

Licht: außergewöhnlicher Reaktionspartner und außergewöhnliches Produkt

Vincenzo Balzani,* Giacomo Bergamini und Paola Ceroni

Katalyse · Lumineszenz · Photochemie · Photosensibilisatoren · Sonnenenergie

1. Einleitung

Licht kann man als ein Mittel betrachten, um (sehr schnell!) Energie und Information durch den Raum zu befördern. Sowohl mit dem Energie- als auch mit dem Informationsaspekt befasst sich die Photochemie.^[1-3] Wir wollen in diesem Essay die energetische Wechselwirkung zwischen Licht und Materie betrachten. Den Informationsaspekt des Lichts, der einige sehr wichtige Zweige der Photochemie betrifft, lassen wir beiseite.

Wie wir sehen werden, ist es tatsächlich möglich, Licht (insbesondere Sonnenlicht) in künstlichen chemischen Prozessen als Reaktionspartner einzusetzen und daraus elektrische und chemische Energie zu gewinnen. Ebenso ist es möglich, mithilfe künstlicher chemischer Reaktionen elektrische und chemische Energie in Licht als Produkt umzusetzen. Grundlage für beide Reaktionen ist stets die einfachste chemische Reaktion: die Übertragung von Elektronen.

2. Licht und Redoxreaktionen

Giacomo Ciamician, der „Vater der Photochemie“,^[3] bemerkte vor mehr als hundert Jahren: „*light excitation is especially favorable to processes of oxidation and reduction*“.^[4] Heute wissen wir sehr genau, was der Grund für die Auslösung von Redoxprozessen durch Licht ist.^[3] Moleküle, die elektronisch angeregt sind, sind bessere Elektronendonatoren ebenso wie -akzeptoren als die entsprechenden im Grundzustand befindlichen Spezies. Qualitativ lässt sich dies anhand des Schemas in Abbildung 1 verstehen: Durch Lichtabsorption wird in der Regel ein Elektron aus einem Orbital geringerer Energie in ein Orbital höherer Energie angehoben. Das angehobene Elektron lässt sich aus dem angeregten Zustand leicht wieder entfernen, d.h., das Ionisationspotential des angeregten Zustands ist kleiner als jenes des Grundzustands. Zugleich lässt aber das aus dem Grundzustand angehobene Elektron dort eine Leerstelle zurück, die eine ge-

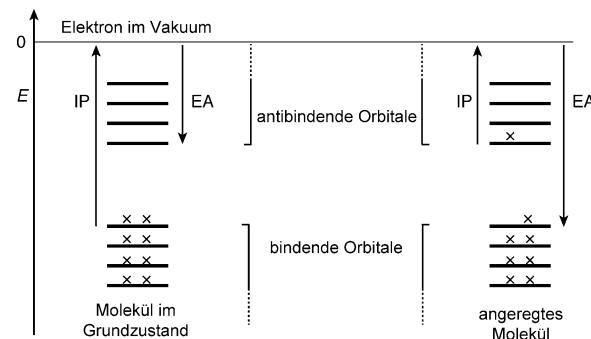


Abbildung 1. Das Orbitalschema verdeutlicht, warum der angeregte Zustand ein besserer Elektronendonator und -akzeptor ist als der Grundzustand.^[3]

ringere Energie hat und wiederum ein Elektron aufnehmen kann. Also hat der angeregte Zustand eine höhere Affinität für Elektronen als der Grundzustand.

Insofern ist die Anregung mit Licht ein bemerkenswerter Redoxprozess mit zwei Gesichtern, denn er erzeugt eine Spezies, die sowohl Oxidationsmittel als auch Reduktionsmittel sein kann. Will man die Redoxeigenschaften des angeregten Zustands quantitativ erfassen, berechnet man den zusätzlichen Energiebetrag, den der angeregte Zustand gegenüber dem Grundzustand aufweist.^[3] Ist der angeregte Zustand im thermischen Gleichgewicht und sind die Redoxprozesse reversibel, werden die Redoxpotentiale des angeregten Zustands durch die Gleichungen (1) und (2) wiedergegeben:

$$E^0(A^+/*A) = E^0(A^+/A) - E_{00}(*A/A) \quad (1)$$

$$E^0(*A/A^-) = E^0(A/A^-) + E_{00}(*A/A) \quad (2)$$

$E_{00}(*A/A)$ ist das Ein-Elektron-Potential, das die elektronische Energie des angeregten Zustands wiedergibt (was wiederum der Differenz zwischen den Nuller-Schwingungsniveaus von Grund- und angeregtem Zustand entspricht). Man beachte, dass sich der Term $E_{00}(*A/A)$ auf den reaktiven angeregten Zustand bezieht, dieser aber nicht notwendigerweise mit dem angeregten und nach der Lichtabsorption besetzten Zustand zusammenfällt. Demnach kann für eine reversible Reaktion [Gl. (3)] die Änderung der freien Enthalpie aus Gleichung (4) berechnet werden.

[*] Prof. V. Balzani, Dr. G. Bergamini, Prof. P. Ceroni
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“
Università di Bologna
via Selmi 2, 40126 Bologna (Italien)
E-Mail: vincenzo.balzani@unibo.it



$$\Delta G_{\text{et}}^0 = N_A \{e[E(A/A^-) - E(B^+/B)] + w(A^-B^+)\} - E_{00}(^*A/A) \quad (4)$$

Hierbei ist N_A die Avogadro-Zahl, e die elektronische Ladung und w der Term der elektrostatischen Arbeit, der die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Partnern nach der Elektronenübertragung angibt (letzterer Term kann in erster Näherung vernachlässigt werden). Sind irreversible Prozesse beteiligt, lassen sich die Redoxpotentiale experimentell nicht direkt bestimmen, und auch, wenn sie in manchen Fällen aus anderen Parametern abgeleitet werden können,^[5] bleibt es doch schwierig vorherzusagen, ob unter den jeweiligen experimentellen Gegebenheiten der entsprechende Elektronentransfer wirklich stattfindet.

Anhand der für diese Zwecke viel genutzten Komplexverbindung $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-Bipyridin) wollen wir die oben genannten Konzepte und Ideen veranschaulichen und darlegen, warum sie praktisch universell einsetzbar sind.^[6] Abbildung 2 fasst die energetischen Beziehungen zwischen den verschiedenen Formen des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Komplexes zusammen. Bei Lichtenregung in die ausgeprägte Absorptionsbande im sichtbaren Bereich ($\lambda_{\text{max}} = 452 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 14600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) wird eine Ladung vom Metallzentrum in den



Vincenzo Balzani ist Professor emeritus an der Universität von Bologna. Seine wissenschaftliche Aktivität ist in fünf Monographien und mehr als 550 wissenschaftlichen Artikeln in den Bereichen Photochemie, molekulare Bauelemente und Maschinen sowie der Umsetzung von Solarenergie dokumentiert. Neben seiner Forschung ist er intensiv in der Ausbildung im Fachbereich Energie tätig. 2013 wurde er mit dem Nature Award for Mentoring in Science ausgezeichnet.



Giacomo Bergamini wurde 2007 im Fachbereich chemische Wissenschaften an der Universität von Bologna unter Prof. Vincenzo Balzani promoviert. Gegenwärtig ist er im Photochemical Nanoscience Laboratory in Bologna angestellt. Bei über 70 wissenschaftlichen Artikeln in begutachteten internationalen Zeitschriften ist er Mitautor.



Paola Ceroni ist Associate Professor an der Universität von Bologna. Nach einem Forschungsaufenthalt in den Vereinigten Staaten (bei Prof. Allen J. Bard) promovierte sie 1998 in chemischen Wissenschaften an der Universität von Bologna. Ihr Forschungsschwerpunkt liegt auf photoaktiven Metallkomplexen, Dendrimeren und Nanokristallen. Bei etwa 150 wissenschaftlichen Artikeln und Übersichtsartikeln ist sie Mitautorin. Sie ist Principal Investigator in einem ERC Starting Grant für die Entwicklung von Hybridmaterialien für die Solarenergiemwandlung.

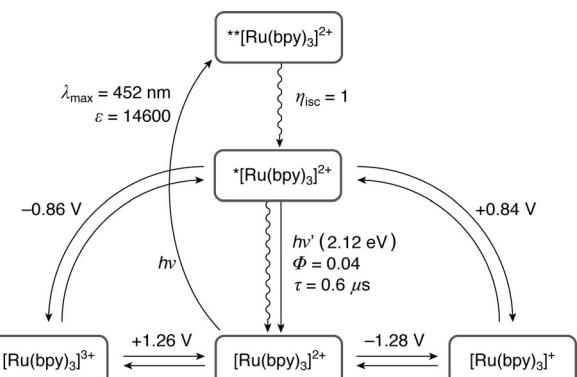
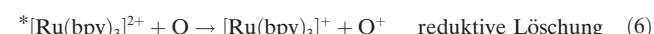
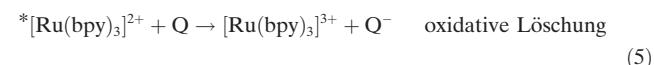


Abbildung 2. Molekülzustände von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, die für die Elektronenübertragung wichtig sind. $^{**}[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ist der spineraubte angeregte Zustand nach der Lichtabsorption und $^{*}[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ der unterste spinverbundene lumineszierende angeregte Zustand ($^3\text{MLCT}$). Die Reduktionspotentiale beziehen sich auf die NHE.

niedrigsten spineraubten angeregten Zustand des Liganden übertragen ($^1\text{MLCT}$, $^{**}[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in Abbildung 2). Dieser fällt in einem sehr schnellen Singulett-Triplett-Übergang (Intersystem Crossing) in den niedrigsten angeregten $^3\text{MLCT}$ -Zustand zurück ($^{*}[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$). Dieser angeregte Zustand besteht lange genug ($\tau = 0.6 \mu\text{s}$), um mit einem Lösungsmittelmolekül zusammenzutreffen (in supramolekularen Systemen^[7] sollte sich ein geeigneter Reaktionspartner bereits in unmittelbarer Nähe befinden), bevor er strahlend oder nichtstrahlend abklingen kann. Gegenüber dem Grundzustand summiert sich die zusätzliche Energie von $^{*}[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ auf 2.12 eV, und aus den Gleichungen (1) und (2) folgt für den Komplex ein Reduktions- und Oxidationspotential von +0.84 bzw. -0.86 V (in Wasser; gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE)). Daher ist $^{*}[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ gleichzeitig ein guter Elektronendonator (Reaktion (5)) und guter Elektronenakzeptor (Reaktion (6)):



Beide Löschvorgänge (Quenching) konkurrieren zwar im Prinzip miteinander, aber in der Regel ist für einen gegebenen gelösten Stoff Q nur einer der Prozesse thermodynamisch erlaubt. Sind beide Vorgänge thermodynamisch möglich, entscheiden kinetische Faktoren, welcher Prozess gewinnt.^[3]

Laufen zwischen einem angeregten Zustand und einem gelösten Stoff Q Reaktionen in Lösung ab (z. B. Reaktionen (5) und (6), auch dynamisches Quenching genannt), wird das Verhältnis der Lebenszeiten des angeregten Zustands ohne Q (τ^0) und mit Q (τ) durch Gleichung (7) angegeben.^[3]

$$\tau^0/\tau = 1 + \tau^0 k_q [\text{Q}] \quad (7)$$

In dieser Gleichung, der Stern-Volmer-Gleichung, ist k_q die Geschwindigkeitskonstante für das Quenching, und das Produkt $\tau^0 k_q$ wird Stern-Volmer-Konstante genannt (k_{SV}). Der Maximalwert von k_q ist durch die Diffusionskonstante (k_d) im jeweiligen Lösungsmittel vorgegeben. Nimmt man an,

dass die Reaktion mit maximaler Geschwindigkeit abläuft, also $k_q = k_d$, lässt sich aus Gleichung (7) die kleinstmögliche Konzentration von Q herleiten, mit der ein angeregter Zustand bei gegebener Effizienz gequencht werden kann.

Mit diesem Konzept lässt sich im Prinzip für jedes Molekül, für jeden angeregten Zustand, ein Schema wie in Abbildung 2 konstruieren, wenn die entsprechenden Daten zur Verfügung stehen.^[3] Insofern gibt die Lichtanregung den Wissenschaftlern ein enormes Repertoire von starken Oxidations- und Reduktionsmitteln in die Hand,^[1-3,8-11] das aber nur mit Vorbehalt zu nutzen ist, denn die notwendige Bedingung der Reversibilität ist in vielen Reaktionsmedien nicht gegeben. Abbildung 3 illustriert für vier Verbindungen, die häufig Verwendung in Redoxprozessen unter Beteiligung angeregter Zustände finden, die Beziehung zwischen dem Redoxpotential von Grund- und angeregtem Zustand. In den allermeisten Fällen sind es Metallkomplexe, und ihre Redoxeigenschaften und die Energie des angeregten Zustands kann man durch Austausch des jeweiligen Metalls, der Liganden und/oder Substituenten an den Ligandenringen relativ genau einstellen. So hält zu B. ${}^*\text{[Ru(bpy)}_3]^{2+}$ mehr Energie als ${}^*\text{[Cr(bpy)}_3]^{2+}$ bereit, letzteres ist aber ein viel stärkeres Oxidationsmittel. ${}^*\text{[Ru(bpy)}_2(\text{biq})]^{2+}$ (biq = Bichinolin) hat einen

geringeren Energiegehalt im angeregten Zustand (736 nm, 1.68 eV) als ${}^*\text{[Ru(bpy)}_3]^{2+}$ und ist leichter zu reduzieren (−0.37 V gegen NHE).^[8] Für *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ erhöht sich die Energie im angeregten Zustand von ursprünglich 2.34 eV auf 2.76 eV bei $[\text{Ir}(4',6'\text{-F}_2\text{-ppy})_3]$ (ppy = 2-Phenylpyridin) und auf 2.64 eV bei $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CN})_2]^-$, und im Grundzustand steigt das Oxidationspotential von +0.77 auf +1.29 bzw. +1.42 V (gegen die gesättigte Kalomelelektrode, SCE).^[9,10]

Die Redoxeigenschaften von Molekülen im angeregten Zustand, insbesondere von Übergangsmetallkomplexen wie $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, werden nicht nur zur Konversion von Energie, sondern auch in der Analytik (siehe z. B. Abschnitt 6.2) und in der Signalverarbeitung intensiv genutzt.^[12,13] So kann $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ sowohl für einen 4-to-2-Encoder als auch für einen 2-to-4-Decoder verwendet werden.^[14]

3. Umwandlung von Licht in chemische oder elektrische Energie und umgekehrt

Geeignete Systeme nutzen die oben beschriebene Beziehung zwischen der Energie des angeregten Zustands und den

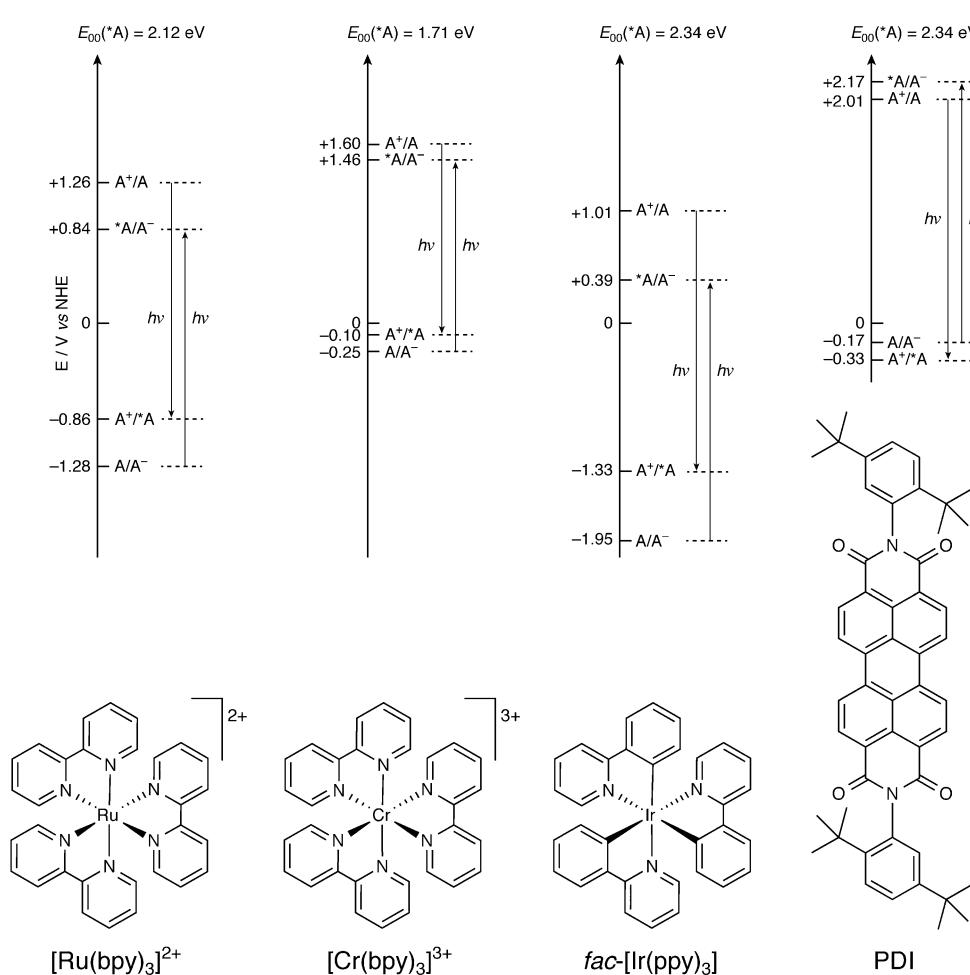


Abbildung 3. Beziehung zwischen den Redoxpotentialen von Grund- und angeregtem Zustand für Verbindungen, die in Redoxreaktionen mit angeregten Zuständen verwendet werden.

Redoxpotentialen, um Lichtenergie in chemische oder elektrische Energie umzuwandeln und umgekehrt.

In Abbildung 4a ist dargestellt, wie die Lichtenergie in Form des Redoxpaars A^+/B^- (Pfeile 1 + 2) konvertiert wird und anschließend in Form von thermischer oder elektrischer Energie genutzt werden kann (Pfeil 3) – letzteres ist als Rückreaktion möglich, beispielsweise in einer Brennstoffzelle). Abbildung 4b zeigt, dass konkurrierend zum thermi-

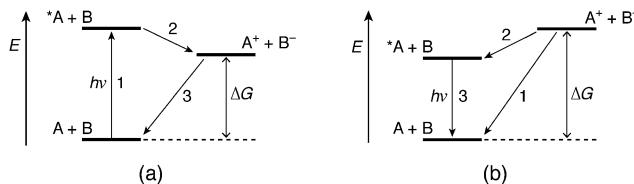


Abbildung 4. Schematische Darstellung der Umwandlung von Licht in chemische oder elektrische Energie (a) und von chemischer und elektrischer Energie in Licht (b) durch Elektronenübertragung.

schen Prozess (1) die chemische Energie des Redoxpaars A^+ und B^- auch in Licht umgewandelt werden kann (Pfeile 2 + 3, Chemilumineszenz). Zur Elektrolumineszenz kommt es, wenn ein oder beide Reaktionspartner A^+ und B^- durch elektrochemische Oxidation von A und/oder Reduktion von B in situ gebildet werden; in diesem Fall wird elektrische Energie in Licht umgewandelt.

Es ist möglich, bei chemischen Systemen, die gar kein Licht absorbieren oder emittieren können, ebenfalls Licht in chemische oder elektrische Energie umzuwandeln, wenn man geeignete Photosensibilisatoren (PSs) nutzt. Je nach ihrer jeweiligen Funktion werden solche Photosensibilisatoren auch als Lichtabsorptionssensibilisatoren (LASs) oder Lichtemissionssensibilisatoren (LESs) bezeichnet.^[15] Diese PS-vermittelten Prozesse sind für die Photochemie von höchster Bedeutung.

Ein Beispiel^[16] ist die Reduktion von Methylviologen (zweifach positiv geladenes 1,1'-Dimethyl-4,4-bipyridiniumion, MV^{2+}) durch Triphenylamin (NPh_3), die ein streng endergonischer Prozess ist und folglich nicht im Dunkeln ablaufen kann [Gl. (8)].



Im Prinzip könnte sichtbares Licht (d.h. Photonen, die einen höheren Energiegehalt als 1.45 eV haben) die Reaktion antreiben. Weder MV^{2+} noch NPh_3 absorbieren jedoch sichtbares Licht. Befindet sich dagegen $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ in der Lösung, lässt sich dieses durch sichtbares Licht anregen, und sein angeregter Zustand reduziert MV^{2+} zu MV^+ . Bei genügend hohen Konzentrationen von NPh_3 überwiegt die Reaktion von $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ mit NPh_3 den Rücktransfer der Elektronen (in Form der Reaktion von $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ mit MV^+), und netto resultiert Reaktion (8), die durch das von $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ absorbierte Licht angetrieben wird (Abbildung 5).

Die Umwandlung von Licht in chemische Energie ist aber nur ein transientes Ergebnis, denn die Elektronen können durch das starke Reduktionsmittel MV^+ und das starke

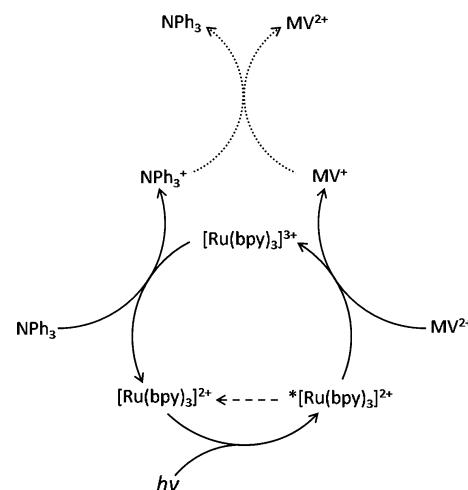


Abbildung 5. Konversion von Licht in chemische Energie durch den Lichtabsorptionssensibilisator (LAS) $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.^[16] Der gestrichelte Pfeil markiert die photophysikalische Desaktivierung des angeregten Zustands, die mit der Reaktion mit MV^{2+} konkurriert. Die gepunkteten Pfeile markieren die Rückreaktion.

Oxidationsmittel NPh_3^+ sehr rasch wieder rückgeführt werden.

$[Ru(bpy)_3]^{2+}$ als LAS ermöglicht zudem die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie. Man denke sich zum Beispiel eine Zelle, deren beide identischen Kompartimente eine Pt-Elektrode sowie eine wässrige Lösung aus $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ und Fe^{3+} enthalten und durch eine Glasfritte getrennt sind.^[17] Beleuchtet man ein Kompartiment, während das andere im Dunkeln bleibt, entwickelt sich abhängig vom einfallenden Licht ein elektrisches Potential (der photogalvanische Effekt; Abbildung 6).

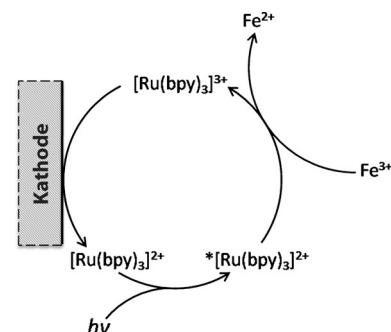


Abbildung 6. Beleuchtetes Kompartiment einer photogalvanischen Zelle mit $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ als Lichtabsorptionssensibilisator (LAS).^[17] Siehe Text für Details.

Ein Beispiel, bei dem $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ die Funktion eines LES übernimmt, d.h. chemische Energie in Licht umwandelt, ist in Abbildung 7 dargestellt. Die gängige, in Laboratorien vielfältig genutzte Reduktion von Bleidioxid durch Oxalat in saurem Medium wäre eigentlich ausreichend endergonisch, um sichtbares Licht zu produzieren, aber sie produziert nur Wärme [Gl. (9)].

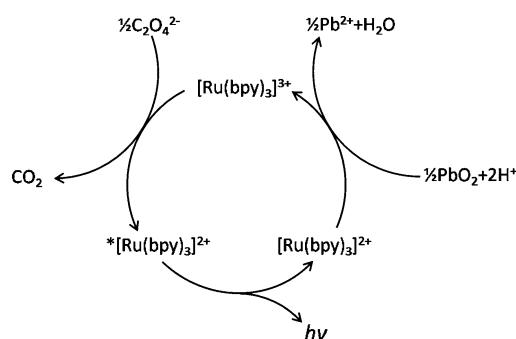
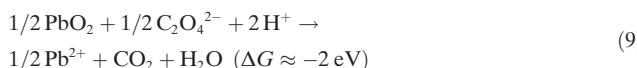
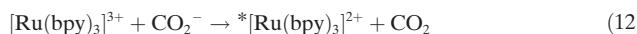
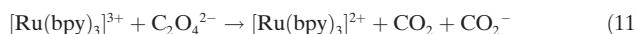
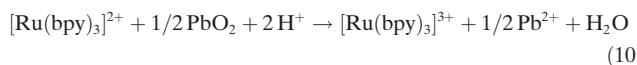


Abbildung 7. Umwandlung von chemischer Energie in Licht durch $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Lichtemissionssensibilisator (LES).^[18] Siehe Text für Details.



Erfolgt diese Reaktion jedoch in Gegenwart von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, beobachtet man die Emission von Licht.^[18] Als wahrscheinlichsten Reaktionsmechanismus nimmt man an, dass zunächst PbO_2 den Komplex $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ oxidiert (Reaktion (10)) und dass nachfolgend $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ in zwei Stufen durch $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ reduziert wird [Reaktionen (11) und (12)]. Während dieses Vorgangs bildet sich der lumineszierende angeregte Zustand $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Abbildung 7).



Ein bemerkenswertes Beispiel für die Umwandlung von elektrischer Energie in Licht gibt das System in Abbil-

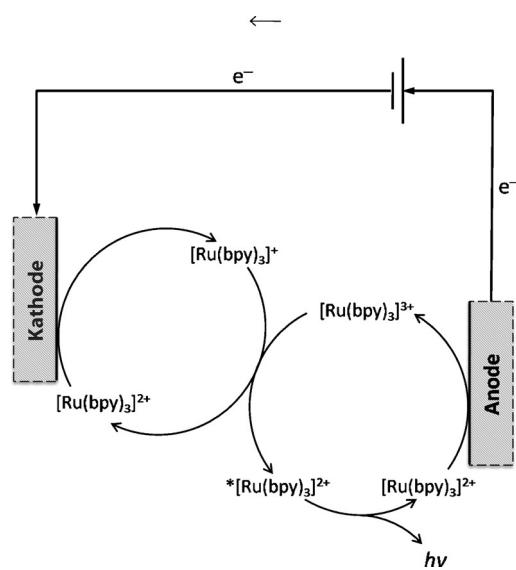


Abbildung 8. Umwandlung von elektrischer Energie in Licht (Elektrochemielumineszenz) durch $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Lichtemissionssensibilisator (LES).^[19]

dung 8,^[19] in dem in Acetonitril gelöstes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ die Funktion eines LES übernimmt. Durch Umschalten der Spannung der Arbeitselektrode zwischen dem Oxidations- und Reduktionspotential von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ bilden sich reduziertes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+}$ und oxidiertes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$. Deren Reaktion miteinander ist ausreichend exergonisch, um $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ im Grundzustand und das Licht emittierende $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ im angeregten Zustand zu bilden.

4. Umwandlung von Solarenergie in elektrische Energie

4.1. Anorganische Solarzellen (PV-Zellen)

Anorganische Photovoltaik-Solarzellen (meist PV-Zellen genannt) werden aus Halbleitermaterialien wie dotiertem Silicium oder Kombinationen der Elemente Gallium, Arsen, Tellur, Kupfer oder Cadmium hergestellt.

4.1.1. Silicium-PV-Zellen

In Solarzellen aus Silicium (Abbildung 9) wird eine dünne Schicht eines n-Halbleiters (z.B. Phosphor-dotierten Silici-

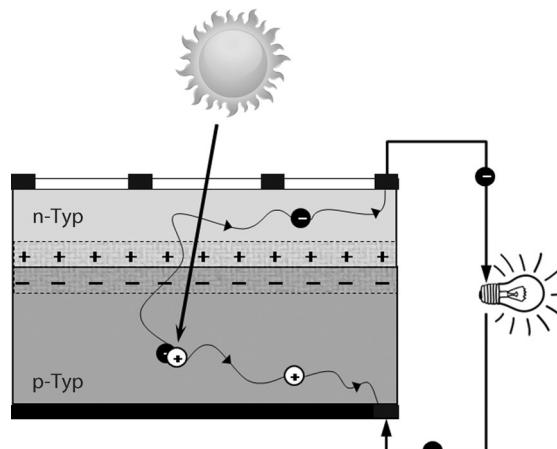


Abbildung 9. Umwandlung von Licht in elektrische Energie in einer Photovoltaikzelle aus Silicium.

ums) in physischen Kontakt mit einer Schicht eines p-Halbleiters (z.B. Bor-dotierten Siliciums) gebracht. Durch diesen Kontakt können „freie“ Elektronen der n-Seite leicht die „Löcher“ auf der p-Seite besetzen (p-n-Übergang). Die netto entstandene negative Ladung im p-dotierten Material wird durch eine identische positive Ladung im n-dotierten Material wieder ausgeglichen. Dieser spontane Prozess erzeugt ein elektrisches Feld, das den Elektronenfluss in eine Richtung an einem gegebenen Punkt stoppt und somit eine Diode produziert. Bei Siliciumdioden dieser Art liegt das eingebaute Potential bei etwa 0.6 V.

Wird durch die Lichtanregung im p-dotierten Silicium nahe am p-n-Übergang ein Elektron aus dem Valenzband (VB) in das Leitungsband (CB) angehoben, wandert dieses Elektron, angezogen von der positiven Feldseite, durch den

Übergang hin zum n-Halbleiter. Die beiden Zellseiten lassen sich nun weit vom Übergang entfernt verbinden. Das Elektron wird gezwungen, den Weg außerhalb der Zelle zu nehmen, und von der n- zur p-Seite fließt elektrischer Strom, den man für nützliche Arbeitsleistung abzweigen kann.

Liegt die Photonenenergie unterhalb der Bandlücke des Zellmaterials, ist ihre Energie verschwendet. Andererseits können Photonen mit Energien oberhalb der Bandlücke nur einen Teil ihrer Energie für die Freisetzung von Elektronen verwenden. Einen größeren Anteil des Sonnenlichtspektrums absorbieren Materialien mit einer kleineren Bandlücke, aber dann muss die Leerlaufspannung (V_{oc}) verringert werden; große Bandlücken bei Halbleitern opfern dagegen die energieärmeren Wellenlängen im roten Spektralbereich, was wiederum den Kurzschlussstrom (J_{sc}) absenkt. Für eine PV-Zelle mit nur einem Übergang beträgt die optimale Bandlücke ungefähr 1.4 eV und ergibt einen η -Wert von maximal 33 %.^[20]

Um die genannten Einschränkungen zu umgehen und die Effizienz bei der Solarenergieausbeute zu erhöhen, werden als besonders vielversprechende Strategie so genannte Mehrfachzellen (Stapel- oder Tandemzellen) eingesetzt. Diese Zellen kombinieren zwei oder mehrere Zellübergänge, und jeder dieser Übergänge hat eine für einen bestimmten Teil des Sonnenlichts optimierte Bandlücke.^[21]

Über 90 % der kommerziellen Solarzellen haben heutzutage dotiertes Silicium als Grundlage, entweder als Einkristall oder in polykristalliner Form (sc-Si bzw. poly-Si). Silicium weist eine Bandlücke von 1.1 eV auf, und die maximale theoretische Effizienz (der theoretische Wirkungsgrad) von Solarzellen liegt etwa bei 30 %. In den Standard-Industriezellen beträgt der Wirkungsgrad der Energiekonversion zwischen 15 und 20 %, aber in der Forschung wurden bereits 25.6 % erreicht.^[21] Solarzellen aus Silicium sind robust und zuverlässig, andererseits aber wegen des energieintensiven Kristallwachstums und der Herstellung durch Dampfabcheidung relativ teuer.

4.1.2. PV-Zellen aus alternativen Materialien

Als alternatives Halbleitermaterial ist polykristallines CdTe führend. CdTe hat eine Bandlücke von etwa 1.5 eV und kann nahezu das gesamte Sonnenlichtspektrum aufnehmen. Zudem hat es einen hohen Absorptionskoeffizienten ($>5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$), d. h., ungefähr 99 % der Photonen, deren Energie größer ist als die Bandlücke, werden in einer 2 μm dicken CdTe-Schicht absorbiert (im Vergleich zu 150–200 μm bei Si-PV). Während der letzten Jahre konnte der Wirkungsgrad der CdTe-Solarzellen erheblich gesteigert werden, und 2014 wurden 21 % erreicht.^[21]

Ebenfalls sehr häufig wird polykristallines Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS) eingesetzt, das ähnliche physikalische Eigenschaften wie CdTe hat, aber eine etwas kleinere Bandlücke von 1.3 eV aufweist. CIGS-Solarzellen erreichten einen Wirkungsgrad von 23.3 %.^[21]

Stark im Kommen ist derzeit die Dünnschicht-Photovoltaik, die Zellen aus CdTe und CIGS nutzt. Der Hauptvorteil dieser Technologie ist die simple Auftragungsmöglichkeit des aktiven Materials als eine Art Tinte auf flexiblen Alumi-

niumfolien. Ein großer Nachteil ist jedoch die enorme Gifigkeit von Cadmium als Bestandteil von CdTe, wobei CdTe selbst aber offenbar weniger giftig ist als das Element und während des Betriebs anscheinend auch keine Giftstoffe freigesetzt werden. Ein weiterer Nachteil ist die extreme Seltenheit von Tellur. Daher läuft derzeit Rennen nach anderen geeigneten Halbleitermaterialien wie FeS₂, CuO und Zn₃P₂.^[22]

4.2. Organische Solarzellen (OSCs)

Organische Solarzellen (OSC, auch Polymersolarzellen genannt) weisen die Ladungsübertragung an der Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen Materialien auf (Abbildung 10): Elektronendonator (D) und Elektronenakzeptor (A)

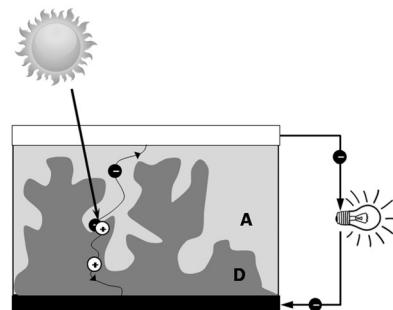


Abbildung 10. Schematischer Aufbau einer OSC. Siehe Text für Details.

bilden an ihrer Kontaktfläche das Analogon zu den „anorganischen“ Halbleiterübergängen, nämlich einen p-n-Übergang. Durch Lichtabsorption wird entweder in D (meistens) oder in A ein angeregter Zustand hervorgerufen: das „Exciton“. Im Wesentlichen ist dies ein Elektron-Loch-Paar, das entweder rekombinieren kann und dabei Licht oder Wärme abstrahlt oder, was nützlicher ist, an die Grenzfläche wandert und dort als D⁺- und A⁻-Spezies existiert. Folgende Ereigniskette kann ablaufen, nachdem D (normalerweise in einen angeregten Singulett-Zustand) angeregt wurde: 1) Wanderung der Energie auf benachbarte D-Spezies und zur mit D- und A-Spezies besetzten Grenzflächenregion; 2) Bildung eines angeregten Charge-transfer(CT)-Zustands D⁺/A⁻, in Konkurrenz mit der Energieübertragung auf einen niedriger liegenden angeregten neutralen (Singulett- oder Triplet-) Zustand; 3) thermisches und/oder elektronisches Abklingen des angeregten CT-Zustands; 4) Entwicklung des angeregten CT-Zustands zu einem ladungsgetrennten Paar mit dem Elektron im Akzeptormaterial und dem Loch im Donormaterial.

Letztlich wandern die so erhaltenen Ladungen zur jeweiligen Elektrode und erzeugen einen photovoltaischen Strom. Um sich die verstärkte Dissoziation an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche zunutze zu machen, sollte die Erzeugung der Excitonen möglichst nahe am Heteroübergang stattfinden. Zudem sollte für die Elektronen und Löcher ein zusammenhängender Leitungsweg zu den Elektroden vorhanden sein. OSCs sind mit einem fehlgeordneten Hetero-

übergang im Phaseninneren (disordered bulk heterojunction, BHJ) ausgestattet, der Donor und Akzeptor in einem sich gegenseitig durchdringenden Phasennetzwerk auf Nanoebene miteinander innig vermengt (Abbildung 10). Die relativ starken Absorptionskoeffizienten von organischen Materialien (gewöhnlich $\geq 10^5 \text{ cm}^{-1}$) ermöglichen schon bei ultradünnen Bauelementen ($< 100 \text{ nm}$) eine erhebliche Lichtabsorption. Am weitesten verbreitet in den OSCs sind von Fullerenen (C_{60} und C_{70}) abgeleitete Verbindungen als Elektronenakzeptoren.^[23,24] Organische konjugierte Polymere, z.B. Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT)^[25] werden dagegen allgemein als Elektronendonoren verwendet.

Die Hauptvorteile von organischen Photovoltaik-Bauteilen sind: 1) geringes Gewicht und Flexibilität der PV-Module; 2) leichte Integration in andere Produkte; 3) signifikant geringere Herstellungskosten als bei konventionellen anorganischen Technologien; 4) Herstellung der Bauelemente in einem kontinuierlichen hochmodernen Druckverfahren; 5) kurze Energierücklaufzeiten und geringe Umweltbelastung während Herstellung und Betrieb.

Die OSCs haben in den letzten Jahren ein beeindruckendes Wachstum erlebt.^[26] Mittlerweile liegt ihr Wirkungsgrad bei 11%.^[21] Ein Nachteil ist die Empfindlichkeit von organischen Materialien gegenüber chemischem, photochemischem und physikalischem Abbau, etwa durch Sauerstoff und Feuchtigkeit.

4.3. Farbstoff-sensibilisierte Solarzellen (DSSC)

Nicht nur in festen Photovoltaik-Bauteilen lässt sich die Solarkraft direkt in elektrische Energie umwandeln (Abbildungen 9 und 10), sondern ebenfalls in photoelektrochemischen (Grätzel-)Zellen. Die Funktionsweise dieser Zellen beruht auf der Sensibilisierung von Halbleitern mit breiten Bandlücken durch einen Sonnenlicht umsetzenden LAS.^[27]

Die Funktionsweise einer DSSC zeigt schematisch Abbildung 11a. Die DSSC besteht aus einer nanokristallinen TiO_2 -Halbleiterelektrode mit sehr großer Oberfläche und einer Gegenelektrode, die beide in einen Elektrolyten mit Redoxmediator (R) eingetaucht sind. An die Halbleiteroberfläche ist ein Photosensibilisator (PS) gebunden (in der Regel in Form von $-\text{COOH}$ -, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ - oder $-\text{B}(\text{OH})_2$ -Gruppen). Der Photosensibilisator absorbiert Licht und injiziert anschließend im angeregten Zustand ein Elektron in das Leitungsband des Halbleiters (Schritt 1 in Abbildung 11a). Der oxidierte Sensibilisator wird durch einen Redoxmediator reduziert (Schritt 2, konkurrierend zum Rücktransfer des Elektrons, Schritt 4). Der Redoxmediator wird nachfolgend an der Gegenelektrode entladen (Schritt 3). Bei offenem Stromkreis resultiert zwischen den Elektroden ein Photopotential, aus dem man den entsprechenden Photostrom bezieht. Vielfältige Photosensibilatoren wurden bereits verwendet, besonders aus der Familie der Rutheniumoligopyridine (siehe z.B. Abbildung 11b). Auch eine Reihe von Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität und verschiedene Redoxmediatoren wurden verwendet;^[28] das gängigste System ist das Paar I_3^-/I^- in Acetonitril.

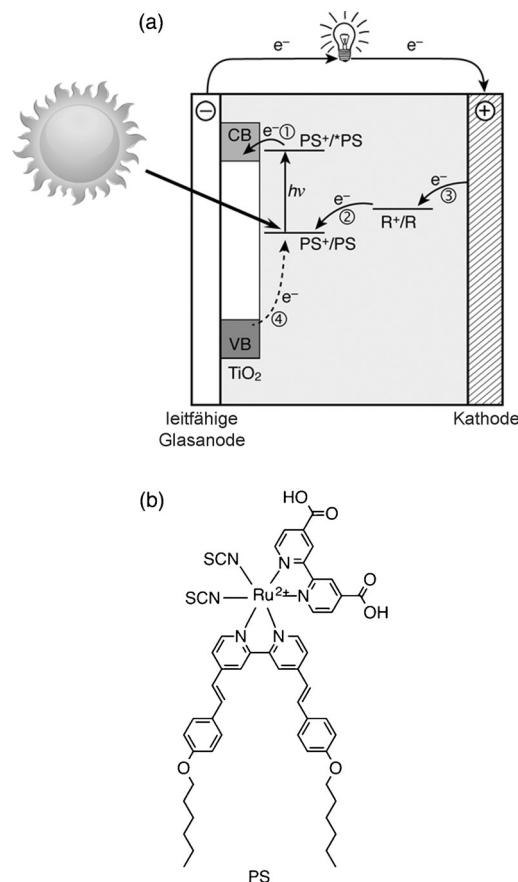


Abbildung 11. a) Funktionsprinzip von farbstoffsensibilisierten Solarzellen. PS ist ein mit der Halbleiterelektrode verbundener Photosensibilisator und R ein Redoxmediator. b) Photosensibilisator der Klasse der Rutheniumoligopyridine.

Wie in Abbildung 11a gezeigt, fällt in den DSSCs das Absorptionsspektrum der Zelle nicht mit der Bandlücke des Halbleiters zusammen, sodass man die Empfindlichkeit der Zelle leichter an das Sonnenlichtspektrum anpassen kann. Der Wirkungsgrad der Zelle hängt von der Dynamik der Konkurrenzprozesse ab. Mit einem speziell entwickelten Porphyrinfarbstoff wurde ein Wirkungsgrad von 13% erreicht.^[29] Auch Tandem-Solarzellen, bei denen eine mit einem TiO_2 -Farbstoff sensibilisierte Photoanode an eine mit einem NiO -Farbstoff sensibilisierte Photokathode gekoppelt wird, wurden bereits beschrieben.^[30]

Einen großen Fortschritt brachte in den letzten Jahren die Verwendung von künstlichem Perowskit der allgemeinen Formel $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{MX}_{3-x}\text{Y}_x$ ($\text{M} = \text{Pb}$ oder Sn ; $\text{X}, \text{Y} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) als Photosensibilisator.^[31] Die Einführung solcher Dünnschicht-Bauelemente lässt sich in gewisser Weise als neues Entwicklungsstadium der DSSCs auffassen. Die Perowskite haben über einen breiten Bereich des Sonnenlichtspektrums sehr starke Absorptionsbänder. Solarzellen auf Perowskitbasis können daher dünner sein als andere Zelltypen. Darüber hinaus sind sowohl die Herstellung des Photosensibilisators durch chemische Reaktionen in flüssiger Phase als auch seine Auftragung durch Sprühen oder Schleuderbeschichtung relativ einfach. Dies könnte die für bisherige Solarzellen

praktizierte Reinraumtechnik und die komplizierten Gerätschaften für die Herstellung in Zukunft durch einfache Laborverfahren ersetzen. Die auf Perowskiten basierenden Solarzellen erreichen mittlerweile einen Wirkungsgrad von 20.1%.^[21] Bedenken gibt es hauptsächlich wegen der Toxizität und der Lebensdauer der Zellen. Das Problem der Toxizität kann möglicherweise durch die Verwendung von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{SnI}_3$ gelöst werden.^[32] Baut man eine dünne Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren in ein isolierendes Polymer ein, erhöht man den Widerstand von Perowskitzellen gegen Feuchtigkeit und thermischen Abbau.

5. Umwandlung von Solarenergie in chemische Energie

5.1 Natürliche Photosynthese

Unter der natürlichen Photosynthese von grünen Pflanzen versteht man die Spaltung von Wasser in Sauerstoff, der in die Atmosphäre freigesetzt wird, und „Wasserstoff“, der nicht in die Atmosphäre freigesetzt wird, sondern mit Kohlendioxid kombiniert in verschiedene organische Verbindungen eingeht (Abbildung 12). Diese Verbindungen verbrennen

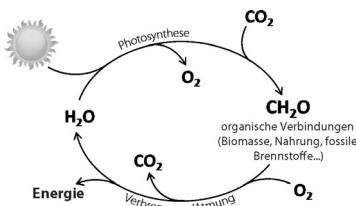


Abbildung 12. Schematische Darstellung der Prozesse von natürlicher Photosynthese, Verbrennung und Atmung.

dann entweder durch Atmung (Nahrung) oder Verfeuerung (fossile Brennstoffe, Holz, Biomasse) und geben dadurch die ursprünglichen Verbindungen (Wasser und Kohlendioxid) wieder zurück. Bei diesem Prozess wird auch die gespeicherte, aus dem Sonnenlicht stammende Energie wieder freigesetzt.

Weil H_2O und CO_2 kein Sonnenlicht absorbieren, müssen für die natürliche Photosynthese Photosensibilisatoren vorhanden sein, die von Licht angeregt werden. In der Natur gibt es mehrere unterschiedliche photosynthetische Organismen. Alle funktionieren nach einem Grundschema: Als erstes wird Licht von einem Antennensystem, das viele Chromophoren enthält, absorbiert. Die Energie wird im Anschluss auf ein spezialisiertes Zentralprotein übertragen, in dem die Energie des angeregten Zustands durch Ein-Elektronen-Transfer in chemische Energie umgewandelt wird. Abbildung 13 zeigt schematisch die Kette der Elektronenübertragungsreaktionen in der bakteriellen Photosynthese nach direkter (oder indirekter durch Energietransfer) Anregung des Photosensibilisators (PS).

Bei der Photosynthese von grünen Pflanzen arbeiten zwei Reaktionszentren, PSII und PSI, in Reihe, die also insgesamt

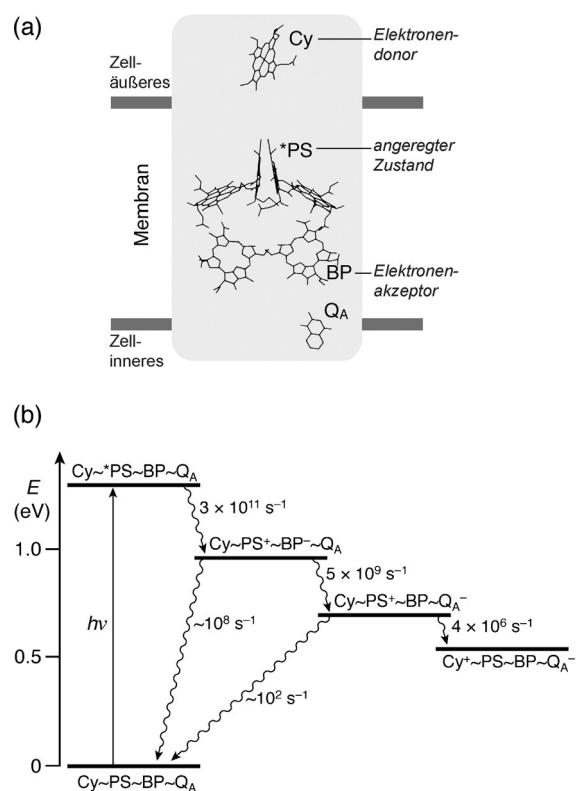


Abbildung 13. a) Vereinfachte Darstellung der Struktur des Reaktionszentrums von *Rhodopseudomonas viridis*. b) Energiediagramm und Geschwindigkeitskonstanten der Elektronenübertragungsschritte, die mit der Ladungstrennung einhergehen. PS ist das spezielle Bacteriochlorophyllpaar, Cy ist Cytochrome, BP ist ein Bakteriochlorophyll und QA ist ein Chinon. Aus Lit. [3].

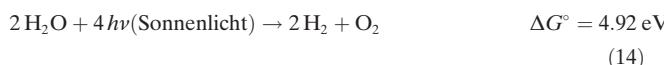
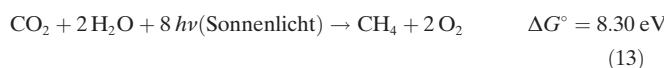
zwei Photonen benötigen, um ein Elektron entlang der Übertragungskette zu bewegen. Die Schwellenenergie liegt bei etwa 1.83 eV (Licht der Wellenlänge 680 nm). Auf die erste, und wesentliche, lichtinduzierte Ladungstrennung im PSII erfolgen sukzessive Elektronentransferschritte entlang eines Kanals, bis kinetisch stabile Endprodukte (O_2 und „fixiertes“ CO_2 , d.h. Kohlenhydrate) erreicht sind. Der Sauerstoff wird an einem Sauerstoff entwickelnden Komplex (OEC) gebildet, der aus einem Cluster aus vier Mangan- und einem Calciumatom besteht.^[35,36] Aus vier sukzessiven Ladungstrennungen mit Ein-Elektron-Transfer akkumuliert der OEC vier Löcher, die wiederum in einem Vier-Elektronen-Prozess zwei Wassermoleküle oxidieren. Die zugehörigen Reduktionsäquivalente werden von Chinonen zum PSI transportiert und dort sukzessive durch ein von einem Chlorophyllmolekül absorbierten Photon angeregt, bis genug Energie vorhanden ist, um ein Molekül Kohlendioxid zu reduzieren. Der Wirkungsgrad der natürlichen Photosynthese ist sehr gering (siehe Abschnitt 5.3).^[34,37,38]

5.2 Künstliche Photosynthese

5.2.1 Allgemeine Grundsätze

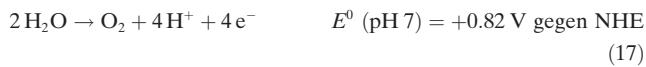
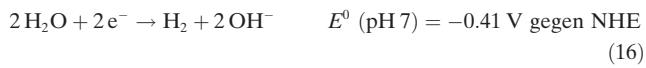
Ein nützlicher Brennstoff ist ganz allgemein ein chemisches Reduktionsmittel, das transportiert und gespeichert

werden kann und bei Bedarf durch Reaktion mit Luftsauerstoff unter gleichzeitiger Energiefreisetzung genutzt wird. Dass man Brennstoffe durch nichtbiologische photochemische Reaktionen (künstliche Photosynthese) gewinnen könnte, hat als erster Giacomo Ciamician vor etwa hundert Jahren in Betracht gezogen.^[39] Derzeit konzentrieren sich die Studien zur künstlichen Photosynthese auf die Nutzung von Sonnenlicht, um Kohlendioxid in wässriger Lösung zu CO, Ethanol oder Methan zu reduzieren [siehe z.B. Reaktion (13)][⁴⁰⁻⁴²] oder Wasser in molekularen Wasserstoff und molekularen Sauerstoff zu spalten [Gl. (14)].



Weil die Reduktion von Kohlendioxid unter kinetischen Gesichtspunkten schwieriger ist als die Wasserspaltung und unter Umständen auch thermisch mit molekularem Wasserstoff ausgeführt werden kann, konzentrieren sich die meisten Wissenschaftler bei der künstlichen Photosynthese auf die photochemische Wasserspaltung [Reaktion (14)].

Weil sich das elektronische Absorptionsspektrum von Wasser nicht mit dem Emissionsspektrum der Sonne überschneidet, ist eine direkte Dissoziation des Wassers durch Sonnenlicht nicht möglich.^[43] Aus thermodynamischer Sicht lässt sich die Wasserspaltung durch Solarenergie am einfachsten als Entwicklung von molekularem Sauerstoff und Wasserstoff aus flüssigem Wasser [Reaktion (15)] beschreiben. Wegen der recht niedrigen thermodynamischen Schwelle (1.23 eV) wäre im Prinzip die Umsetzung von etwa 30% der Solarenergie möglich. Allerdings benötigt man hierfür einen geeigneten Photosensibilisator. Zudem sind an der Wasserspaltung zwei Mehr-Elektronen-Übertragungen beteiligt [Reaktionen (16) und (17)], und letztere entspricht einer Vier-Elektronen-Oxidation von zwei Wassermolekülen:



Setzt man voraus, dass in einem photochemischen Prozess jedes Photon nur ein Elektron übertragen kann,^[3] müssen bei der Wasserspaltung zwei Katalysatoren vorhanden sein: einer, der Elektronen für die Produktion von molekularem Wasserstoff sammelt, und ein zweiter, der Löcher (positive Ladungen) sammelt, um molekularen Sauerstoff herzustellen. Demzufolge sind für die Sauerstoffentwicklung vier aufeinanderfolgende lichtinduzierte Elektronenübertragungen (mit der Energieschwelle von 1.23 eV) nötig, und diese sind wie im natürlichen OEC an einen Protonentransfer gekoppelt

(protonengekoppelte PCETs).^[44,45]

Elektronentransferprozesse,

Um ein künstliches Photosynthesensystem für die Wasserspaltung zu konstruieren, müssen die verschiedenen Komponenten sehr präzise in den Dimensionen Raum (Position der Komponenten), Energie (Energien und Redoxpotentiale des angeregten Zustands) und Zeit (Geschwindigkeit der Konkurrenzprozesse) angeordnet werden (siehe z.B. Abbildung 14).

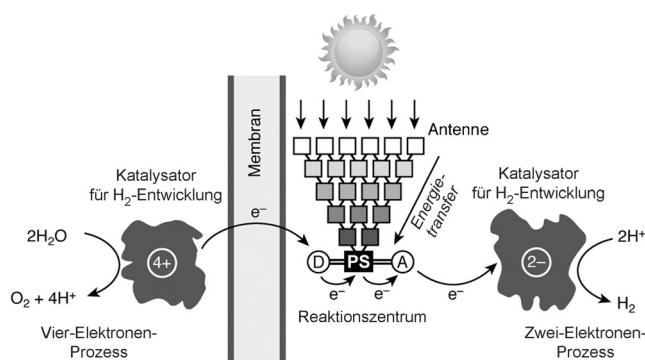


Abbildung 14. Schematische Darstellung einer möglichen photochemischen Wasserspaltung (künstliche Photosynthese). Fünf Grundkomponenten werden unterschieden: Eine Antenne für die Lichtsammlung, die Triade Donor-Photosensibilisator-Akzeptor (D-PS-A) für die Ladungstrennung, ein Katalysator für die Wasserstoffentwicklung, ein Katalysator für die Sauerstoffentwicklung und eine Membran, die die reduktiven und oxidativen Prozesse voneinander trennt. Aus Lit. [3].

Jahrzehntelange Arbeiten haben schließlich zu substantiellen Fortschritten bei den wichtigsten Komponenten geführt, darunter die Antennensysteme,^[46] die Reaktionszentren,^[47,48] die homogenen^[49,50] und heterogenen^[51] Mehr-Elektronen-Katalysatoren und die semipermeablen Separatoren.^[52]

Anfangs glaubte man, dass homogene Systeme, also wässrige Lösungen der jeweiligen Molekülkomponenten mit kolloidalen Katalysatoren, für die Wasserspaltung am besten geeignet seien. Nach heutigem Stand geht man für praktische Systeme von festen, lichtaktivierbaren Halbleitermaterialien aus (siehe Abschnitt 5.2.2 und 5.2.3).

5.2.2. Halbleiterbasierte photokatalytische Systeme (PCs) und photoelektrochemische Zellen (PECs)

Bestraht man einen Halbleiter mit Photonen, deren Energie gleich oder größer als die Bandlücke ist, wird bei gleichzeitiger Lochbildung (h^+) im Valenzband ein Elektron (e^-) in das Leitungsband (CB) angehoben (Abbildung 15).^[53-55] Wegen der Verbiegung des Bands wandern die Elektronen und Löcher an die Halbleiteroberfläche und lösen dort thermodynamisch erlaubte Reduktions- und Oxidationsreaktionen aus.

Soll ein einziger Photokatalysator die Wasserspaltung abdecken, muss der Halbleiter eine Bandlücke aufweisen, die das gesamte Reduktions- und Oxidationspotential von Wasser bei pH 7, also -0.41 bzw. $+0.82$ V gegen NHE, über-

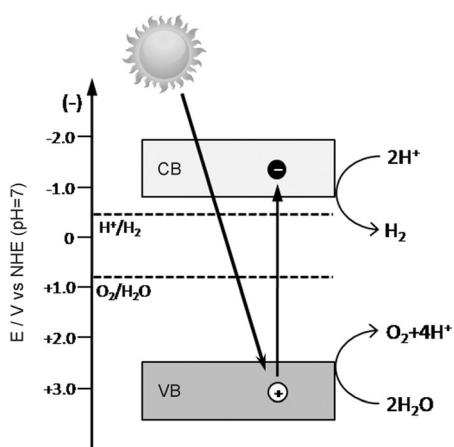


Abbildung 15. Grundlegende Schritte für die Wasserspaltung durch Festkörper-Photokatalyse. Zur besseren Verdeutlichung sind die Bandverbiegung und die Oxidations- und Reduktionskatalysatoren von Wasser nicht gezeigt.

spannt [Reaktionen (16) und (17)]. Der erste Versuch zur Wasserspaltung durch Bestrahlung eines Halbleiters wurde 1972 mit TiO_2 unternommen.^[56] Allerdings erfordert die Energielücke von TiO_2 eine minimale Wellenlänge 390 nm, was bedeutet, dass sichtbares Licht, also Sonnenlicht, hier nahezu nutzlos ist. Seit 30 Jahren werden mehrere hundert Halbleiter untersucht, aber noch keines dieser Materialien erfüllt die Voraussetzungen für die praktische Anwendung: eine geeignete Bandlücke, das passende Energieband für die H_2 - und O_2 -Entwicklung, ein hoher Wirkungsgrad und eine gute Stabilität in wässriger Lösung.^[54]

Eine bessere photokatalytische Aktivität für die Wasserspaltung erhält man, wenn der Oxidationskatalysator (z.B. RuO_2 -Nanopartikel, auch Cokatalysator genannt) und Reduktionskatalysator (z.B. Pt-Nanopartikel) auf die Oberfläche des Halbleiters aufgetragen werden. Leider sind die besten Katalysatoren hierfür stets Edelmetalle. Daher versucht man derzeit intensiv, Katalysatoren zu finden, die aus gängigen Materialien bestehen und umweltfreundlich, preisgünstig und dazu noch hoch effizient sind.^[57]

Mit welchem Wirkungsgrad die Umwandlung der Solar-energie insgesamt ablaufen kann, hängt von den summierten Einzeleffizienzen von Lichtabsorption, Ladungstrennung, Ladungswanderung und Ladungsverwendung für die H_2 - (oder O_2 -)Erzeugung ab.^[54,55] Der Solarenergie-zu-Wasserstoff-Wirkungsgrad (solar-to-hydrogen (STH) efficiency) ist definiert als das Verhältnis zwischen der Energie am Ende der Kette in Form von H_2 und der Energie des eingestrahlten Sonnenlichts. Um verschiedene Systeme miteinander vergleichen zu können, gibt man gewöhnlich die Effizienz des eingestrahlten Photons gegenüber dem erhaltenen Strom (incident photon-to-current efficiency, IPCE) und die apparte Quantenausbeute (AQY) an. Die IPCE ist definiert als das Verhältnis der Anzahl der Elektronen, die als Photostrom im externen Stromkreis laufen, zur Anzahl der Photonen, die auf eine Photoelektrode treffen. Die AQY ist das Verhältnis der Anzahl der gebildeten Moleküle multipliziert mit der Anzahl der Elektronen, die in die photokatalytische Reaktion eingehen (z.B. zwei für die H_2 -Entwicklung) und der Anzahl

der eintreffenden Photonen (die Anzahl der absorbierten Photonen ist wegen der Lichtstreuung schwierig zu bestimmen). Sowohl die IPCE als auch die AQY hängen von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts ab und werden deshalb in der Regel mit monochromatischem Licht gemessen.

Vielfach wurden die Experimente auch in Gegenwart von Opferreduktions- oder -oxidationsmitteln durchgeführt, um somit die Stabilität des Halbleiters zu testen und die Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung zu optimieren. Nur mit sehr wenigen Systemen erst gelang überhaupt die gesamte Wasserspaltung. Ein STH-Wirkungsgrad von um die 5 % für die Gesamtreaktion der Wasserspaltung wurde neuerdings mit Nanopartikeln aus Cobalt(II)-oxid (CoO) erhalten.^[58] Leider erfährt der Katalysator schon nach kurzer Zeit einen lichtbedingten Abbau.

Systematischen Studien zufolge sollte man für eine effiziente Wasserspaltung durch Sonnenlicht nicht nur nach noch besseren Halbleitern und Katalysatoren forschen, sondern auch eine geeignete Strategie auswählen, z.B.:^[54]

- eine externe Stromquelle verwenden. Die Halbleiter übernehmen dann die Funktion der Photokathode, der Photoanode oder von beiden (photoelektrochemische Zellen, PECs);
- die Bandlücke einstellen. Dafür eignen sich Dotierungsmittel, die in den Halbleiterkristallen Defekte erzeugen. Ebenfalls möglich sind Mehrkomponentenhalbleiter, die durch Festkörperreaktionen hergestellt werden;
- Nanokristalle, Nanoschichten, eindimensionale Nanostrukturen und mesoporöse Strukturen verwenden;
- bionische Entwicklungen auf Basis der Kenntnis von Struktur und Funktion der Schlüsselkomponenten und -prozesse der natürlichen Photosynthese einbinden.

Inspiration aus der Photosynthese von grünen Pflanzen brachte ebenfalls das so genannte Z-Schema für die Wasserspaltung,^[59] für das man zwei unterschiedliche Photokatalysatoren benötigt: einen für die H_2 -, den anderen für die O_2 -Entwicklung. Beide Katalysen werden durch einen Elektronenmediator miteinander verbunden (Abbildung 16).^[54,55]

Das Z-Schema ist nicht nur nützlich, weil es auf diese Weise möglich ist, eine Reihe von Halbleitern mit nur kleinen Bandlücken einzusetzen, sondern auch, weil es die räumliche Trennung von Reduktion und Oxidation mit ihren zwei un-

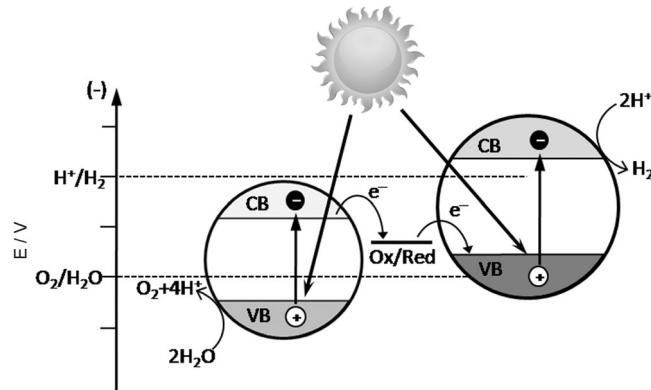


Abbildung 16. Schematisches Diagramm einer PC-Zelle nach dem Z-Schema.

terschiedlichen Photokatalysatoren ermöglicht und somit die Rückreaktion an der Oberfläche vermeidet. Außer den Z-Schema-Systemen, die in flüssiger Phase operieren, wie in Abbildung 16, wurden auch Z-Schemata in der festen Phase sowie ein direktes Z-Schema entwickelt. Ein reines Festphasensystem wird z. B. in Form eines CdS/Au/TiO₂-Nanoübergangs gebildet, bei dem der Reduktionsort CdS mit dem Oxidationsort TiO₂ durch eine Au-Brücke verknüpft ist.^[60] Ein direktes Z-Schema für die vollständige Wasserspaltung stellt die Heterostruktur aus BiVO₄-Rh-SrTiO₃-Nanodrähten dar. Photoanode für die Wasseroxidation sind hier Nanodrähte aus BiVO₄, während Nanodrähte aus Rh-SrTiO₃ als Photokathode für die Wasserreduktion fungieren.^[61] Auch verschiedene technische Studien widmen sich der Weiterentwicklung von Katalysatoren, Oberflächen und Übergängen.^[54]

Die Halbleiter-Photokatalyse wurde soweit weiterentwickelt, dass ein „künstliches Blatt“ hergestellt werden konnte,^[62] eine amorphe Si-Solarzelle mit Dreifachübergang (3jn-a-Si), einem Cobaltphosphat-Katalysator (CoP) für die Sauerstoffentwicklung und einem NiMoZn-Katalysator für die Wasserstoffentwicklung. Der unverdrahtete CoP | 3jn-a-Si | NiMoZn-Wafer wird in einen offenen, Elektrolyt-haltigen Wasserbehälter getaucht, und bei Einstrahlung von Sonnenlicht entstehen an der Anode und Kathode O₂ bzw. H₂. Die drahtlose Zelle erreicht einen STH-Wirkungsgrad von 2.5 %. Eine neue, preiswerte, aber nicht vollständig stabile Zelle zur Wasserspaltung, die zwei Perowskit-Solarzellen mit einem difunktionalen, auf der Erde häufig vorkommenden Katalysator verbindet, erreichte eine STH-Effizienz von 12.3 %.^[63]

Drei Vorbedingungen schränken die industrielle Anwendung der Wasserspaltung ein: Effizienz, Stabilität und Skalierbarkeit^[64] Die größte Schwierigkeit ist nicht der Mangel an Ideen, sondern die Einrichtung des Modellsystems als kostengünstiges System im Terawattbetrieb. Die derzeit verfügbare Technologie befindet sich bestenfalls noch im frühen Forschungs- und Entwicklungsstadium.^[65]

5.2.3. Farbstoff-sensibilisierte photoelektrochemische Zellen (DSPECs)

Farbstoff-sensibilisierte photoelektrochemische Zellen (DSPECs), die das Sonnenlicht nutzen, um Wasser zu spalten oder andere endergonische Reaktionen durchzuführen, werden durch Modifikation von Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen (Abschnitt 4.3) hergestellt.^[66] Die DSPECs unterscheiden sich von den PECs in der räumlichen Trennung von Lichtabsorption und Ladungsträgertransport. Von den DSSCs unterscheiden sie sich durch ihre Katalysatoren an der Anode und/oder Kathode, denn diese können mehrere Elektronen gleichzeitig übertragen sowie Löcher bzw. Elektronen aus der lichtinduzierten Ladungstrennung akkumulieren, um die gewünschte endergonische Reaktion zu vermitteln.

Im Beispiel in Abbildung 17 ist gezeigt, wie mit einer kleinen elektrischen Vorspannung die Wasserspaltung erfolgen kann: Für die Anodenreaktion wird eine TiO₂-Photoanode aus Nanopartikeln mit einem Ruthenium-Polypyridin-Komplex sensibilisiert.^[67] Für einen besseren Wirkungsgrad

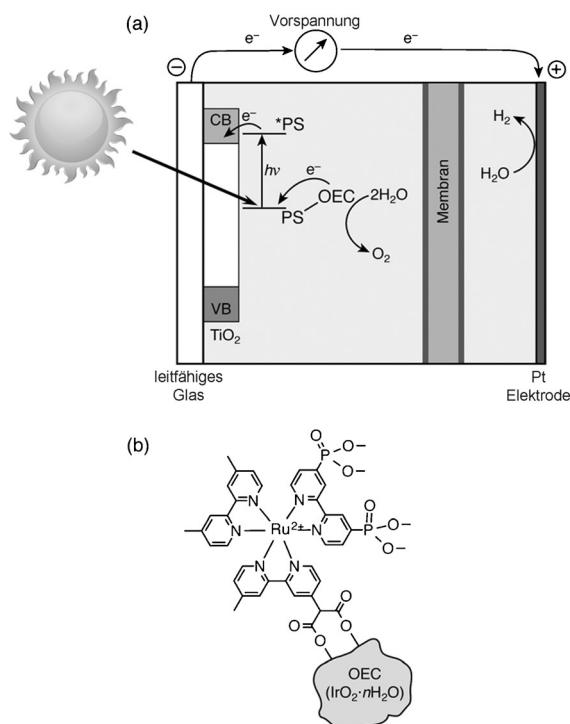


Abbildung 17. a) Wasserspaltung durch Anlegen einer geringen Vorspannung in einer DSPEC mit einer Photoanode aus TiO₂-Nanopartikeln, die durch einen Rutheniumpolypyridinkomplex sensibilisiert wird, der einen sauerstoffentwickelnden Katalysator trägt.^[67]

wurde der Ru^{II}-Photosensibilisator kovalent an auf der TiO₂-Elektrode coadsorbierte IrO₂-Nanopartikel gebunden.^[68]

Molekulare Katalysatoren in PEC-Zellen bieten ein großes Potenzial für die Wasserspaltung, denn sie lassen sich chemisch leicht modifizieren und ermöglichen detaillierte mechanistische Studien.^[66]

Eine noch bessere Effizienz bei der Nutzung des Sonnenlichts lässt sich erzielen, wenn man, wie schon für die DSSCs beschrieben, die Photoanode und Photokathode im Tandem kombiniert (Abschnitt 4.3). Auch ist es im Prinzip möglich, die Wasseroxidation an der Photoanode und die CO₂-Reduktion an der Photokathode mit der Bildung von Sauerstoff und Methan zu verknüpfen.^[69] DSPECs stellen eine hochinteressante Möglichkeit dar, der künstlichen Photosynthese tatsächlich näher zu kommen. Noch leidet ihre Leistungsfähigkeit aber an Instabilitäten, geringer Effizienz und niedrigen Umsatzzahlen der Katalysatoren.

5.3 Auf welche Art kann man das Sonnenlicht am besten nutzen?

Die Erdoberfläche erreichen im Durchschnitt etwa 170 W m⁻² Sonnenleistung im Jahr. Jeder Quadratmeter der Erdoberfläche ist also eine potenzielle Energiequelle. Um diese zu nutzen, müssen wir die Sonnenleistung in die vier Energieformen, die wir täglich nutzen, konvertieren: Nahrung, Elektrizität, Brennstoff und Wärme. Verhältnismäßig leicht wird Sonnenlicht in moderate Wärme umgewandelt.^[70] Es in Elektrizität und Brennstoffe zu konvertieren, geht nur,

wie oben beschrieben, über komplexe Verfahren. Daraus folgt eine interessante Fragestellung: Auf welche Art kann man das Sonnenlicht am besten nutzen?^[37, 71]

Die natürliche Photosynthese wandelt die Lichtenergie in chemische Energie um, die in der pflanzlichen Biomasse, an der untersten Stelle der Nahrungskette, gespeichert wird. Die Energieschwelle, ab der ein angeregter Zustand für die Photochemie von grünen Pflanzen erreicht werden kann, liegt bei etwa 680 nm (1.38 eV). Weil die beiden Photosysteme PSII und PSI in Reihe arbeiten,^[34] werden zwei Photonen gebraucht, um ein Elektron/Proton von Wasser auf Kohlendioxid zu übertragen. Bezieht man noch die Blattreflexion und Sättigungseffekte mit ein, liegt der Wirkungsgrad für die Umwandlung von Sonnenlicht in gespeicherte chemische Energie (Kohlenstofftrockenmasse) bei etwa 4.5%.^[38] Verluste durch Lichtschäden, Reproduktion und Überleben des photosynthetischen Organismus reduzieren den Wirkungsgrad weiter. Tatsächlich operieren die Nahrungsmittelpflanzen selbst unter günstigsten Bedingungen bei Wirkungsgraden von kleiner 1% für die Biomasseproduktion, oft sogar nur 0.1%. Dass dieser Wert substanzIELL verbessert wird, wenn man durch synthetische Biologie die Photosynthese zu verbessern versucht, ist nicht zu erwarten.^[37, 71]

Biomasse als Endprodukt der Photosynthese kann der Mensch für drei Komponenten des Grundbedarfs verwerten: Nahrung, Energie und Wertstoffe. Seit einigen Jahren nimmt die Verwendung von Biomasse für die Brennstoffproduktion (Biobrennstoffe) zu. Biogas, eine Mischung aus CH₄ und CO, kann aus jeder Art organischer Materie gewonnen werden (einschließlich Klärschlamm und Tierabfällen). Flüssige Biobrennstoffe (Bioethanol, Biodiesel) werden im Wesentlichen aus konventionellen Agrarrohstoffen wie Zuckerrohr, Mais, Weizen und Zuckerrüben produziert (essbaren Grundstoffen), die reich an Kohlenhydraten sind.

Rechnungen zufolge beträgt die in Biodiesel gespeicherte Sonnenlichtenergie weniger als 0.1%, für Bioethanol und Biogas liegt dieser Wert bei etwa 0.2 bzw. 0.3%.^[37] Und diese Werte berücksichtigen noch nicht einmal, dass ein erheblicher Anteil der in Biobrennstoff gespeicherten Energie in die Produktion der Biomasse (Bestellung des Ackerlands, Herstellung von Dünger und Pestiziden, Bewässerung und Transport) geht. Für Mais wurde geschätzt, dass mindestens 25% der in ihm gespeicherten Energie wieder aufzubringen ist (ein energetischer Fußabdruck von 25%).^[72] Weitere Energie muss in die Umwandlung der Biomasse zu Biobrennstoff gesteckt werden. Dies bedeutet, dass das Verhältnis zwischen der gewonnenen und der eingesetzten Energie (ratio of energy returned on energy invested, EROEI) für Biobrennstoffe häufig gleich oder sogar kleiner 1 ist. Daher ist die Herstellung von Biobrennstoffen eine extrem ineffiziente Nutzungsart des 170 W m⁻² Solarenergieflusses. Zudem sind die Produktion und die Verwendung von Biobrennstoffen nicht, wie oft behauptet, CO₂-neutral, sondern verschlimmern das Klimaproblem noch.^[70, 73] Und letztlich konkurrieren Biobrennstoffe aus essbaren Rohstoffen mit der Nahrungsmittelproduktion.

Während wir auf einen substanzIELLEN Fortschritt in der künstlichen Photosynthese in Richtung eines höheren Wirkungsgrads sowie besserer Stabilität und Skalierbarkeit war-

ten,^[54, 64, 65] bleibt zweifelsohne der beste Weg, das Sonnenlicht zu nutzen, die Photovoltaik. Der Wirkungsgrad von 15–20% für die Umwandlung von Solarenergie in elektrische Energie, den zuverlässige, 30 Jahre haltbare, kommerzielle PV-Zellen bereits liefern, liegt mindestens zwei Größenordnungen höher als der für die Umwandlung von Sonnenlicht in Brennstoff. Darüber hinaus steigt die geschätzte EROEI der Photovoltaikanlagen derzeit signifikant an.^[74, 75] Der Nachteil, dass man die elektrische Energie in Batterien oder Akkumulatoren speichern muss, um sie für den Transport zu nutzen, wird durch die viermal höhere Effizienz von Elektromotoren gegenüber Verbrennungsmotoren kompensiert. Ein weiterer Vorteil der PV-basierten Umwandlung der Solarenergie ist die Möglichkeit, mit elektrischer Energie durch Elektrolyse Wasserstoff zu erzeugen.^[70, 71] Eine kommerzielle PV-Zelle, die einen Wirkungsgrad von 18% liefert, erreicht in Kombination mit einer kommerziellen Elektrolyseapparatur Wirkungsgrade von 10–12%.

6. Umwandlung von chemischer und elektrischer Energie in Licht

6.1 Chemilumineszenz und Biolumineszenz

Chemilumineszenzprozesse sind chemische Reaktionen, die als Produkt Licht erzeugen. Die meisten Verbrennungsreaktionen laufen zum Beispiel chemilumineszierend ab. Lichtemission bedeutet, dass das Primärprodukt ein angeregter Zustand ist, der strahlend abklingt (Abbildung 4b). Chemilumineszenzreaktionen sind in der Analytik wichtig;^[76] kommerzielle Anwendung finden sie in Form von Leuchstäben im Freizeitbereich und in der Fischerei. Auch lebende Organismen können Licht durch chemische Reaktionen erzeugen (Biolumineszenz). Dass Tiere und Pflanzen sichtbares Licht aussenden können, ist tatsächlich ein faszinierendes und auch recht häufig zu beobachtendes Phänomen.^[77]

Die einfachsten Chemilumineszenzreaktionen sind Übertragungsprozesse in der äußeren Elektronenwolke. Zwei Spezies tauschen ein Elektron aus, ohne selbst zerstört zu werden (Abbildung 4b). In Abschnitt 3 wurde bereits dargestellt, dass ein geeigneter LES die Chemilumineszenz anregen kann. Diese Funktion kann das schon mehrfach genannte [Ru(bpy)₃]²⁺ übernehmen (Abbildung 7). Besonders interessant ist Belousov-Zhabotinskii-Reaktion, eine oszillierende Chemilumineszenzreaktion nach Art der Glühwürmchen, bei der [Ru(bpy)₃]²⁺ der LES ist.^[78]

6.2 Elektrochemilumineszenz

Die Elektrochemilumineszenz (ECL) erhält man über zwei grundsätzliche Wege:^[19, 79]

- 1) Paarvernichtung (Zerstrahlung), wie z.B. in Abschnitt 3, Abbildung 8 dargestellt.
- 2) Durch einen Coreaktanten: neben der potenziell lumeszierenden Verbindung wie [Ru(bpy)₃]²⁺ enthält die Lösung einen Coreaktanten wie Tripolylamin (TPrA). Mehrere Reaktionsmechanismen wurden vorgeschlagen.

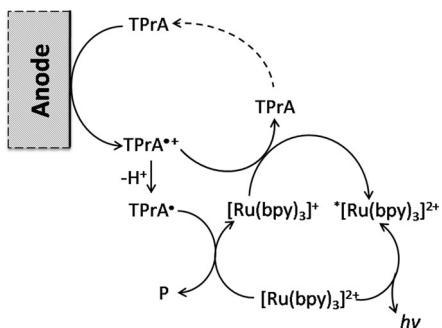


Abbildung 18. ECL-Mechanismus für das System $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Tripropylamin (TPrA).^[79]

Als am wahrscheinlichsten gilt der in Abbildung 18 dargestellte Mechanismus.^[79]

Die ECL ist eine verbreitete Analysemethode.^[19,79] Anders als Fluoreszenzmarker benötigen ECL-Systeme keine Lichtquelle, und weder Lichtstreuung noch Fluoreszenzverunreinigungen in der Probe spielen eine Rolle. Die ECL erweitert das Spektrum möglicher Analyten mit einer bestimmten Chemilumineszenzreaktion, indem elektrochemisch inaktive Verbindungen in Coreaktanten umgewandelt werden.

6.3. Leuchtdioden (LEDs)

Leuchtdioden (LEDs) sind elektronische Bauelemente aus verschiedenen anorganischen Halbleitermaterialien (z.B. GaAs, AlGaAs, InGaN), die nach dem Prinzip der Elektrolumineszenz operieren. Der elektrische Fluss erzeugt in den Materialien Elektronen und Löcher. Rekombiniert ein Elektron mit einem Loch, kann Energie in Form eines Photons freigesetzt werden. Die angelegte Spannung ist für die meisten LEDs relativ gering und liegt im Bereich von 2.0 V; der Strom beträgt jedoch je nach Anwendung einige Milliampere bis zu mehreren hundert Milliampere. LEDs und OLEDs (Abschnitt 6.4, Abbildung 19) operieren nach demselben Prinzip wie die PV-Zellen (Abbildung 9).

Die Quanteneffizienz eines LED- (oder OLED-) Bauelementes ist definiert als das Verhältnis der Anzahl emittierter Photonen geteilt durch die Anzahl der injizierten Elektronen und kann gemäß Gleichung (18) ausgedrückt werden. Der erste Term, η_{rec} , gibt den Anteil an Elektronen und Löchern an, die zusammentreffen und ein Exciton bilden. Der η_{em} -Term gibt die Lumineszenzeffizienz des angeregten Zustands an. Der dritte Term, η_{ext} , ist die Effizienz der Licht- „Extraktion“ aus dem Bauelement in die Umgebung.

$$\eta_{\text{LED}} = \eta_{\text{rec}} \eta_{\text{em}} \eta_{\text{ext}} \quad (18)$$

Die Wellenlänge des emittierten Lichts, d.h. die Lichtfarbe, hängt von der Energie der Bandlücke des den p-n-Übergang bildenden Materials ab. Eine einzelne LED emittiert monochromatisches Licht. Weißes Licht erhält man entweder durch Kombination der Lichtemission einzelner

roter, grüner und blauer LEDs oder durch Lichtanregung eines Leuchtstoff, der dann wiederum weißes Licht aussendet, durch eine einzige blaue LED. Am verbreitetsten ist letzteres Design. Der Nobelpreis für Physik 2014 wurde an die Wissenschaftler vergeben, die die GaN-Materialien und die entsprechenden Bauelemente einschließlich der blauen LED entwickelt haben.^[80]

Heute weisen kommerzielle weiße LEDs eine Lichtausbeute von 150 lumen W⁻¹ (LPW) und mehr auf. Damit sind sie weit effizienter als Glühbirnen (12 LPW) oder Fluoreszenzlampen (80 LPW).^[80] In Autofokus-Kameras und Fernbedienungen befinden sich Infrarot-LEDs, und diese sind auch Lichtquelle bei der Glasfaserübertragung für Telekommunikationssysteme.^[81]

6.4. Organische Leuchtdioden (OLEDs)

LEDs aus organischen Verbindungen oder aus Metallkomplexen mit organischen Liganden werden organische Leuchtdioden genannt (OLEDs).^[82] In einem typischen OLED-Bauelement fungiert Indiumzinnoxid (ITO) als transparentes Anodenmaterial, und ein dampfgeschiedenes Metall ist das Kathodenmaterial. Das transparente Substrat wird mit Schichten aus organischen Verbindungen überzogen, die die Ladungen transportieren und Licht emittieren können. Als Material, um die Elektronen zu injizieren, wird ein Metall mit geringer Austrittsarbeit oder eine n-dotierte Injektionsschicht verwendet; beide Materialien sind an Luft instabil und müssen sorgfältig verkapstelt werden.

OLEDs stehen zu OSC-Bauelementen wie LEDs zu PV-Bauelementen. Die vier Reaktionsschritte in einer OLED zeigt Abbildung 19. Unter einer geeigneten Vorspannung

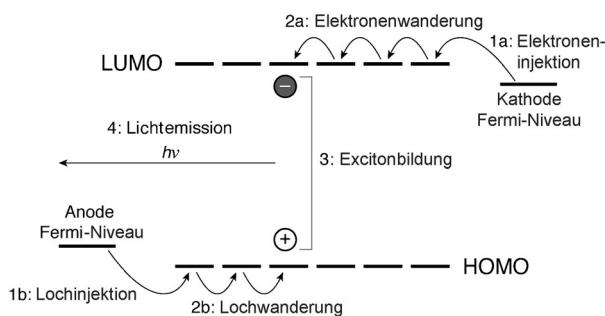


Abbildung 19. Funktionsprinzip einer OLED. Durch Anlegen einer geeigneten Vorspannung ändern die Fermi-Niveaus an der Anode und Kathode ihre Lage. Siehe Text für Details.

kommt es zur Injektion von Elektronen (Schritt 1a) und Löchern (Schritt 1b). Daraufhin wandern die Ladungsträger in Gegenwart eines externen elektrischen Felds von Molekül zu Molekül bis hin zur GegenElektrode (Elektronen-Hopping, Schritte 2a und 2b). Jedes Mal, wenn sich Elektron und Loch treffen, können sie kombinieren und einen angeregten Molekülzustand (Exciton, Schritt 3) bilden. Dieser angeregte Zustand klingt strahlend unter Aussendung von Photonen ab (Schritt 4). Gegenüber LEDs haben OLEDs eine um eine

Größenordnung kleinere Ladungsträgermobilität. Grund hierfür sind die stark lokalisierten elektronischen Zustände in organischen Materialien.

Welche Farbe das emittierte Licht hat, hängt natürlich von der Energie des emittierenden angeregten Zustands ab. Am gängigsten sind lumineszierende Metallkomplexe als Lumineszenzmaterial, darunter insbesondere cyclometallierte Ir^{III}-Komplexe, die sich durch eine besonders effiziente Phosphoreszenz auszeichnen. Leichter herzustellen und auch wesentlich billiger wären jedoch OLEDs aus rein organischen Materialien. Die Wahrscheinlichkeit, dass in molekularen Materialien ein Elektron und ein Loch zu einem Singulett- oder Triplet-Zustand kombinieren, liegt bei 25 bzw. 75%.^[3] Weil organische Moleküle im festen Zustand nur höchst selten eine effiziente Phosphoreszenz aufweisen,^[83] greift man auf solche Spezies zurück, die nach thermischer Aktivierung eine verzögerte Fluoreszenz aufweisen (TADF; Abbildung 20).^[84] Mit solchen Systemen wurden jüngst Fluores-

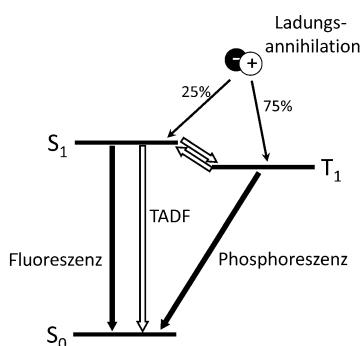


Abbildung 20. Lichtemission bei OLEDs. Bei Übergangsmetallkomplexen sind Intersystem Crossing ($S_1 \rightarrow T_1$) sowie der strahlende Zerfall von T_1 sehr effizient (Lichtemission durch Phosphoreszenz). Bei organischen Molekülen ist der strahlende Zerfall von T_1 ineffizient. Zu TADF kommt man durch die Rück-Intersystem Crossing ($T_1 \rightarrow S_1$).

zenquantenausbeuten von über 90% und ein sehr hoher Wirkungsgrad von über 20% für die Elektrolumineszenz erreicht. Diese Werte sind vergleichbar mit denen von hocheffizienten phosphoreszierenden OLEDs.^[85]

OLEDs sind teurer als LEDs und haben einen geringeren Wirkungsgrad und eine kürzere Lebensdauer. Als auf natürliche Weise diffuse Lichtquelle werden sie aber in Displays von Mobiltelefonen, tragbaren Abspielgeräten, Autoradios, Digitalkameras sowie flachen und gebogenen Fernsehbildschirmen eingesetzt. Darüber hinaus lassen sich mit ihnen neue Beleuchtungskonzepte realisieren, wie Lichtkacheln, leuchtende Trennwände und transparente Lichtquellen, die erst nach der Dämmerung Licht aussenden und während des Tages normale Fenster sind.

6.5. Lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs)

Lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs) nutzen die Elektrolumineszenz aus der Pairvernichtung von beweglichen Ionen (Abbildung 8), allerdings im festen Bauelement, nicht in Lösung.

Metall
lichtemittierende Schicht
transparentes leitfähiges Oxid

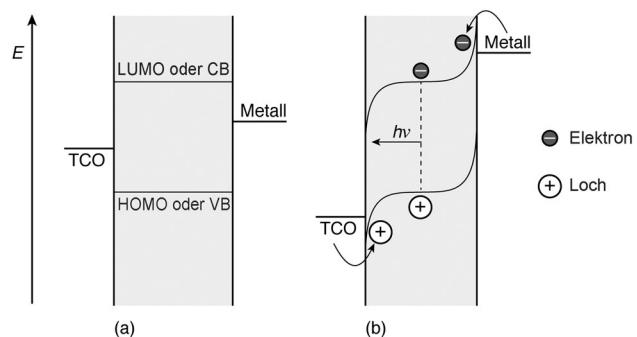


Abbildung 21. Schematische Darstellung eines LEC-Bauelements ohne (a) und mit angelegter Vorspannung (b).^[3] Siehe Text für weitere Details.

Im Vergleich zu OLEDs sind LECs (Abbildung 21) viel einfacher gebaut, können aus der Lösung prozessiert werden und enthalten keine luftempfindlichen Schichten oder Metalle für die Elektroneninjektion, lassen sich also einfacher verpacken.

Das lumineszierende Material in LECs ist entweder ein lichtemittierendes Polymer^[86] oder ein ionischer Übergangsmetallkomplex (iTMC).^[87,88] Bei weitem am häufigsten wird ein cyclometallierter Ir^{III}-Komplex als iTMC verwendet.

Bei iTMC-LECs mit M^{n+} wandern nach Anlegen einer Vorspannung die Gegenionen in Richtung Anode (ITO), reichern sich dort an und senken durch die Bildung von $M^{(n+1)+}$ die Schwelle für die Lochinjektion in das HOMO von M^{n+} . Gleichzeitig verstärken die nicht kompensierten M^{n+} -Ionen an der Kathode die Injektion von Löchern und begünstigen die Bildung von $M^{(n-1)+}$. Die injizierten Elektronen und Löcher wandern dann in Richtung der jeweiligen Gegenelektrode. Die Lichtemission folgt aus der Rekombination von $M^{(n+1)+}$ und $M^{(n-1)+}$ und der Bildung des angeregten $*M^{n+}$ -Zustands. Wie dieser Vorgang genau abläuft, ist noch Gegenstand von Diskussionen.^[89]

7. Photosensibilisierung von organischen Reaktionen

Seit Ciamician versucht man, Sonnenlicht als Triebkraft für wertvolle chemische Reaktionen zu nutzen.^[39] Die meisten organischen Verbindungen absorbieren jedoch kein sichtbares Licht. Daher beschränkten sich die Untersuchungen auf die UV-angeregten Reaktionsmechanismen.^[1-3] Die neuerdings eingeführten Photosensibilisatoren, insbesondere Halbleiter, haben uns nun die Möglichkeit gegeben, auch Sonnenlicht für nützliche Anwendungen einsetzen zu können.^[90-92]

7.1. Photokatalytische Reinigung von Schmutzpartikeln

Photokatalysatoren und Photosensibilisatoren können die Wirkung von Sonnenlicht erheblich verstärken. Die homogene und heterogene Photokatalyse auf Basis von Solarenergie wird bereits vielfach für die Abwasser- und Luftreinigung herangezogen.^[93,94] Der zu diesem Zweck bei Weitem am häufigsten genutzte Katalysator ist TiO_2 . In diesem Material reagieren die Löcher mit gelösten Wassermolekülen zum HO^\cdot -Radikal, und die Elektronen werden von molekularem Sauerstoff abgefangen. Das zunächst gebildete $\text{O}_2^\cdot-$ -Radikalion bildet in Sekundärreaktionen HO_2^\cdot - und HO^\cdot -Radikale. Diese Radikale können leicht organische Moleküle angreifen, womit Peroxidradikale gebildet werden, die letztlich zu den Endprodukten CO_2 , H_2O und anderen ungiftigen Verbindungen weiterreagieren. Weil TiO_2 nur etwa 3 % der Sonnenlichtenergie direkt umsetzen kann, versucht man intensiv, durch Sensibilisierung das sichtbare Licht besser zu nutzen.^[93,94]

7.2. Photosensibilisierung und Katalyse in der organischen Synthese

In den letzten Jahren wurde herausgefunden, dass redoxaktive Koordinationsverbindungen (z.B. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ oder *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$), organische Farbstoffe (z.B. Eosin Y) oder anorganische Halbleiter (z.B. CdS) bei Anregung unter Lichtinduktion Elektronen auf Substrate übertragen können.^[93-99] Diese Redoxreaktionen im angeregten Zustand laufen bei Raumtemperatur ab, ohne dass hochreaktive Radikalstarter nötig wären.

Solche Photoredoxkatalysen könnten dazu dienen, Reaktionen zu entwickeln, bei denen Elektronen an getrennten Punkten im Reaktionsmechanismus abgegeben oder aufgenommen werden. Darüber hinaus bietet sich die Möglichkeit, solche Ereignisse der Elektronenübertragung zur Erzeugung von Zwischenprodukten in Form von Radikalionen zu verwenden. Deren Reaktivitätsmuster unterscheidet sich grundlegend von dem der Moleküle im elektronischen Grund- oder angeregten Zustand.

Es gibt bereits viele Beispiele von enantiomerenreinen Produkten, zu deren Herstellung entweder ein chiraler Photokatalysator zum Einsatz kam^[100] oder voneinander entkoppelte Photosensibilisatoren und Organokatalysatoren verwendet wurden, deren Lichtabsorption und Enantiomerenreicherung getrennt abliefern.^[101]

Weil der Platz sonst nicht reichen würde, wollen wir hier nur zwei Beispiele von typischen Photoreaktionen aufführen: solche, die entweder ein Opferreagens S (Abbildung 22a) oder einen organischen Katalysator Kat (Abbildung 22b) enthalten. PS ist der Photosensibilisator, der als einzige Spezies im sichtbaren Spektralbereich absorbiert.

Das Schema in Abbildung 22a steht für den Reaktionsmechanismus beispielsweise einer reduktiven Dehalogenierung in Gegenwart eines Opferamins:^[102] Photosensibilisator für besonders leicht reduzierbare Halogenide, wie aktivierte Benzyl- oder α -Carbonylhalogenide, ist $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$; für Alkyl-, Alkenyl- und Aryliodide ist *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ der beste

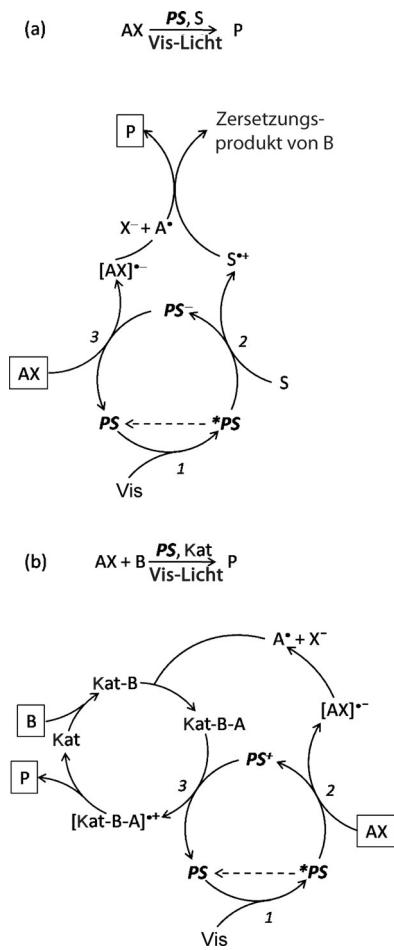
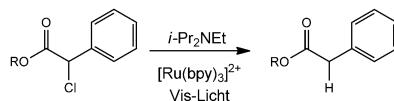


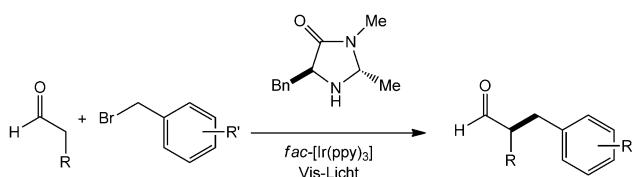
Abbildung 22. Schematische Darstellung von zwei typischen organischen Reaktionen unter Photosensibilisierung: mit Opferreagens S (a) oder mit Organokatalysator Kat (b).

Photosensibilisator, denn sein angeregter Zustand ist viel stärker reduzierend (Abbildung 3). Das Opferamin soll sowohl zur Bildung des starken Reduktionsmittels PS^- beitragen als auch Wasserstoffquelle sein (mit einer ähnlichen Reaktivität wie TPrA in Abbildung 18). Die Dehalogenierungsreaktion in Schema 1 läuft zum Beispiel nach dem Reaktionsmechanismus von Abbildung 22 a ab.



Schema 1.

Abbildung 22b veranschaulicht einen sehr eleganten Mechanismus, bei dem ein durch sichtbares Licht ausgelöster photokatalytischer Zyklus mit einem organokatalytischen Zyklus kombiniert wird. Ein zusätzliches Opferreagens wird nicht gebraucht.^[103] Nach diesem Ansatz erreicht man z. B. die α -Benzylierung von Aldehyden: PS ist *fac*-[Ir(ppy)₃], AX ist ein Benzylbromid, B ist ein Aldehyd und der Organokataly-



Schema 2.

sator Kat ist ein Imidazolidinon. Als Produkt entsteht ein α -Benzylaldehyd (Schema 2).

Um die Anregung mit Sonnenlicht in der organischen Synthese auch rational und profitabel einsetzen zu können, muss nicht nur ein gutes Verständnis über die genauen Reaktionsmechanismen vorhanden sein, man muss auch den Wirkungsgrad der lichtinduzierten Prozesse sehr genau abschätzen können.

Die Quantenausbeute der Lichtreaktion hängt von der Lebensdauer des angeregten Zustands, der Geschwindigkeit der Elektronenübertragung aus dem angeregten Zustand und der Konzentration des Ablöscheagens ab (des Quenchers, S und Kat in Abbildung 22 a bzw. 22 b). Für Abbildung 22 a kann man für die Lebensdauer von *PS ohne S (τ^0) in Acetonitril als Lösungsmittel 10 ns annehmen. Dann muss laut der Stern-Volmer-Gleichung (siehe Abschnitt 2) die minimale Konzentration von S 5 mM betragen, um einen Wirkungsgrad von 50 % in Prozess 1 zu erreichen. Dies zeigt, dass eine lange Lebensdauer für die Photokatalyse in der organischen Synthese nicht unbedingt strenge Voraussetzung sein muss, denn die Konzentrationen von S (Abbildung 22 a) oder Kat (Abbildung 22 b) liegen normalerweise recht hoch.

In der Literatur werden die Reaktionsbedingungen häufig als erforderliche PS-Äquivalente im Vergleich zum limitierenden Reagens genannt. Der Wirkungsgrad der Reaktion hängt aber von der Konzentration der Spezies ab, die mit dem angeregten Zustand reagiert, und die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist eine Funktion des vom PS absorbierten Lichts. Daher sollte man auch dem experimentellen Aufbau große Beachtung schenken, um möglichst verlustfrei zu bestrahlen (Reaktionsgefäß, Lichtstrom, Einstrahlungsgeometrie usw.). In den meisten Arbeiten ist die PS-Konzentration extrem hoch, weit höher als für eine vollständige Absorption des einfallenden Lichts im Maximum der Absorptionsbande notwendig wäre.

Um unterschiedliche Photosensibilatoren zu vergleichen, sollte man daher messen, wieviel Produkt in Mol unter den gleichen experimentellen Bedingungen und unter simuliertem Sonnenlicht erhalten wird, und das Ergebnis als Konzentration von Reaktionspartnern und Photosensibilisator angeben.

9. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Menschheit ist dabei, die begrenzten Ressourcen der Erde auszuschöpfen. Zunehmend Sorge bereiten die Energiekrise,^[70] der zunehmende Verbrauch an Mineralien,^[104] die Umweltzerstörung^[105,106] und der Klimawandel.^[107] Einen

immer weiter zunehmenden Ressourcenverbrauch und immer mehr Müllproduktion kann unser Planet mit seinen begrenzten Ressourcen nicht bewältigen. Andererseits nutzen wir die Solarenergie, eine gewaltige, zuverlässige und praktisch unerschöpfliche Energiequelle, nur sehr unzureichend.

Im gegenwärtigen Anthropozän,^[108] einem Zeitalter, in dem der Planet fragiler und die Menschheit mächtiger wurde als die Natur,^[109] sind wir alle aufgerufen, uns um die Erde besser zu kümmern. Wir müssen den gegenwärtigen Trend, durch unser Konsumverhalten die Ressourcen der Erde unglaublich schnell in Müll umzuwandeln, wieder umkehren.

Die meisten ökologischen, ökonomischen und politischen Probleme ergeben sich aus einem übermäßigen Verbrauch von Energie, vor allem von fossilen Brennstoffen. Als einzige mögliche Lösung kommen eine Verringerung des Energieverbrauchs und ein Übergang von fossilen Brennstoffen in erneuerbare Energien in Frage, wie es die Europäische Union bereits angemerkt hat.

In diesem Essay wurde beschrieben, wie sich Sonnenlicht als Reaktionspartner für Elektronenübertragungsreaktionen nutzen lässt oder Licht Produkt solcher Elektronenübertragungsreaktionen sein kann (Abbildung 23). Die Entwicklung solcher Reaktionen dient nicht nur dem wissenschaftlichen Fortschritt, sondern liefert auch einen starken Beitrag für eine nachhaltigere Welt.

Bereits jetzt trägt die Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie durch PV-Zellen (Abschnitt 4.2) deutlich zur Deckung unseres Energiebedarfs bei (Ende 2014 waren es etwa 160 TWh, was der Energie von etwa 25 Kernkraftwerken entspricht und gegenüber 2013 eine Steigerung von über 35 % bedeutet).^[110] Das EROEI bei der PV nimmt derzeit signifikant zu und hat Werte von > 20 erreicht.^[75] Tatsächlich ist das Potenzial der Photovoltaik für die Umwandlung von Sonnenlicht enorm.^[74] Einer detaillierten Studie zufolge könnte in der Europäischen Union die Installation von heute üblichen PV-Modulen auf einer Fläche von etwa 0.6 % Europas theoretisch den gesamten Strombedarf abdecken.^[111] Es ist recht wahrscheinlich, dass effizientere und stabilere Solarmodule, organische Solarzellen mit gängigeren und billigen Materialien (OSCs, Abschnitt 4.3) und Farbstoff-sensibilisierte Solarzellen (DSSCs, Abschnitt 4.4) in den nächsten Jahren die Kosten stark senken und der Solarstromproduktion einen starken Impuls verleihen können. Strom aus Sonnenlicht hat ganz klar eine Vielzahl nützlicher Anwendungen. In Batterien gespeichert, kann er Elektromotoren (electric engines, EEs) antreiben, deren Wirkungsgrad drei- bis viermal höher ist als der von Verbrennungsmotoren (internal combustion engine, ICE). Für die langfristige Speicherung lässt sich die elektrische Energie auch durch Elektrolyse in Wasserstoff übertragen, der anschließend in Brennstoffzellen wieder in elektrischen Strom umgewandelt wird, z. B. zum Antrieb von Elektromotoren in Fahrzeugen.^[70]

Die Analytik, z. B. die medizinische und Umweltanalytik, setzt bereits vielfach auf die Erzeugung von Licht durch Elektrochemilumineszenz (Abschnitt 6.2). Der hohe Wirkungsgrad von LEDs für die Umwandlung von elektrischer Energie in Licht (Abschnitt 6.3) ließ die Glühbirne nahezu verschwinden und den Energieverbrauch für die Beleuchtung erheblich sinken. LEDs finden ebenfalls zunehmend An-

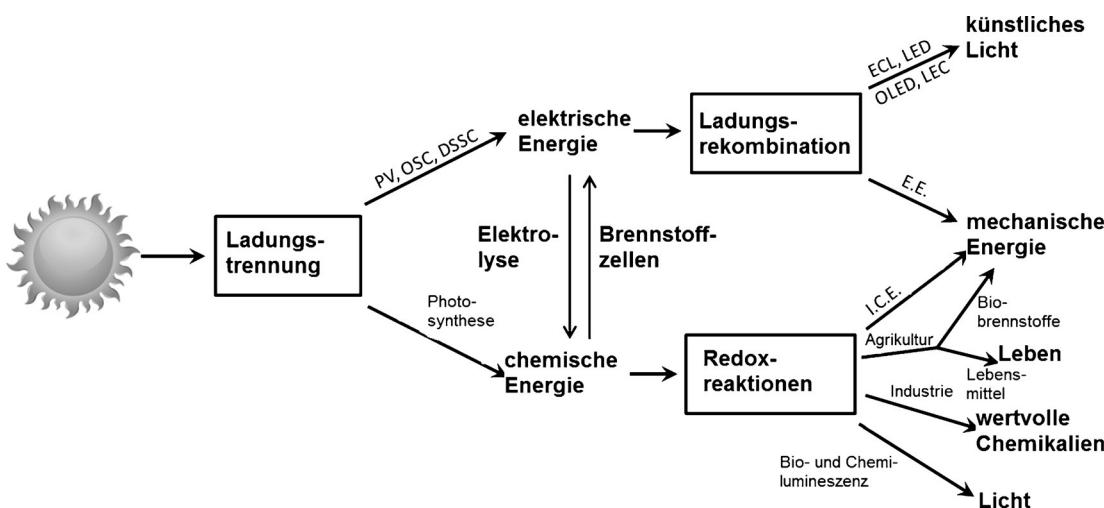


Abbildung 23. Schematische Darstellung der in diesem Essay vorgestellten Prozesse, bei denen Sonnenlicht ein Reaktant und Licht ein Produkt ist.

wendung in der Medizin, in der Bildung, bei der Datenübertragung, beim maschinellen Sehen (z.B. bei Barcode-Scannern) und bei einer Reihe sonstiger Anwendungen. Der mögliche Einsatz von OLEDs (Abschnitt 6.4) im gesamten Displaybereich wird derzeit von den großen Elektronikherstellern intensiv vorangetrieben.

Die Umwandlung von Solarenergie in chemische Energie (Abschnitt 5) ist schwieriger als die in elektrische Energie, denn es muss eine chemische Speicherform gefunden werden. Der Wirkungsgrad der natürlichen Photosynthese ist sehr niedrig lässt sich kaum steigern. Aus diesem Grund können auch Biobrennstoffe nur marginal Brennstoffe auf Kohlenwasserstoffbasis ersetzen. Darüber hinaus konkurriert die Herstellung von Biobrennstoffen mit der von Nahrungsmitteln. Ihr Beitrag zur Senkung der Treibhausemissionen ist unwesentlich.

Die künstliche Photosynthese (Abschnitt 5.2) stellt einen wichtigen Durchbruch dar, steht aber noch ganz am Anfang ihrer Entwicklung. Erst wenn ihre grundlegenden Probleme von Effizienz, Stabilität und Skalierbarkeit überwunden sind, kann sie einen Beitrag zur Energieabdeckung leisten.

Außer zur Erzeugung von Solarbrennstoff kann die solare Photochemie noch in anderen Bereichen genutzt werden, z. B. zur Dekontamination und Veredelung von Produkten (Abschnitt 7). Obwohl auf diese Weise bereits verschiedene Qualitätschemikalien aus Basisprodukten gewonnen wurden, sind wir noch weit von Ciamicians Traum entfernt: „*On the arid lands there will spring up industrial colonies without smoke; forests of glass tubes will extend over the plains and glass buildings will rise everywhere; inside of these will take place the photochemical processes that up until now have been the guarded secret of the plants, but that will have been mastered by human industry which will know how to make them bear even more abundant fruit than nature, for nature is not in a hurry and mankind is.*“ Es ist zu hoffen, dass es den Wissenschaftlern gelingt, mit Sonnenlicht als wirklich einmaligem Reaktionspartner (reichlich vorhanden, unerschöpflich, überall zugänglich und sehr energiereich) Prozesse zu konzipieren, die aus Grundstoffen wie Meerwasser und den

Komponenten unserer Atmosphäre (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid) und häufigen Mineralien wertvolle Produkte liefern. All die bislang erzielten Errungenschaften, die natürliche Photosynthese, die künstliche photochemische Wasserspaltung, die photochemische Reduktion von Kohlendioxid zu Methanol, die Produktion von synthetischen Brennstoffen durch Koelektrolyse von H_2O und CO_2 mittels erneuerbarer Elektrizität^[112] und die photochemische Stickstofffixierung mit sichtbarem Licht^[113–115] lassen darauf schließen, dass Ciamicians Traum^[39] tatsächlich wahr werden könnte.^[116,117]

Wir danken dem European Commission ERC Starting Grant (PhotoSi, 278912).

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11320–11337
Angew. Chem. **2015**, *127*, 11474–11492

- [1] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, Wiley, Chichester, **2009**.
- [2] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito, **2010**.
- [3] V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, *Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [4] G. Ciamician, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1908**, *3*, i–xxvii.
- [5] L. Pause, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7158–7159.
- [6] V. Balzani, A. Juris, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 97–115.
- [7] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, New York, **1991**.
- [8] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277.
- [9] M. Maestri, V. Balzani, C. Deuschel-Cornioley, A. von Zelewsky, *Adv. Photochem.* **1992**, *17*, 1–68.
- [10] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 143–204.
- [11] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, London, **1992**.

- [12] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines: Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [13] A. P. de Silva, *Molecular Logic-Based Computation*, RSC, Cambridge, **2013**.
- [14] P. Ceroni, G. Bergamini, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8516–8518; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8668–8670.
- [15] V. Balzani, F. Bolletta, M. Ciano, M. Maestri, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 447–450.
- [16] R. C. Young, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4781–4782.
- [17] C.-T. Lin, N. Sutin, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 97–105.
- [18] I. Rubinstein, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 512–516.
- [19] *Electrogenerated Chemiluminescence* (Ed.: A. J. Bard), Marcel Dekker, New York, **2004**.
- [20] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519.
- [21] National Renewable Energy Laboratory: best research-cell efficiencies,, can be found under http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg, 2014.
- [22] C. Wadia, A. P. Alivisatos, D. M. Kammen, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 2072–2077.
- [23] D. F. Kronholm, J. C. Hummelen, in *Org. Photovoltaics Mater. Device Physics, Manuf. Technol.* (Eds.: C. Brabec, V. Dyakonov, U. Scherf), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [24] T. Liu, A. Troisi, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1038–1041.
- [25] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, J. D. Wuest, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3734–3765.
- [26] R. J. Janssen, J. Nelson, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1847–1858.
- [27] B. O'Regan, M. Graetzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [28] C. a. Bignozzi, R. Argazzi, R. Boaretto, E. Busatto, S. Carli, F. Ronconi, S. Caramori, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1472–1492.
- [29] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, N. Khaja, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242–247.
- [30] A. Nattestad, A. J. Mozer, M. K. R. Fischer, Y.-B. Cheng, A. Mishra, P. Bauerle, U. Bach, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 31–35.
- [31] S. D. Stranks, P. K. Nayak, W. Zhang, T. Stergiopoulos, H. J. Snaith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3240–3248; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3288–3297.
- [32] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 489–494.
- [33] S. N. Habisreutinger, T. Leijtens, G. E. Eperon, S. D. Stranks, R. J. Nicholas, H. J. Snaith, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5561–5568.
- [34] R. E. Blankenship, *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*, Blackwell Science, Oxford, **2002**.
- [35] M. Suga, F. Akita, K. Hirata, G. Ueno, H. Murakami, Y. Nakajima, T. Shimizu, K. Yamashita, M. Yamamoto, H. Ago, et al., *Nature* **2015**, *517*, 99–103.
- [36] P. E. M. Siegbahn, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1871–1880.
- [37] H. Michel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2516–2518; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2566–2566.
- [38] J. Barber, P. D. Tran, *J. R. Soc. Interface* **2013**, *10*, 20120984.
- [39] G. Ciamician, *Science* **1912**, *36*, 385–394.
- [40] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J. K. Stolarczyk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7372–7408; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7516–7557.
- [41] C. D. Windle, R. N. Perutz, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2562–2570.
- [42] A. J. Morris, G. J. Meyer, E. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1983–1994.
- [43] V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Bolletta, M. Gleria, *Science* **1975**, *189*, 852–856.
- [44] D. R. Weinberg, C. J. Gagliardi, J. F. Hull, C. F. Murphy, C. A. Kent, B. C. Westlake, A. Paul, D. H. Ess, D. G. McCafferty, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4016–4093.
- [45] A. Migliore, N. F. Polizzi, M. J. Therien, D. N. Beratan, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3381–3465.
- [46] *Designing Dendrimers* (Eds.: S. Campagna, P. Ceroni, F. Puntoniero), Wiley, Hoboken, **2012**.
- [47] V. Garg, G. Kodis, M. Chachisvilis, M. Hambourger, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2944–2954.
- [48] B. Sherman, M. Vaughn, J. Bergkamp, D. Gust, A. Moore, T. Moore, *Photosynth. Res.* **2014**, *120*, 59–70.
- [49] S. Berardi, S. Drouet, L. Francas, C. Gimbert-Surinach, M. Guttentag, C. Richmond, T. Stoll, A. Llobet, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7501–7519.
- [50] A. Sartorel, M. Bonchio, S. Campagna, F. Scandola, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2262–2280.
- [51] C. R. Cox, J. Z. Lee, D. G. Nocera, T. Buonassisi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 14057–14061.
- [52] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 4901–4934.
- [53] Y. Qu, X. Duan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2568–2580.
- [54] X. Li, J. Yu, J. Low, Y. Fang, J. Xiao, X. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2485–2534.
- [55] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7520–7535.
- [56] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- [57] J. Ran, J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7787–7812.
- [58] L. Liao, Q. Zhang, Z. Su, Z. Zhao, Y. Wang, Y. Li, X. Lu, D. Wei, G. Feng, Q. Yu, et al., *Nat. Nano* **2014**, *9*, 69–73.
- [59] A. J. Bard, *J. Photochem.* **1979**, *10*, 59–75.
- [60] H. Tada, T. Mitsui, T. Kiyonaga, T. Akita, K. Tanaka, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 782–786.
- [61] B. Liu, C.-H. Wu, J. Miao, P. Yang, *ACS Nano* **2014**, *8*, 11739–11744.
- [62] 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.
- [63] J. Luo, J.-H. Im, M. T. Mayer, M. Schreier, M. K. Nazeeruddin, N.-G. Park, S. D. Tilley, H. J. Fan, M. Grätzel, *Science* **2014**, *345*, 1593–1596.
- [64] J. R. McKone, N. S. Lewis, H. B. Gray, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 407–414.
- [65] S. Prott, A. Albini, N. Serpone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 19790–19827.
- [66] Z. Yu, F. Li, L. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 760–775.
- [67] 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.
- [68] Y. Zhao, J. R. Swierk, J. D. Megiatto, B. Sherman, W. J. Youngblood, D. Qin, D. M. Lentz, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 15612–15616.
- [69] S. Bensaid, G. Centi, E. Garrone, S. Perathoner, G. Saracco, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 500–521.
- [70] N. Armaroli, V. Balzani, *Energy for a Sustainable World: From the Oil Age to a Sun-Powered Future*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [71] 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, et al., *Science* **2011**, *332*, 805–809.
- [72] J. Woods, A. Williams, J. K. Hughes, M. Black, R. Murphy, *Philos. Trans. R. Soc. B* **2010**, *365*, 2991–3006.
- [73] D. Charles, *Science* **2009**, *324*, 587.
- [74] Agora Energiewende, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, *Current and Future Cost of Photovoltaics*, <http://www.agora-energiewende.org/>, **2015**.
- [75] V. Fthenakis, *Mag. Prof. Enginers* **2012**, 16–17.
- [76] A. Roda, M. Guardigli, *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *402*, 69–76.

- [77] „Bioluminescence,“ can be found under <http://www.lifesci.ucsb.edu/~biolum/>, 2015.
- [78] F. Bolletta, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4250–4251.
- [79] L. Hu, G. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3275–3304.
- [80] P. Von Dollen, S. Pimputkar, J. S. Speck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13978–13980; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14198–14200.
- [81] G. Held, *Introduction to Light Emitting Diode Technology and Applications*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2009**.
- [82] *Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Materials, Devices and Applications* (Ed.: A. Buckley), Woodhead Publishing, Cambridge, **2013**.
- [83] G. Bergamini, A. Fermi, C. Botta, U. Giovanella, S. Di Motta, F. Negri, R. Peresutti, M. Gingras, P. Ceroni, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2717–2724.
- [84] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931–7958.
- [85] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234–238.
- [86] Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *269*, 1086–1088.
- [87] K. M. Maness, R. H. Terrill, T. J. Meyer, R. W. Murray, R. M. Wightman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10609–10616.
- [88] R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8178–8211; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8300–8334.
- [89] G. G. Malliaras, J. D. Slinker, J. A. DeFranco, M. J. Jaquith, W. R. Silveira, Y.-W. Zhong, J. M. Moran-Mirabal, H. G. Craighead, H. D. Abruna, J. A. Marohn, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 168.
- [90] N. Hoffmann, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 352–371.
- [91] D. Ravelli, M. Fagnoni, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 97–113.
- [92] D. Spasiano, R. Marotta, S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, I. Di Somma, *Appl. Catal. B* **2015**, *170*, 90–123.
- [93] H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 812–847; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 842–879.
- [94] H. Kisch, *Semiconductor Photocatalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [95] J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617–1622.
- [96] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- [97] C. Wang, Z. Lu, *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 179–190.
- [98] D. M. Schultz, T. P. Yoon, *Science* **2014**, *343*, 1239176.
- [99] M. Peña-López, A. Rosas-Hernández, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5006–5008; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5090–5092.
- [100] H. Huo, X. Shen, C. Wang, L. Zhang, P. Rose, L.-A. Chen, K. Harms, M. Marsch, G. Hilt, E. Meggers, *Nature* **2014**, *515*, 100–103.
- [101] J. Du, K. L. Skubi, D. M. Schultz, T. P. Yoon, *Science* **2014**, *344*, 392–396.
- [102] J. M. R. Narayanan, J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8756–8757.
- [103] D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science* **2008**, *322*, 77–80.
- [104] U. Bardi, *Extracted: How the Quest for Mineral Wealth Is Plundering the Planet*, Chelsea Green, White River Junction, **2014**.
- [105] L. R. Brown, *World on the Edge: How to Prevent Environmental and Economic Collapse*, Norton, New York, **2011**.
- [106] „Global Footprint Network (2011), Annual Report 2011,“ steht unter http://issuu.com/globalfootprintnetwork/docs/gfn_ar_2013_final/1, 2014.
- [107] „Fifth Assessment Report: Climate Change,“ steht unter <http://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/>, 2014.
- [108] P. J. Crutzen, *Nature* **2002**, *415*, 23.
- [109] V. Balzani, *Tox. Environ. Chem.*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/02772248.2014.984716>.
- [110] „European Photovoltaic Industry Association,“ steht unter <http://www.epia.org/home/>.
- [111] M. Šúri, T. A. Huld, E. D. Dunlop, H. A. Ossenbrink, *Sol. Energy* **2007**, *81*, 1295–1305.
- [112] S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, A. Hauch, M. B. Mogensen, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10697–10734.
- [113] T. Miyazaki, H. Tanaka, Y. Tanabe, M. Yuki, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11488–11492; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11672–11676.
- [114] H. Li, J. Shang, Z. Ai, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6393–6399.
- [115] A. Banerjee, B. D. Yuhas, E. A. Margulies, Y. Zhang, Y. Shim, M. R. Wasielewski, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2030–2034.
- [116] H. B. Gray, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 7.
- [117] P. Ceroni, A. Credi, M. Venturi, V. Balzani, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 1561–1573.

Eingegangen am 13. März 2015

Online veröffentlicht am 31. August 2015

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Otterberg