreichbaren Photostrom im Material.^[3] Er liegt weit unterhalb des häufig genannten Werts von 10 mA cm^{-2} , der eine Effizienz von 5–10 % und damit einen wirtschaftlichen Betrieb ermöglicht.^[21] Auch im Fall des stabilen und weit verbreiteten Hämatits ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) senkt das Missverhältnis von geringer Lochmobilität (das heißt, nur die innerhalb eines Bereichs von wenigen Nanometern erzeugten Löcher schaffen es bis zum katalytisch aktiven Zentrum) und benötigter Absorptionstiefe die Leistungsfähigkeit als Photoanodenmaterial.^[22] Eine Lösung ist die Nanostrukturierung, denn durch die Oberflächenvergrößerung steigert sie die Photostromdichte von Hämatit für die Wasseroxidation, und der Photostrom erreicht Werte, die unseren Zielwerten nahe kommen.^[22]

Das Endziel der künstlichen Photosynthese ist es, Bauelemente zu erzeugen, die Sonnenenergie spontan und ohne Unterstützung in chemische Bindungen umwandeln. In Betracht der Verbesserungen bei den Einzelkomponenten ist es nun entscheidend, die Leistung von integrierten Systemen zu evaluieren, um zu verstehen, welche Punkte die Gesamtleistung senken, und die Schlüsselparameter kennenzulernen, die für das einzusetzende System beachtet werden müssen. Zu diesem Zweck wurde ein vollständig integriertes System aus Nanodraht-Baueinheiten für die direkte Wasserspaltung mit Sonnenlicht hergestellt.^[24] Seine Einzelkomponenten waren Katalysator-beladene Nanodrähte aus Si und TiO_2 in Bäumchenform. Dieses integrierte System vermochte Wasser mit einer Effizienz von 0.12 % für die Umwandlung von Solarenergie in Kraftstoff zu spalten. Dieser Wert ist mit der Umwandlungseffizienz vergleichbar, welche die natürliche Photosynthese für die weltweit zugängliche Energie aufbringt (Abbildung 2).

Wie das integrierte Nanosystem zur solaren Wasserspaltung verdeutlicht,^[24] ist der größte Knackpunkt bei der Solarenergie-zu-Kraftstoff-Umwandlung die Photoanode, an

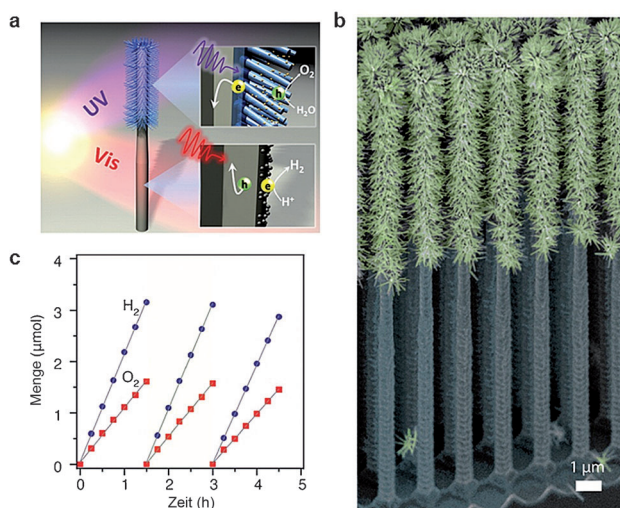


Abbildung 2. Vollständig integriertes Nanosystem für die direkte Wasserspaltung aus Sonnenlicht. a) Schematische Darstellung der Struktur. Die TiO_2 -Nanodrähte wachsen in Bäumchenform als Zweige auf der oberen Hälfte eines Si-Nanodrahts auf. Nach Absorption von verschiedenen Lichtbereichen durch die beiden Halbleiter treiben die angeregten, an der Grenzschicht zwischen Halbleiter und Elektrolyt getrennten Elektron-Loch-Paare mithilfe von Kokatalysatoren die beiden Halbreaktionen an. b) SEM-Aufnahme der Nanobäumchen-Anordnung. Die vergrößerte Oberfläche der TiO_2 -Nanodrähte beschleunigt die Wasseroxidation bis zu Werten ähnlich denen der anderen Halbreaktion. c) Nichtunterstützte Wasserspaltung, gezeigt durch die H_2 - und O_2 -Entwicklung unter Bestrahlung mit 1.5 Sonnenlichteinheiten. Die 2:1-Stöchiometrie bestätigt die nichtunterstützte Wasserspaltung, und der lineare Anstieg der Gasproduktion belegt die stabile Leistung des Bauelements.

der die Oxidation von Wasser abläuft, und die nur eine schwache Leistung liefert. Die Materialien müssen besser werden, um hohe Photoströme und -spannungen zu erreichen, es müssen Methoden gefunden werden, um die Photoanode effektiv vor Korrosion zu schützen, und es müssen Katalysatoren für eine effiziente Wasseroxidation entwickelt werden. Um die Leistung der bereits intensiv untersuchten Photoanoden zu steigern, bieten sich Grenzflächen als Heteroübergänge sowie Oberflächenmodifikationen an. Auf diese Weise ließe sich die inhärent limitierte photoelektrochemische Leistung bei Photoanodenmaterialien wie Hämatit überwinden.^[25] Um Halbleiterverbundmaterialien vor photoanodischer Instabilität zu schützen, können ALD-Techniken eingesetzt werden. Diese stabilisieren das Material in oxidierender Umgebung und stellen gleichzeitig hochaktive katalytische Zentren für die O_2 -Erzeugung zur Verfügung.^[26] Darüber hinaus könnten effiziente Katalysatoren der Wasseroxidation, die mit minimaler Überspannung arbeiten, die Leistungsanforderungen an die Photoanodenmaterialien senken.^[27]

Verbesserte Einzelkomponenten alleine garantieren jedoch noch keine Leistungssteigerung im Solar-zu-Kraftstoff-Kombinationssystem. Um das Ergebnis zu optimieren, muss das Gesamtsystem genau bekannt sein, und dabei müssen nicht nur die individuellen Einheiten, sondern auch deren Wechselwirkungen und harmonische Zusammenarbeit berücksichtigt werden. Wichtig sind unter anderem die La-

dungsübertragung an der Grenzfläche zwischen Lichtsammel-einheit und Katalysator und die Entwicklung von Systemen zur physikalischen Produktabtrennung, um unerwünschte Rückreaktionen zu vermeiden. Auch eventuell erforderliche weitergehende Trenn- und Reinigungsmaßnahmen sind zu berücksichtigen.

3. Elektrochemische Reduktion von Kohlendioxid

Ist schon die Wasseroxidation an der Photoanode mit vielen Problemen behaftet, so wird der Gesamtprozess noch viel schwieriger, wenn es sich bei der anderen Halbreaktion um die Reduktion von Kohlendioxid handelt. Denn dann kommt die katalytische Umwandlung von CO_2 in nützliche Produkte hinzu. Im Vergleich zur entsprechenden Konkurrenzreaktion, der Bildung von Wasserstoff (HER), ist die Reduktion von Kohlendioxid sehr viel komplexer und schwieriger. Das liegt zunächst an der großen Überspannung, die trotz ihrer im Vergleich zu der von HER günstigeren Thermodynamik vorliegen muss, um ausreichende Geschwindigkeiten zu erzielen.^[28] Dann machen das breite Produktspektrum und die große Zahl verschiedener Zwischenprodukte die Analyse kompliziert und erschweren die Entwicklung von effizienten hoch selektiven Katalysatoren.^[29] Seitdem zum ersten Mal gezeigt wurde, dass Übergangsmetalle als Elektrokatalysatoren fungieren können, sind die Fortschritte für die katalytische Kohlendioxidreduktion im Vergleich zu anderen ähnlichen Gebieten nur minimal.

Weil die Reaktion so komplex ist, wurde versucht, hoch aktive und selektive Elektrokatalysatoren zu finden und die für den Reaktionsweg relevanten Parameter zu identifizieren. Viele Arbeiten befassten sich mit der Suche nach Übergangsmetallkatalysatoren^[29a] für die Reduktion von CO_2 zu Produkten wie Formiat, Methan, Ethylen oder Ethanol. Bei den meisten Übergangsmetallkatalysatoren entsteht jedoch eher H_2 ,^[29a] während nur wenige, darunter Cu ,^[29b,30] Au ,^[31] Ag ,^[32] und Sn ,^[33] größere Aktivitäten für die CO_2 -Reduktion entfalten. Weil bei der CO_2 -Reduktion viele Produkte entstehen können, hat jeder Katalysator eine für jedes Produkt unterschiedliche Selektivität. Während Au und Ag für die Umsetzung von CO_2 zu CO gemeinhin als hoch selektiv und aktiv gelten und nur minimale Überspannung zeigen,^[31] katalysiert Sn hoch effizient die Produktion von Formiat.^[29a,33] Trotz ihrer Aktivität fehlt diesen Katalysatoren jedoch die Fähigkeit, Produkte unter mehrfacher Übertragung von Protonen- und Elektronen herzustellen. Als einziges Metall vermag bislang Kupfer CO_2 in Methan oder Ethylen umzuwandeln.^[29b]

Als Grund für diesen Trend bei den Übergangsmetallkatalysatoren wurde deren Bindungscharakteristik an die Zwischenstufen genannt, die für jedes Metall unterschiedlich ist. Generell beruht eine Katalyse auf der Wechselwirkung zwischen dem Reaktionspartner (oder einer Zwischenstufe) und dem aktiven Zentrum. Dieses Merkmal wird durch das altbekannte Prinzip von Sabatier eindrucksvoll belegt.^[34] Bei der CO_2 -Reduktion bestimmt die Bindung des Kohlenstoffs an das Metall die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion. Die meisten Übergangsmetalle, die eine nur geringe Aktivität für

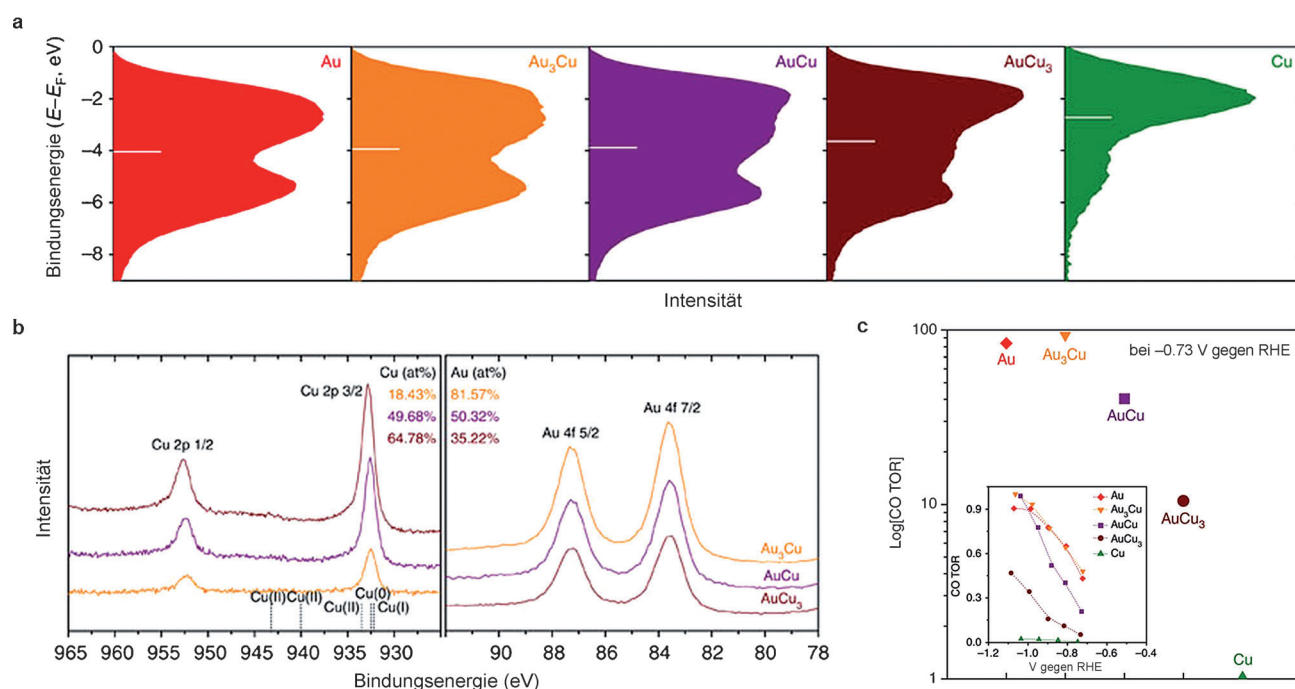


Abbildung 3. Evaluation der Strukturparameter für die elektrochemische CO₂-Reduktion in Au-Cu-Systemen. a) Valenzbandspektren der Au-Cu-Nanopartikel verdeutlichen, wie sich die Elektronenstruktur mit der Zusammensetzung ändert. Mit Verschiebung der d-Bande unter das Fermi-Niveau nimmt die Stärke der Bindung an die Zwischenprodukte ab. b) Photoelektronen-Röntgenspektren am Glanzwinkel zur Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung von Au-Cu-Nanopartikeln. Die Oberflächenzusammensetzung jedes Nanopartikels liegt nahe der inneren Zusammensetzung, was auf eine einheitliche Elementverteilung schließen lässt. c) Die relative CO-Umsatzgeschwindigkeit (TOR) wird durch die Synergie von Elektronenstruktur und geometrischer Konfiguration am aktiven Zentrum bestimmt. Die CO-Aktivitäten der Nanopartikel befinden sich oberhalb der Trendlinie, die sich aus der relativen Verschiebung in der Elektronenstruktur mit der Änderung der Zusammensetzung zwischen reinem Au und Cu ergibt. Die geometrische Konfiguration mit über die Oberfläche verteiltem Cu stabilisiert COOH durch Cu-O-Bindungen und erhöht dadurch die Aktivität von CO.

die CO₂-Reduktion haben, binden zu stark an den Kohlenstoff. Binden sie zugleich optimal an Wasserstoff, nimmt ihre Selektivität für die CO₂-Reduktionsprodukte gegenüber Wasserstoff als Produkt ab.^[31,35] Metalle, die sich als gut für die CO₂-Reduktion herausgestellt haben, binden in diesem Reaktionsweg hingegen mit optimaler Stärke an Kohlenstoff. Die gleiche Vulkankurve wie für die HER manifestierte sich für die CO-Produktion. Als Deskriptor dient hier die Metall-Kohlenstoff-Bindungsstärke, die bei Au optimale Werte anzunehmen scheint.^[31]

Für die gleichen CO₂-aktiven Übergangsmetalle wurden vor kurzem auch Nanostrukturen untersucht. Nanostrukturen begünstigen nicht nur ein hohes Oberfläche-Masse(Volumen)-Verhältnis, sondern stellen zusätzlich aktive Zentren zur Verfügung, die in der Massivform nicht zugänglich sind. Daher weisen Nanostrukturen andere Bindungscharakteristiken an die Zwischenprodukte auf. Dass die untersuchten Nanopartikel von Au,^[36] Ag,^[37] Cu^[38] und Sn^[39] nach der Größe gestaffelt unterschiedliche Aktivitäten aufwiesen, wurde durch die abweichende Dichte von aktiven Zentren erklärt. Durch Stabilisierung der Zwischenprodukte senken die aktiven Zentren die Potentialbarriere.

Neben den für die Reinetalle geltenden Größenzusammenhängen sollten auch die Parameter identifiziert werden, von denen die katalytische Aktivität der CO₂-Reduktion abhängt. Daher wurden Au-Cu-Nanopartikel auf ihre Struktur-Aktivitäts-Beziehung hin untersucht (Abbildung 3).^[40]

Um neue hoch aktive und selektive Katalysatoren entwickeln zu können, muss insbesondere für die CO₂-Reduktion, die eine große Produktpalette hervorbringt, sehr genau bekannt sein, wie die Katalysatoreigenschaften die Aktivität bestimmen. Für die definierte Plattform der Nanopartikel konnte die Aktivität mit der elektronischen Struktur und der die Bindung an die verschiedenen Zwischenstufen beeinflussenden Lokalgeometrie des Katalysators in Zusammenhang gebracht werden. Auch die Erforschung der Struktur-Aktivitäts-Beziehung für die CO₂-Reduktion lieferte Informationen über den Gesamtprozess, denn die Reaktionsparameter wurden identifiziert und Rückschlüsse über das Design von Hochleistungskatalysatoren für die CO₂-Reduktion gezogen.

So konzipierte man aktive Zentren, die in klassisch strukturierten Katalysatoren normalerweise nicht vorkommen, und testete diese neuen Katalysatoren für die CO₂-Reduktion.^[41] Vor allem solche Katalysatoren, die im Grenzbereich zwischen den Nanokristalliten aktive Zentren aufweisen, zeigen eine erhöhte Aktivität und Selektivität für die CO₂-Reduktionsprodukte und unterdrücken gleichzeitig effektiv die HER. Obwohl noch nicht bekannt ist, wie die Grenzbereiche als aktive Zentren genau wirken und unter welchen Voraussetzungen sie gebildet werden, eröffnet diese Entdeckung neue Möglichkeiten für die Entwicklung von CO₂-Reduktionskatalysatoren.

Beim Design effizienter Katalysatoren für die CO₂-Reduktion müssen anhand von genauen Kenntnissen über den

Reaktionsweg Grundprinzipien festgelegt werden. Grundsätzlich soll die Überspannung eines Katalysators minimal sein, damit eine hohe Aktivität erzielt werden kann. Darüber hinaus muss er bei der CO_2 -Reduktion auch hoch selektiv für bestimmte Zielprodukte sein. Bedarf besteht außerdem an hochstabilen Katalysatoren mit einer langen Betriebsdauer ohne Aktivitäts- oder Selektivitätsverlust. Auch in Zukunft wird man Einblicke in den Mechanismus der CO_2 -Reduktion durch Nanomaterialien erhalten, deren Struktur und Funktionalität gut einstellbar ist und die eine beispiellose Aktivität und/oder Selektivität erreichen.

4. Kraftstoffe und chemische Produkte aus erneuerbarem Wasserstoff

Während erneuerbarer Wasserstoff als Kraftstoff vielversprechend erscheint, muss die Wasserstofftechnologie noch große Fortschritte machen, damit das Gas wirklich als eine Hauptenergiequelle zur Verfügung stehen kann. Am wichtigsten ist wegen seiner geringen volumetrischen Energiedichte die Speicherung von H_2 . Um den Anforderungen verschiedener Anwendungen gerecht zu werden, müssen wir alternative Speichermöglichkeiten als in Reinform finden. Die Suche nach geeigneten Speichermaterialien ist derzeit Gegenstand vieler Forschungsarbeiten.^[42]

Eine Möglichkeit, die das Problem umgeht, ist die Umwandlung der in H_2 gespeicherten potentiellen Energie in neue Speicherformen, z. B. in neue chemische Bindungen wie in Ammoniak.^[43] Darüber hinaus bietet die Kombination von erneuerbarem H_2 mit reichlich vorhandenen Stoffen wie N_2 , CO_2 und O_2 nicht nur alternative Energiespeicherformen, sondern auch die Möglichkeit, seine Energie in vielfältigen Anwendungsbereichen flexibel nutzen zu können.

Mit der katalytischen Umwandlung von erneuerbarem H_2 in andere chemische Produkte bieten sich nicht nur Vorteile für den Kraftstoffsektor, sondern auch für viele synthetische Materialien, für die H_2 eine Schlüsselverbindung ist. Mit H_2 hergestellte Produkte werden in einem großen Anwendungsspektrum eingesetzt und sind Grundbestandteil von gängigeren komplexen Produkten.^[7] Deshalb liegt H_2 im Zentrum sämtlicher industriechemischer Verfahren, und Nachhaltigkeit kann nur dann gewährleistet sein, wenn H_2 stabil und ausreichend zur Verfügung steht. Dies ist durch die künstliche Photosynthese zu erreichen.

Durch Hydrierung von Kohlendioxid mit erneuerbarem H_2 lassen sich Methanol oder langkettige Kohlenwasserstoffe herstellen, die dann als Kraftstoff oder Chemikalien genutzt werden.^[7] Direktmethanolbrennstoffzellen bringen idealerweise 1.21 V,^[44] was mit dem Wert vergleichbar ist, den die Wasserstoff-Brennstoffzelle an ihrer thermodynamischen Obergrenze liefert. Zudem kann Methanol in Olefine umgewandelt werden,^[7] die Grundbausteine für die Produktion von Kunststoffen sind. Um die katalytisch aktiven Zentren zu identifizieren und die Umwandlung von CO_2 in nützliche Produkte weiter zu verbessern, wurde die Hydrierung von CO_2 intensiv erforscht. Am bekanntesten sind Kompositkatalysatoren aus Metall und Metalloxid, die eine Grenzschicht mit spezifischer Aktivität enthalten. Um die Beziehung zwi-

schen der Bildung von Kohlenwasserstoffen und Strukturmerkmalen zu erforschen, wurden Cobaltkatalysatoren auf verschiedenen Trägern untersucht.^[45] Als Katalysatoren, die spezifisch die Methanolbildung katalysieren, wurden Cu auf ZnO ^[46] und auf CeO_2 ^[47] identifiziert. Ein Deskriptor-basierter Ansatz führte zur Entdeckung von intermetallischen Ni-Ga-Phasen,^[48] die möglicherweise für die dezentralisierte Produktion von Methanol mithilfe von Solar-Wasserstoff eingesetzt werden können.

Ein systematisches Katalysatordesign kann die Effizienz der katalytischen Umsetzung steigern oder mehrstufige Reaktionen ermöglichen, die zu komplexen Produkten führen. Mit Wasserstoff produzierte Olefine werden häufig zu Aldehyden hydroformyliert. Die klassische Hydroformylierung erfordert jedoch hohe Drücke und beinhaltet potenziell riskante und technisch schwierige Aufarbeitungsschritte. Für die selektive Bildung von Propanal aus Methanol und Ethylen durch eine Sequenz aus mehreren Reaktionsschritten hat sich eine Tandemkatalyse mit zusammengesetzten Nanostrukturen als nützlich erwiesen (Abbildung 4).^[49] Sie demonstrierte, dass die künstliche Photosynthese, in Kombination mit einem einzigartigen Katalysesystem, Protonen nicht nur in Wasser-

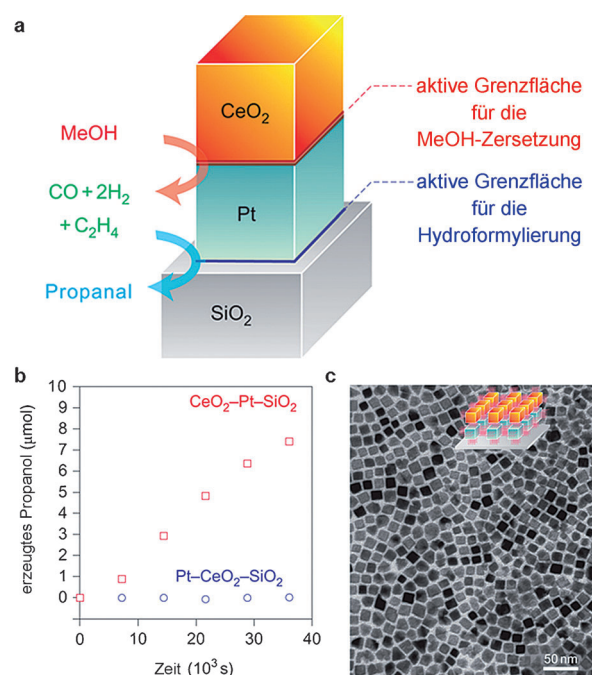


Abbildung 4. Tandem-Katalysesystem mit Nanokristall-Doppelschichten. a) Darstellung der Tandem-Katalyse. Zwei aufeinander folgende Reaktionen bewirken ohne weitere Zufuhr von CO und H_2 die Hydroformylierung von Ethylen. Dies zeigt, welches Potenzial ein systematischer Ansatz für das Design von Katalysezentren haben kann. Die Produktmoleküle oder Zwischenprodukte durchlaufen an den aktiven Zentren eine Reaktionsfolge, die den ursprünglichen Reaktionsweg künstlich erweitert. b) Produktion von Propanal an $\text{CeO}_2\text{-Pt-SiO}_2$ - und $\text{Pt-CeO}_2\text{-SiO}_2$ -Doppelschichtstrukturen als Funktion der Zeit. Für ein erfolgreiches Design muss die Rolle jedes aktiven Zentrums im Gesamtreaktionsweg genau bekannt sein. Dies zeigt das Fehldesign einer $\text{Pt-CeO}_2\text{-SiO}_2$ -Doppelschicht, die kein Propanal entwickelte. c) Assoziation einer dünnen Doppelschicht aus CeO_2 auf Pt.

stoff, sondern auch in nützliche chemische Produkte umzuwandeln vermag.

Durch Reaktion von N_2 mit erneuerbarem H_2 wird Ammoniak produziert, das zu Dünger für die Agrarindustrie verarbeitet wird. Mit 17.6% seiner Molekülmasse als H ist NH_3 für die Speicherung von H_2 ein vielversprechender Kandidat.^[43] Das klassische Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese erfordert jedoch extreme Bedingungen und verbraucht viel Energie. Daher ist es unabdingbar, Wege für die Stickstoff-Fixierung unter Normalbedingungen zu finden. Mit der Entwicklung von Festkörper-Protonenleitern wurde eine Festkörper-Ammoniaksynthese (SSAS) konzipiert.^[50] Die während der letzten 15 Jahre stetig verbessert wurde. Aus gasförmigem H_2 werden an der Anode die Protonen gewonnen. Diese werden durch den Festelektrolyten zur Kathode transportiert, wo sie in der anderen Halbreaktion mit N_2 zu Ammoniak reagieren. Weil die Kathode gleichzeitig der Katalysator ist, muss sie sowohl elektrisch leitfähig sein als auch die Ammoniaksynthese aktiv unterstützen. Verschiedene Übergangsmetalle und leitfähige Oxidkatalysatoren wurden getestet.^[11,50,51] Ein für den Erfolg der SSAS entscheidendes Kriterium ist darüber hinaus, insbesondere bei tiefen Temperaturen, die Ionenleitfähigkeit des Protonenleiters.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit von erneuerbarem H_2 ist die Reaktion mit O_2 zu Wasserstoffperoxid, das die chemische Industrie als umweltverträgliches Oxidationsmittel für die Herstellung zahlreicher organischer und anorganischer Verbindungen einsetzt.^[52] Auch in Brennstoffzellen kann Wasserstoffperoxid verwendet werden, und deren theoretische Endspannung von 1.09 V^[53] ist mit dem Wert von anderen Brennstoffzellen vergleichbar. Wasserstoffperoxid wird hauptsächlich nach dem Anthrachinon(AQ)-Verfahren durch indirekte Oxidation von H_2 zu H_2O_2 über Hydrochinon gewonnen.^[54] Allerdings werden dabei toxische Lösungsmittel verwendet, und das Verfahren ist nur im großen Produktionsmaßstab wirtschaftlich. Als Alternative für den Vor-Ort-Einsatz hat man daher versucht, mithilfe von Katalysatoren aus Au, Pd und Au-Pd-Legierungen auf verschiedenen Trägermaterialien H_2 und O_2 direkt in H_2O_2 umzuwandeln.^[10,54] Durch Kopplung eines Mikroreaktors (der für einen sicheren Betrieb zu bevorzugen ist) mit einer Elektrolysezelle für Wasser gelang es, die H_2O_2 -Produktivität durch die In-situ-Zugabe deutlich zu steigern.^[55] Dies eröffnet die Möglichkeit, Bauelemente für die künstliche Photosynthese in einen spontanen Wasserstoffperoxid-Generator umzuwandeln.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Seit den allerersten Versuchen, Sonnenlicht in chemische Energie umzuwandeln, sind für das Konzept der künstlichen Photosynthese in den letzten Jahrzehnten erhebliche Fortschritte gemacht worden. Inzwischen scheint es weit mehr als nur pure Hoffnung zu sein. Durch die tiefgreifenden Erkenntnisse in der Festkörperchemie und die Weiterentwicklungen in der Nanotechnologie schritt die Entwicklung von effizienten Licht absorbierenden Halbleitern mit hoher photoelektrochemischer Leistung zügig voran. Durch die Auf-

stellung von grundlegenden Katalysekonzepten unter Berücksichtigung von Erkenntnissen aus den Oberflächenwissenschaften gelang es uns, effiziente Katalysatoren zu entwickeln, um Rohstoffe in vielfältige Produkte umzuwandeln. Auch sind wir unserem endgültigen Ziel einer nachhaltigen Gesellschaft nähergekommen, denn unser konstruiertes System lehnt sich noch enger an die Natur an.

Dennoch bleiben einige Herausforderungen: Die Komponenten der Anoden-Halbreaktion müssen verbessert werden, damit diese Reaktion ebenso leistungsfähig wie die Kathoden-Halbreaktion wird. Anders ist das Solar-zu-Kraftstoff-System wirtschaftlich nicht tragfähig und effizient. Um Kraftstoffe auf Kohlenstoffbasis herzustellen, ist ein tiefgreifendes Verständnis der CO_2 -Umwandlung notwendig, und es müssen Prinzipien festgelegt werden, nach denen entsprechende Systeme auf ihre Aktivität/Selektivität hin entwickelt werden können. Ein rationaler Aufbau des Kombinationsystems ist entscheidend, um die Gesamtleistung zu maximieren und die künstliche Photosynthese erfolgreich zu machen. Letztendlich müssen, zusammen mit den Fortschritten bei der katalytischen Umwandlung von erneuerbarem H_2 in verschiedene Spezies, Wege entwickelt werden, wie das photosynthetische Bauelement mit anderen katalytischen Verfahren verknüpft werden kann, um eine „grüne“ Chemie Wirklichkeit werden zu lassen. Fortschritte auf all diesen Gebieten werden uns eine Gesellschaft ermöglichen, in der die künstliche Photosynthese im Herzen der gesamten Chemie steht.

Diese Arbeit förderte der Director, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, Materials Science and Engineering Division, U.S. Department of Energy unter der Vertragsnummer DE-AC02-05CH11231 (P-Chem; Surface). D.K. dankt für die Unterstützung durch ein Samsung-Stipendium. K.K.S. wird durch das National Science Foundation Graduate Research Fellowship Program unter der Nummer DGE 1106400 gefördert. D.H. dankt JSPS für die Unterstützung durch ein Grant-in-Aid für das JSPS Fellowship for Young Scientists.

Eingegangen am 15. September 2014

Online veröffentlicht am 15. Januar 2015

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer

- [1] U.S. Energy Information Administration, International Energy Outlook 2013, **2013**.
- [2] S. Licht, B. Cui, B. Wang, F.-F. Li, J. Lau, S. Liu, *Science* **2014**, *345*, 637–640.
- [3] C. Liu, N. P. Dasgupta, P. Yang, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 415–422.
- [4] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- [5] G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, M. V. Buchanan, *Phys. Today* **2004**, *57*, 39–44.
- [6] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 631–675.
- [7] C. D. Chang, *Catal. Rev.* **1983**, *25*, 1–118.
- [8] B. Chen, U. Dingerdissen, J. G. E. Krauter, H. G. J. Lansink Rotgerink, K. Möbus, D. J. Ostgard, P. Panster, T. H. Riermeier, S. Seebald, T. Tacke, H. Trauthwein, *Appl. Catal. A* **2005**, *280*, 17–46.
- [9] I. Hermans, J. Peeters, P. Jacobs, *Top. Catal.* **2008**, *48*, 41–48.

- [10] a) J. K. Edwards, A. F. Carley, A. A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Faraday Discuss.* **2008**, *138*, 225–239; b) S. Siahrostami, A. Verdager-Casadevall, M. Karamad, D. Deiana, P. Malacrada, B. Wickman, M. Escudero-Escribano, E. A. Paoli, R. Frydendal, T. W. Hansen, I. Chorkendorff, I. E. L. Stephens, J. Rossmeisl, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 1137–1143.
- [11] I. Garagounis, V. Kyriakou, A. Skodra, E. Vasileiou, M. Stoukides, *Front. Energy Res.* **2014**, *2*, 1–10.
- [12] N. V. Rees, R. G. Compton, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1255–1260.
- [13] B. Henry, T. Bruce, C. Donald, B.-L. Martin, B. Troy in *6th International Energy Conversion Engineering Conference (IE-CEC)*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, **2008**.
- [14] H. B. Gray, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 7–7.
- [15] a) S. W. Boettcher, E. L. Warren, M. C. Putnam, E. A. Santori, D. Turner-Evans, M. D. Kelzenberg, M. G. Walter, J. R. McKone, B. S. Brunschwig, H. A. Atwater, N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1216–1219; b) B. Seger, T. Pedersen, A. B. Laursen, P. C. K. Vesborg, O. Hansen, I. Chorkendorff, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1057–1064; c) 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.
- [16] M. H. Lee, K. Takei, J. Zhang, R. Kapadia, M. Zheng, Y.-Z. Chen, J. Nah, T. S. Matthews, Y.-L. Chueh, J. W. Ager, A. Javey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10760–10764; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10918–10922.
- [17] a) J. Sun, C. Liu, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19306–19309; b) C. Liu, J. Sun, J. Tang, P. Yang, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5407–5411.
- [18] S. Hu, M. R. Shaner, J. A. Beardslee, M. Lichterman, B. S. Brunschwig, N. S. Lewis, *Science* **2014**, *344*, 1005–1009.
- [19] a) Y. W. Chen, J. D. Prange, S. Dühnen, Y. Park, M. Gunji, C. E. D. Chidsey, P. C. McIntyre, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 539–544; b) A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, E. Thimsen, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 456–461.
- [20] a) B. Liu, E. S. Aydil, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3985–3990; b) Y. J. Hwang, C. Hahn, B. Liu, P. Yang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 5060–5069; c) I. S. Cho, C. H. Lee, Y. Feng, M. Logar, P. M. Rao, L. Cai, D. R. Kim, R. Sinclair, X. Zheng, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1723.
- [21] R. E. Blankenship, D. M. Tiede, J. Barber, G. W. Brudvig, G. Fleming, M. Ghirardi, M. R. Gunner, W. Junge, D. M. Kramer, A. Melis, T. A. Moore, C. C. Moser, D. G. Nocera, A. J. Nozik, D. R. Ort, W. W. Parson, R. C. Prince, R. T. Sayre, *Science* **2011**, *332*, 805–809.
- [22] K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 432–449.
- [23] Y. J. Hwang, A. Boukai, P. Yang, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 410–415.
- [24] C. Liu, J. Tang, H. M. Chen, B. Liu, P. Yang, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2989–2992.
- [25] a) C. Du, X. Yang, M. T. Mayer, H. Hoyt, J. Xie, G. McMahon, G. Bischoff, D. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12692–12695; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12924–12927; b) M. T. Mayer, C. Du, D. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12406–12409.
- [26] N. P. Dasgupta, C. Liu, S. Andrews, F. B. Prinz, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12932–12935.
- [27] a) A. Harriman, I. J. Pickering, J. M. Thomas, P. A. Christensen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 2795–2806; b) P. Du, R. Eisenberg, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6012–6021.
- [28] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *594*, 1–19.
- [29] a) Y. Hori in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 42 (Hrsg.: C. Vayenas, R. White, M. Gamboa-Aldeco), Springer, New York, **2008**, pp. 89–189; b) K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, T. F. Jaramillo, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7050–7059.
- [30] W. Tang, A. A. Peterson, A. S. Varela, Z. P. Jovanov, L. Bech, W. J. Durand, S. Dahl, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 76–81.
- [31] H. A. Hansen, J. B. Varley, A. A. Peterson, J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 388–392.
- [32] B. A. Rosen, A. Salehi-Khojin, M. R. Thorson, W. Zhu, D. T. Whipple, P. J. A. Kenis, R. I. Masel, *Science* **2011**, *334*, 643–644.
- [33] Y. Chen, M. W. Kanan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1986–1989.
- [34] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 37–46.
- [35] C. Shi, H. A. Hansen, A. C. Lausche, J. K. Nørskov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4720–4727.
- [36] W. Zhu, R. Michalsky, Ö. Metin, H. Lv, S. Guo, C. J. Wright, X. Sun, A. A. Peterson, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16833–16836.
- [37] A. Salehi-Khojin, H.-R. M. Jhong, B. A. Rosen, W. Zhu, S. Ma, P. J. A. Kenis, R. I. Masel, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1627–1632.
- [38] R. Reske, H. Mistry, F. Behafarid, B. Roldan Cuenya, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6978–6986.
- [39] S. Zhang, P. Kang, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1734–1737.
- [40] D. Kim, J. Resasco, Y. Yu, A. M. Asiri, P. Yang, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 9488.
- [41] a) C. W. Li, J. Ciston, M. W. Kanan, *Nature* **2014**, *508*, 504–507; b) Y. Chen, C. W. Li, M. W. Kanan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19969–19972; c) C. W. Li, M. W. Kanan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7231–7234; d) M. Asadi, B. Kumar, A. Behranginia, B. A. Rosen, A. Baskin, N. Repnin, D. Pisasale, P. Phillips, W. Zhu, R. Haasch, R. F. Klie, P. Kral, J. Abiad, A. Salehi-Khojin, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4470.
- [42] K. L. Lim, H. Kazemian, Z. Yaakob, W. R. W. Daud, *Chem. Eng. Technol.* **2010**, *33*, 213–226.
- [43] S. F. Yin, B. Q. Xu, X. P. Zhou, C. T. Au, *Appl. Catal. A* **2004**, *277*, 1–9.
- [44] B. García, J. Weidner in *Modern Aspects of Electrochemistry No. 40*, Vol. 40 (Hrsg.: R. White, C. G. Vayenas, M. Gamboa-Aldeco), Springer, New York, **2007**, pp. 229–284.
- [45] V. Iabokov, S. K. Beaumont, S. Alayoglu, V. V. Pushkarev, C. Specht, J. Gao, A. P. Alivisatos, N. Kruse, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3091–3096.
- [46] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Köhl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, R. Schlögl, *Science* **2012**, *336*, 893–897.
- [47] J. Graciani, K. Mudiyanse, F. Xu, A. E. Baber, J. Evans, S. D. Senanayake, D. J. Stacchiola, P. Liu, J. Hrbek, J. F. Sanz, J. A. Rodriguez, *Science* **2014**, *345*, 546–550.
- [48] F. Studt, I. Sharafutdinov, F. Abild-Pedersen, C. F. Elkjær, J. S. Hummelshøj, S. Dahl, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 320–324.
- [49] Y. Yamada, C.-K. Tsung, W. Huang, Z. Huo, S. E. Habas, T. Soejima, C. E. Aliaga, G. A. Somorjai, P. Yang, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 372–376.
- [50] G. Marnellos, M. Stoukides, *Science* **1998**, *282*, 98–100.
- [51] a) A. Skodra, M. Stoukides, *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 1332–1336; b) M. Ouzounidou, A. Skodra, C. Kokkofitis, M. Stoukides, *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 153–159; c) R. Lan, J. T. S. Irvine, S. Tao, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1145.
- [52] R. S. Disselkamp, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 1049–1053.
- [53] Y. Yamada, M. Yoneda, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11733–11741.
- [54] C. Samanta, *Appl. Catal. A* **2008**, *350*, 133–149.
- [55] K. Kusakabe, K. Kawaguchi, S. Maehara, M. Taneda, *J. Chem. Eng. Jpn.* **2007**, *40*, 523–528.