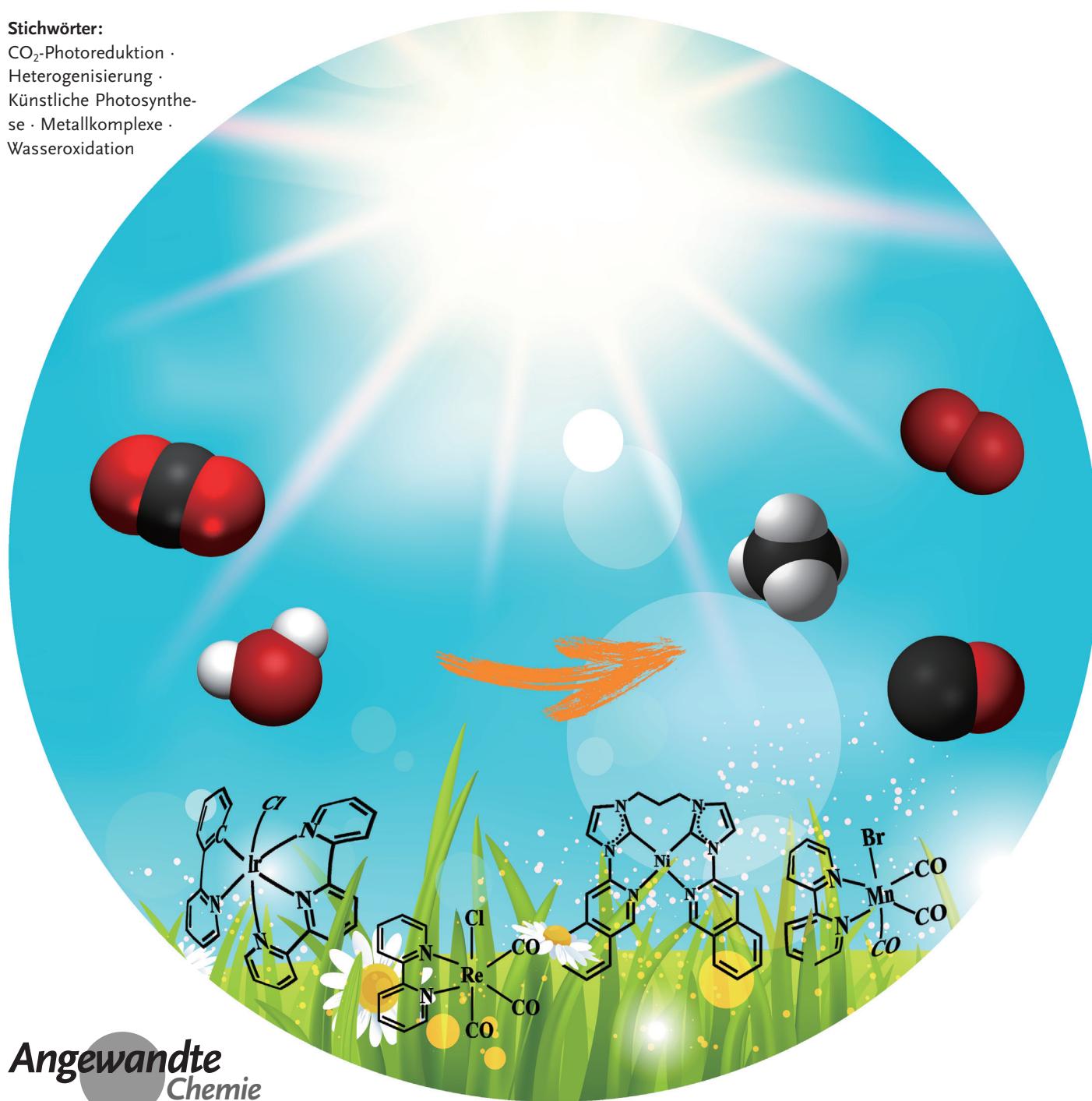


Heterogene molekulare Systeme für eine photo-katalytische CO₂-Reduktion mit Wasseroxidation

Xiao Liu, Shinji Inagaki und Jinlong Gong*

Stichwörter:

CO₂-Photoreduktion ·
Heterogenisierung ·
Künstliche Photosynthe-
se · Metallkomplexe ·
Wasseroxidation



Die künstliche Photosynthese, mit einer CO_2 -Reduktion zu Chemikalien und Brennstoffen und einer Wasseroxidation unter Verwendung von Sonnenlicht als Energiequelle, ahmt die natürliche Photosynthese in Grünpflanzen nach. Es ist davon auszugehen, dass diese Technologie eine bedeutende Rolle in unserer zukünftigen Energieversorgung haben wird. Aufgrund der hohen Quantenausbeute und der einfachen Manipulierbarkeit bieten heterogene molekulare Photosysteme auf der Basis von Metallkomplexen eine vielversprechende Plattform für eine effiziente Umwandlung von Solarenergie. Dieser Aufsatz beschreibt jüngste Entwicklungen bei der Heterogenisierung solcher Photokatalysatoren. Wir stellen aktuelle Ansätze vor, mit denen die Nachteile einer geringen Beständigkeit und einer unbequemen praktischen Anwendung von homogenen molekularen Systemen überwunden werden sollen, und wir diskutieren die Kopplung der photokatalytischen CO_2 -Reduktion mit der Wasseroxidation durch molekulare Vorrichtungen.

1. Einleitung

Die natürliche Photosynthese ist eine Umwandlung von Solarenergie in chemische Energie, wobei CO_2 reduziert und Wasser oxidiert wird. Als Produkte entstehen Kohlenhydrate und Sauerstoff. Dieser Prozess liefert den Großteil der zum Leben auf der Erde erforderlichen Energie und hält auch den atmosphärischen Sauerstoffgehalt aufrecht. Bei diesem komplexen Prozess liefert eine photoinduzierte Wasseroxidation nach einer Reihe von physikalischen und chemischen Reaktionen im Photosystem II (PSII), wie etwa Lichtsammung, Ladungstrennung und katalytische Oxidationsreaktion, Elektronen und Protonen. Nach einem Elektronentransport und zusätzlicher Energiezufuhr aus dem Photosystem I (PSI) wird CO_2 fixiert und in Kohlenhydrate umgewandelt.^[1–6] Aufgrund des zunehmenden weltweiten Energiebedarfs und bei abnehmender Verfügbarkeit von fossilen Brennstoffen wird ein Nachahmen der natürlichen Photosynthese als die vielversprechendste Strategie für eine zukünftige alternative Energieversorgung betrachtet (Abbildung 1).^[4–6] Durch die künstliche Photosynthese unter Nutzung von CO_2 als Kohlenstoffquelle lassen sich z. B. Kohlenmonoxid, Methanol, Methan, Ethan und Ameisensäure herstellen, die als effiziente Brennstoffe und kurzkettige Bausteine für Chemikalien dienen können. Seit den bahnbrechenden Arbeiten zur künstlichen Photosynthese unter Verwendung von Halbleitern von Fujishima und Honda in den 1970ern wurden in den letzten Jahrzehnten beträchtliche Anstrengungen in die Umwandlung von Solarenergie investiert.^[7–12]

Ein ideales künstliches Photosynthesystem sollte mindestens drei verschiedene Komponenten umfassen: Lichtsammung, Wasseroxidation und CO_2 -Reduktion. Da der Zusammenbau von multifunktionellen Einheiten zu einer integrierten Vorrichtung äußerst schwierig ist, wäre eine alternative Strategie die Aufteilung des Gesamtprozesses in zwei Halbreaktionen: die Wasseroxidation und die CO_2 -Reduktion. Sobald jede Halbreaktion gut verstanden und opti-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	15147
2. Die heterogene molekulare Katalyse der Wasseroxidation	15149
3. Die heterogene molekulare photokatalytische CO_2 -Reduktion	15159
4. Molekülbasierte photokatalytische Systeme, die CO_2 -Reduktion mit O_2 -Erzeugung kombinieren	15165
5. Zusammenfassung und Ausblick	15167

miert ist, können die beide Reaktionen gekoppelt werden. Allerdings stellt jede der Halbreaktionen nach wie vor eine große Herausforderung dar, was eine Folge der beteiligten Mehrelektronenprozesse und der großen erforderlichen Energiezufuhr ist. Die langjährige Forschung zur künstlichen Photosynthese hat drei effiziente photokatalytische Systeme hervorgebracht: Halbleiter,^[13–24] Enzyme^[25–27] und Übergangsmetallkomplexe.^[9,28–33] Insbesondere Halbleiter wurden wegen ihrer Vorteile wie einfache Synthese, hohe Stabilität, geringe Kosten und Toxizität intensiv hinsichtlich der Solarenergieumwandlung untersucht. Die Quantenausbeute wird jedoch durch die Elektronen-Loch-Rekombination verringert. Verglichen mit Halbleitern und Enzymen weisen auf Metallkomplexen basierende molekulare Systeme die folgenden Vorteile auf: 1) Die Lichtabsorption kann durch die Auswahl verschiedener Arten von Metallen oder verschiedener organischer Liganden einfach moduliert werden. 2) Die Redoxpotentiale von molekularen Photokatalysatoren können mittels Synthesechemie gut an die thermodynamischen Potentiale der Reaktionen angepasst werden. 3) Die geometrische Konfiguration von Metallkomplexen oder die elektronischen Eigenschaften der zentralen Metallatome können durch eine Ligandenmodifizierung optimiert werden, um eine hohe Quantenausbeute, effiziente katalytische Re-

[*] Dr. X. Liu, Prof. Dr. J. Gong

Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University; Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering Tianjin 300072 (China)
E-Mail: jl Gong@tju.edu.cn

Dr. S. Inagaki
Toyota Central R&D Laboratories, Inc.
Nagakute, Aichi 480–1192 (Japan)

 Die ORCID-Identifizierungsnummer(n) für den Autor/die Autoren dieser Arbeit sind zu finden unter <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201600395>.

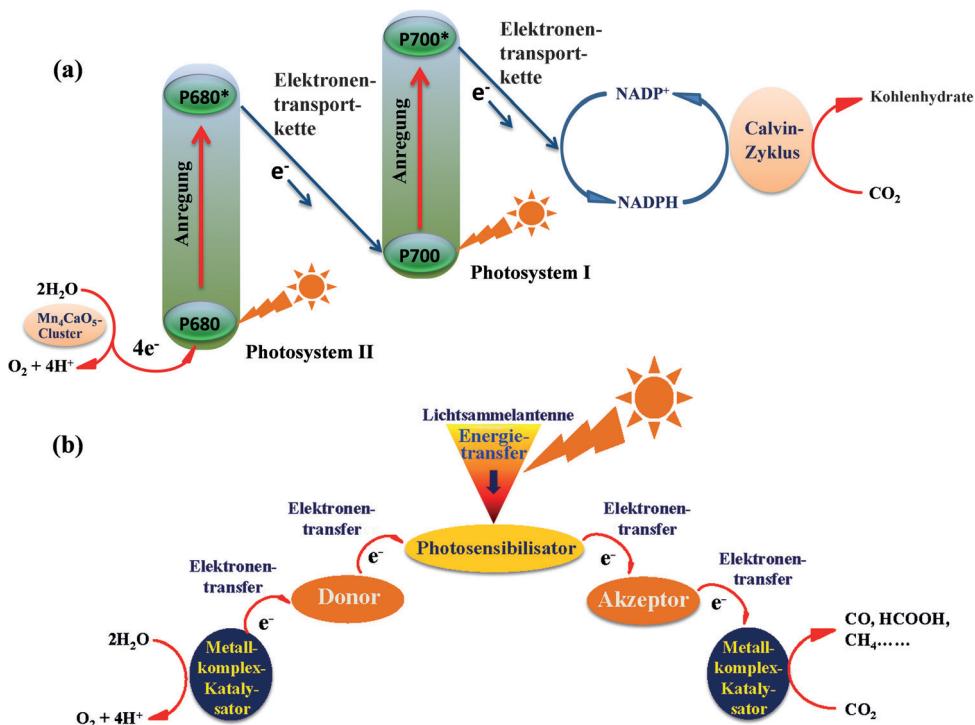


Abbildung 1. Schematische Diagramme der (a) natürlichen Photosynthese und der (b) künstlichen Photosynthese mit molekularen Systemen.

aktivität und Selektivität zu erhalten. 4) Das Zusammenfügen von molekularen Photosensibilisatoren und Metallkomplexen in einer einzelnen Einheit ist durch die Synthesechemie viel bequemer. 5) Schließlich lassen sich Reaktionsmechanismen für Metallkomplexe durch theoretische Rechnungen eindeutig bestimmen.

In den letzten Jahrzehnten wurden immense Fortschritte beim Entwurf und bei der Nutzung von homogenen Metallkomplexen für die photokatalytische Wasseroxidation^[29,30,34–40] und CO₂-Reduktion erzielt.^[41–47] In einigen Fällen ist der Reaktionswirkungsgrad sogar mit dem des Photosystems II *in vivo* vergleichbar.^[48] Bei beiden Halbreaktionen stellt die Stabilität der homogenen Metallkomplexe jedoch eines der größten Hindernisse dar. Darüber hinaus sind die homogenen Systeme für eine nachhaltige künstliche Photo-

synthese nicht praktisch, da die Katalysatorabtrennung und -wiederverwendung schwierig sind. Hinsichtlich der erforderlichen Langzeitstabilität und zukünftigen Anwendung in Vorrichtungen sollten die homogenen molekularen Photokatalysatoren auf wohldefinierten nanostrukturierten Materialien oder Elektroden heterogenisiert werden. Außerdem zeichnet sich seit kurzem die Erforschung heterogener molekulärer Photokatalysatoren sowohl für die Wasseroxidation als auch für die CO₂-Reduktion ab.^[49–57] Molekülba sierte Vorrichtungen für eine vollständige und hoch effiziente künstliche Photosynthese werden auch durch Koppeln der photokatalytischen CO₂-Reduktion mit einer Wasseroxidation erreicht.^[58,59]

Es gibt eine Reihe ausgezeichnet er Übersichten, die sich mit heterogenen molekularen Photokatalysatoren für entweder die Wasseroxidation oder die CO₂-Reduktion befassen.^[33,50–53,60] Jedoch werden in jeder dieser Arbeiten nur eine oder zwei Arten von Heterogenisierungsstrategien erwähnt. Bei der raschen Entwicklung auf diesem Gebiet ist es wünschenswert, all die verschiedenen Ansätze der heterogenen molekularen Katalyse neu zu betrachten, um den Bau von Vorrichtungen für die künstliche Photosynthese zu erleichtern. Dieser Aufsatz beschreibt die wichtigsten Strategien und jüngsten Fortschritte in der heterogenen molekularen Katalyse für die Wasseroxidation und die photokatalytische CO₂-Reduktion. Wir konzentrieren uns dabei auf eine Reihe von Ansätzen zur Realisierung von heterogenen molekularen Hochleistungssystemen. Darüber hinaus stellen wir molekülba sierte Vorrichtungen vor, in denen die beiden Halbreaktionen gekoppelt sind, um eine



Xiao Liu promovierte am Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science unter Anleitung von Professor Qihua Yang und trat 2012 der Tianjin University als Fakultätsmitglied bei. Er arbeitete von 2012 bis 2015 als Gastwissenschaftler in den Toyota Central R&D Labs. Inc. Seine aktuellen Forschungsinteressen konzentrieren sich auf die Synthese von organisch-anorganischen Hybridmaterialien für die Solarenergieumwandlung.



Shinji Inagaki begann nach dem Abschluss des Master-Studiengangs an der Nagoya University 1984 im Toyota CRDL und promovierte 1998 an der Nagoya University. Derzeit ist er Senior Fellow und Leiter des Inagaki Senior Fellow Laboratory am TCRDL. Außerdem ist er Principal Investigator des ACT-C (Advanced Catalytic Transformation Program for Carbon Utilization, JST (Japan Science and Technology Agency)). Seit kurzem konzentriert sich seine Forschung auf die Synthese und Anwendung von mesoporösen Siliciumdioxid-Hybriden mit verschiedenen organischen Funktionalitäten.

künstliche Photosynthese zu realisieren. Außerdem werden die Herausforderungen und zukünftigen Anwendungsausichten diskutiert.

2. Die heterogene molekulare Katalyse der Wasseroxidation

2.1. Beschreibung des sauerstoffentwickelnden Komplexes im PSII

Im Photosystem II (PSII) findet die photosynthetische Wasseroxidation nach einer Reihe von lichtinduzierten Elektronentransferreaktionen statt. In diesem Prozess wird P680, ein spezielles Chlorophylldimer, durch Absorbieren von Photonen angeregt, und stark oxidierendes P680^+ wird gebildet, das ein geschätztes Redoxpotential von ca. 1.3 V aufweist und Wasser über einen sauerstoffzeugenden Komplex („oxygen evolving complex“, OEC) oxidieren kann. Die Produktion eines Moleküls Sauerstoff erfordert die Extraktion von vier Elektronen und vier Protonen aus zwei Molekülen Wasser. Nach der Gibbs-Energie für die Wasserspaltung (ca. 237 kJ mol^{-1}) tritt die Wasseroxidation thermodynamisch mit einem Mindestpotential von 1.23 V bei Standardtemperatur und -druck auf. In der Praxis beobachtet man jedoch eine große Überspannung. Aufgrund der mehrfachen Elektronentransferprozesse und der hohen Redoxpotentiale gilt die Wasseroxidation üblicherweise als Engpass für die gesamte Photosynthese. Um die natürliche Photosynthese nachzuahmen, wurden viele Bemühungen in die Aufklärung der detaillierten Struktur und Koordinationsumgebung des OEC investiert.^[34, 61–70]

Der OEC ist ein wasseroxidierendes Enzym, das vier Manganionen und ein zweiwertiges Calciumion umfasst. Die Manganionen liegen dabei in zwei Wertigkeiten vor: +3 und +4. Bei der Untersuchung der Struktur mittels Röntgenbeugung können die Manganatome durch die hochintensiven Röntgenstrahlen reduziert werden, was zu einigen Verände-

rungen der beobachteten OEC-Struktur führt. Dies ist einer der Gründe, aus denen die Analyse und das Verständnis der OEC-Struktur gelegentlich zu Meinungsverschiedenheiten geführt haben. Mit der Entwicklung von schonenderen Spektroskopieverfahren wie Röntgenabsorptionsspektroskopie und Elektronenspinresonanz (EPR) konnte die Struktur des OEC-Kerns in Kombination mit der kristallographischen Analyse schließlich aufgeklärt werden. 2011 wurde die Kristallstruktur von OEC im PSII mit einer Auflösung von 1.9 Å von Shen und Kamiya aufgeklärt (Abbildung 2a,b): In

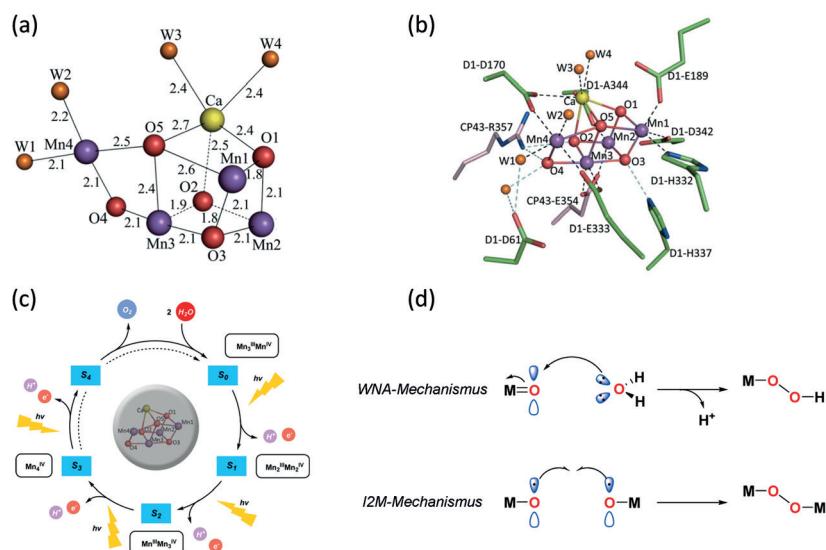


Abbildung 2. (a) Struktur des Mn_4CaO_5 -Clusters, (b) Ansicht des Mn_4CaO_5 -Clusters und seiner Ligandenumgebung und Oxobrücken oder Wassermolekülen, (c) Kok-Zyklus, bei dem die OEC fünf Redoxzustände, S_0 – S_4 , über aufeinanderfolgende Photooxidation durchläuft und (d) zwei mechanistische Wege für die O–O-Bindungsbildung in künstlichen WOC. Abdruck von (a) und (b) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [71] bzw. von (c) und (d) nach Lit. [40]. Copyright 2011 Macmillan Publishers Ltd. Copyright 2014 American Chemical Society.



Jinlong Gong studierte Verfahrenstechnik und erhielt seinen B.S. und M.S. von der Tianjin University. Er promovierte an der University of Texas, Austin unter Anleitung von C. B. Mullins. Nach einem Postdoktorat bei Professor George M. Whitesides an der Harvard University ging er zur Tianjin University, wo er derzeit eine Pei-Yang-Professur in Verfahrenstechnik innehat. Er ist Elected Fellow der Royal Society of Chemistry (FRSC). Seine Forschungsinteressen umfassen die katalytischen Umwandlungen in Zusammenhang mit grüner Energie sowie die Synthese und Anwendung von nanostrukturierten Materialien.

Mn_4CaO_5 verbinden fünf Sauerstoffatome fünf Metallatome durch Oxobrücken; an diesen Cluster sind vier Wassermoleküle gebunden, die Substrate für die Sauerstoffbildung sein können.^[71] Tatsächlich wurden mehr als 1300 Wassermoleküle in jedem Monomer identifiziert, und es werden Wasserstoffbrückennetzwerke gebildet, die als Kanäle für Protonen, Wasser oder Sauerstoffmoleküle fungieren. Die hochaufgelöste Struktur des sauerstoffentwickelnden Photosystems II hilft nun bei der Aufklärung der O–O-Bindungsbildung und der Mechanismen der Wasserspaltung.

2.2. Wasseroxidationsmechanismen

Wie in Abbildung 2c dargestellt, folgt der Mechanismus der Wasseroxidation im PSII anerkanntermaßen einem S-Zyklus-Modell, an dem fünf Redoxzustände beteiligt sind, die mit S_0 – S_4 bezeichnet werden (Kok-Zyklus).^[72–74] In diesem System wird im reduziertesten Zustand S_0 Licht absorbiert, und der OEC wird durch ein oxidiertes Chlorophyllmolekül oxidiert, um ein Elektron freizusetzen. Nach

vier solcher Zyklen ist der um vier Elektronen photooxidierte Zustand S_4 gebildet. Beim Übergang von S_4 nach S_0 wird ein Molekül Sauerstoff erzeugt, womit der Zyklus vollständig ist.

Das mechanistische Verständnis des PSII liefert viel hilfreiches Wissen zur Entwicklung von künstlichen Wasser-oxidationskatalysatoren (WOC). Aus dem Kok-Zyklus lassen sich einige wesentliche Faktoren ableiten, wie etwa die Elektronentransfereffizienz, die Oxidationskraft und der Weg der O-O-Bindungsbildung. Im Allgemeinen existieren zwei O-O-Bindungsbildungswege (Abbildung 2d): über einen nucleophilen Angriff auf Wasser („water nucleophilic attack“, WNA) und über die Wechselwirkung zweier M-O-Einheiten (I2M).^[40,75-78] Beim WNA greift ein Wassermolekül die Oxogruppe des WOC an, und die O-O-Bindung wird nach Wechselwirkung zwischen dem tiefsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Metall-Oxo-Komplexes und dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) des Wassermoleküls gebildet. Nach Spaltung der Metall-Oxo-Bindung wird Sauerstoff erzeugt, und das Metallzentrum wird reduziert. Beim I2M muss ein zweikerniges Intermediat gebildet werden, an dem zwei Metall-Oxo-Spezies beteiligt sind. Eine Erhöhung der intermolekularen Affinität und der Spindichte am Oxo kann zur Bildung eines zweikernigen Intermediats beitragen, was die Wasser-oxidationsaktivität erhöhen könnte. Häufig wird die O-O-Bindungsbildung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt betrachtet. In einigen gut untersuchten Systemen ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt jedoch tatsächlich die abschließende Sauerstofffreisetzung.^[39]

2.3. Die homogene molekülbasierte Wasseroxidation

Die Oxidation von Wasser ist eine thermodynamisch anspruchsvolle Reaktion und umfasst einen Vier-Elektronen-Transfer, die Umlagerung mehrerer Bindungen und die O-O-Bindungsbildung. Dies unterscheidet sich deutlich von den meisten grundlegenden Redoxreaktionen mit Ein- oder Zwei-Elektronen-Prozessen. Um die Aktivierungsbarrieren zu senken und die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, ist ein Wasser-oxidationskatalysator erforderlich. Ein perfekter WOC sollte über eine hohe Aktivität, Langzeitbeständigkeit und eine niedrige Überspannung verfügen und zudem preiswert sein. Verglichen mit Halbleitern sind molekulare WOC geeigneter, um

mittels organischer Synthesemethoden die Leistung zu optimieren und den Mechanismus zu untersuchen. Meyer, Llobet, Thummel, Sun, Hill, Åkermark, Brudvig, Crabtree und andere haben große Fortschritte beim Design und bei der Synthese von homogenen WOC erzielt (Tabelle 1), unter anderem mit Komplexen mit Ruthenium (Ru),^[79-88] Iridium (Ir),^[89-94] Mangan (Mn),^[95,96] Molybdän (Mo),^[97] Eisen (Fe),^[98,99] Cobalt (Co),^[100-102] Nickel (Ni)^[103,104] und Kupfer (Cu).^[105] Die Entwicklung von homogenen WOC wurde in vielen ausgezeichneten Übersichten bereits detailliert diskutiert.^[28,39,40,106-110] Vom ersten WOC, dem „blauen Dimer“ von Meyer (Abbildung 3a)^[79] mit einer Umsatzfrequenz („turn-over frequency“, TOF) von 0.004 s^{-1} für die Wasser-oxidation bis zum einkernigen Ruthenium-WOC von Sun (Abbildung 3d)^[48] mit einer TOF von 300 s^{-1} kommt man der Reaktionsgeschwindigkeit von $100\text{--}400\text{ s}^{-1}$ des sauerstoffentwickelnden Komplexes des Photosystems II in vivo allmählich nahe.

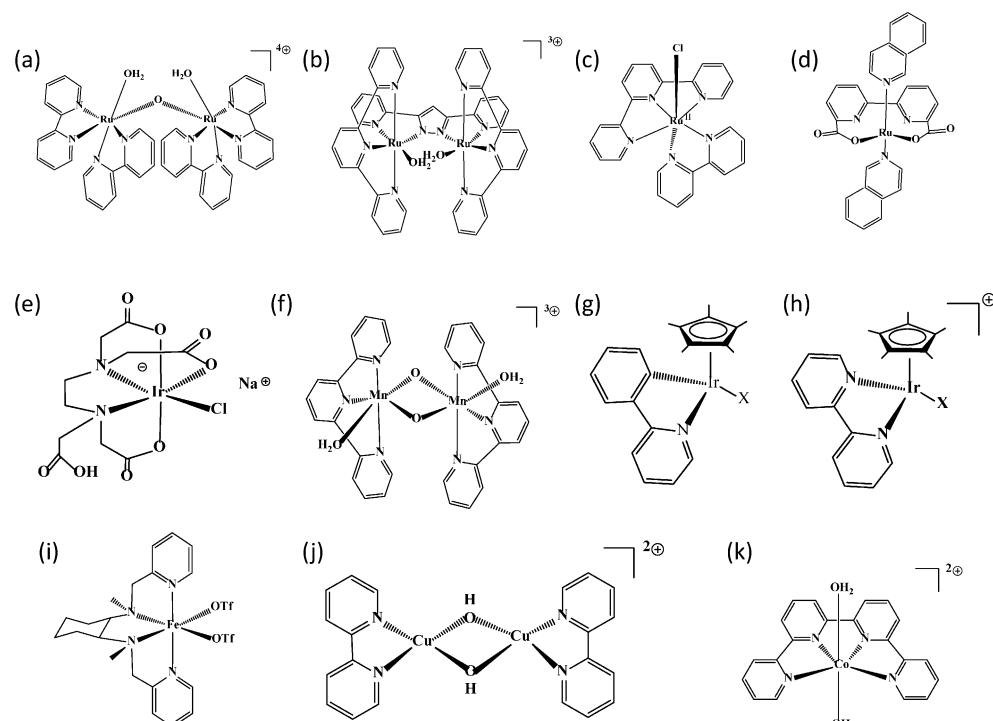


Abbildung 3. Einige typische Metallkomplex-Katalysatoren für die homogene Wasser-oxidation.

2.4. Die heterogene molekülbasierte Wasser-oxidation

Aufgrund der harschen Reaktionsbedingungen der Wasser-oxidation leiden die meisten homogenen WOC unter einer geringen Stabilität und Beständigkeit, was durch die Zersetzung der aktiven Spezies zu wenig aktiven oder inaktiven Spezies und der daraus folgenden Deaktivierung des WOC verursacht wird. Außerdem ist der Mechanismus nur schwer aufklärbar, da sich die Metallkomplexe in Lösung auflösen und rasch zersetzen. Es gibt in der Organometallchemie einige erfolgreiche Strategien, die sich als nützlich erwiesen haben, um der Deaktivierung von homogenen Katalysatoren

Tabelle 1: Einige typische Metallkomplex-Katalysatoren für die homogene Wasseroxidation.

Nr.	Katalysatorstruktur	Reaktionsmedium	TON	TOF [min ⁻¹]	Lit.
1		0.1 M HClO ₄	13	0.24	[79, 278, 279]
2		0.1 M CF ₃ COOH	512	0.84	[81, 280]
3		0.1 M CF ₃ SO ₃ H	390	1.7	[281]
4		0.1 M CF ₃ SO ₃ H	~500	18000	[48]
5		0.1 M HNO ₃	1000–4000	5.0–7.5	[282]
6		1 M NaClO	4	0.2	[95]
7		CAN-Lösung (pH 0.95)	> 1500	55	[90]
8		CAN-Lösung (pH 0.89)	320	14	[91]
9		CAN-Lösung (pH 1)	360	14	[99]

entgegenzuwirken.^[111–116] Vor allem wurde die Heterogenisierung auf festen Trägern untersucht, um damit die Nachteile der homogenen WOC zu überwinden. Die Verankerung von molekularen WOC auf festen Trägern erleichtert nicht nur ihre Wiederverwendung, sondern es lassen sich auch tiefere Einsichten in die möglichen, zur Zersetzung führenden Deaktivierungswege gewinnen. Das Ziel dabei ist eine zukünftige Anwendung des WOC in einer zusammengesetzten Vorrichtung für künstliche Photosynthesysysteme, wobei Wiederverwendbarkeit und Stabilität zu berücksichtigen sind. Dies kann ebenfalls durch die Heterogenisierung erreicht werden.

Bei der heterogenen molekül-basierten Wasseroxidation muss die Durchführbarkeit der Reaktion mit dem Katalysator im festen Zustand nachgewiesen werden, um zu überprüfen, ob sich die Katalysatoren für den Einbau in verschiedenartige komplexe Vorrichtungen eignen. Im folgenden Abschnitt konzentrieren wir uns auf verschiedene Strategien, die bei der Entwicklung der heterogenen molekularen Wasseroxidationskatalyse in Abhängigkeit von verschiedenen Triebkräften der Reaktion untersucht wurden: chemische heterogene Wasseroxidation, lichtgetriebene heterogene Wasseroxidation, elektrochemisch getriebene heterogene Wasseroxidation und photoelektrochemische Zellen für die Wasseroxidation.

2.4.1. Die chemische heterogene Wasseroxidation

Zur leichteren Überprüfung, ob ein synthetisierter Komplex Sauerstoff aus Wasser erzeugt, wird üblicherweise ein Opfer-Oxidationsmittel verwendet, um die realen Bedingungen der künstlichen Photosynthese zu ersetzen. Tatsächlich ist dieser vereinfachte Prozess ein chemisches und kein photochemisches System. Es liefert jedoch Hinweise im Hinblick auf ein rasches Screening und Modifizieren von WOC. Das am häufigsten ge-

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Katalysatorstruktur	Reaktionsmedium	TON	TOF [min ⁻¹]	Lit.
10		[Ru(bpy) ₃] ³⁺ in wässrigem Borat-Puffer	180	240	[102]
11		Elektrolyse in wässriger Lösung (pH 12.5)	30	6000	[105]

TON bezeichnet die Umsatzzahl, d. h., die Mol Produkt, die pro Mol Katalysator produziert werden. TOF bezeichnet die Umsatzfrequenz, d. h., die Mol Produkt, die pro Mol Katalysator pro Minute (min⁻¹) produziert wird.

brauchte Opferoxidationsmittel ist Cerammoniumnitrat (CAN, Ce(NH₄)₂(NO₃)₆), ein starkes Ein-Elektronen-Oxidationsmittel mit einem Redoxpotential von etwa 1.70 V gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE). Ein weiteres typisches Merkmal von CAN ist die schwache Absorption im UV/Vis-Bereich. Deshalb können empfindliche spektroskopische Techniken verwendet werden, um die Reaktionsmechanismen verschiedener WOCs zu studieren. Außer CAN werden auch andere Opferoxidationsmittel wie Natriumperiodat (NaIO₄), Kaliumperoxomonosulfat (KHSO₅) und Tris(bipyridin)ruthenium(III) ([Ru(bpy)₃]³⁺; bpy = 2,2'-Bipyridin) für die chemische Wasseroxidation genutzt.

Aufgrund der starken Oxidationswirkung von Opferoxidationsmitteln können auch die organischen Liganden von molekularen WOC oxidiert werden, was zur Zersetzung der homogenen WOC mit geringer Stabilität führt. Solche Nachteile können zumindest teilweise durch eine Heterogenisierung überwunden werden. Strategien zur Heterogenisierung homogener WOC sind die üblichen Verfahren zur Immobilisierung von homogenen Metallkomplexen, wie etwa Adsorption, Ppropfen, elektrostatische Wechselwirkungen und Verkapselung (Abbildung 4).^[117]

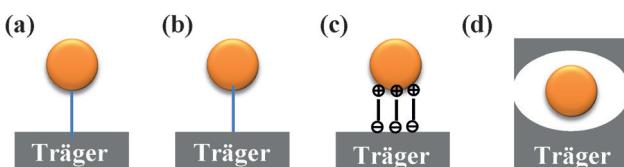


Abbildung 4. Strategien zur Immobilisierung von homogenen Metallkomplexbasisatoren: (a) Adsorption, (b) Ppropfen, (c) elektrostatische Wechselwirkungen und (d) Verkapselung.

2.4.1.1. Adsorption

Einer der Hauptgründe für eine Zersetzung von WOC ist die Wechselwirkung der molekularen Katalysatoren, die zur Aggregation von homogenen WOC über einen bimolekularen Deaktivierungsprozess führen kann. Eine räumliche

Trennung der aktiven Spezies durch Adsorption auf festen Trägern kann manchmal eine solche Zersetzung verhindern. 1982 berichtete die Gruppe um Meyer über den ersten molekularen Komplex („blaues Dimer“) zur Katalyse der chemischen Wasseroxidation (Abbildung 3a).^[79] Dabei handelte es sich um einen zweikernigen μ -Oxo-verbrückten Komplex *cis,cis*-[(bpy)₂(H₂O)Ru(μ -O)Ru(H₂O)(bpy)₂] mit einer Umsatzzahl („turnover number“, TON) von ~13 und einer Umsatzfrequenz („turnover frequency“, TOF) von 0.004 s⁻¹, wobei CAN als Oxidationsmittel verwendet wurde. Danach fand die Gruppe um Llobet einen homogenen zweikernigen Ru-basierten WOC mit einem Pyrazolliganden als Ersatz für die instabile μ -Oxo-Brücke, um die Beständigkeit des molekularen WOC zu verbessern (Abbildung 3b).^[81] Jedoch war die TON mit 17.5 für die Wasseroxidation mit CAN nach wie vor nicht zufriedenstellend. Angesichts der möglichen Deaktivierung als Folge von intermolekularen Komplex-Komplex-Wechselwirkungen verankerten Llobet et al. diesen WOC des Weiteren auf Glaskohleschwämmen und fluordotiertem Zinnoxid (FTO), um die aktive Spezies zu isolieren.^[118] Verglichen mit dem homogenen System lieferte der verankerte Katalysator eine erheblich verbesserte Aktivität unter ähnlichen Reaktionsbedingungen mit einer TON von 250. Außerdem immobilisierten sie diesen Katalysator mithilfe von Carbonsäureliganden auf Rutil-Titandioxid (TiO₂).^[119] Obwohl dieser feste Hybridkatalysator eine Sauerstoffentwicklung zeigte, wurden auch CO₂ und ein Auslaugen von Ru nachgewiesen, was aus der Oxidation einiger organischer Gruppen resultierte. Die Autoren sagten voraus, dass der Austausch der Carbonsäureliganden durch stabilere Liganden wie etwa eine Phosphonatgruppe eine mögliche Strategie zur Lösung des Stabilitätsproblems sein könnte. Rutil-TiO₂ wurde auch zur Immobilisierung des molekularen WOC Na[Ir(HEDTA)Cl]⁻ (HEDTA = monoprotoniertes Ethylenediamintetraacetat; Abbildung 3e) durch die Wechselwirkung zwischen -COOH in WOC und -OH auf der TiO₂-Oberfläche verwendet.^[120] Der TiO₂-basierte Katalysator lieferte unter Verwendung von CAN als Oxidationsmittel TOF-Werte zwischen 3.5 und 17.1 min⁻¹ für die Wasseroxidation, was annähernd zweimal höher ist als die Werte des homogenen Katalysators unter den gleichen experimentellen Bedingungen. Die Fähigkeit von TiO₂ zur Elektronenübertragung trägt womöglich zu der hohen Aktivität bei, da für die Wasseroxidation mehrere Elektronen benötigt werden. Ergebnisse aus PXRD und Elektronenmikroskopie deuteten darauf hin, dass die Iridiumatome gleichmäßig auf den Proben verteilt waren und dass nur Aggregate mit einer Größe von wenigen Nanometern bei der Reaktion gebildet wurden. Diese Untersuchung erinnert uns auch daran, dass Träger zum Immobilisieren von homogenen WOC nicht auf inerte Materialien wie Kohlenstoff oder Siliciumdioxidver-

bindungen beschränkt werden sollten. Auch aktive Halbleiter können unerwartete Ergebnisse liefern.

Ein anderes Beispiel für eine bimolekulare Zersetzung ist der Pentaamminchlororuthenium-Komplex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Bei der chemischen Wasseroxidation mittels CAN wurde aufgrund der Oxidation der Amminliganden Stickstoff nachgewiesen. Yagi und Mitarbeiter adsorbierten diesen WOC auf einer Nafion-Membran und fanden, dass die Aktivität mit der Katalysatorkonzentration zunahm, was durch eine günstige Wechselwirkung für eine kooperative Katalyse und eine Unterdrückung der bimolekularen Zersetzung durch Immobilisierung des Komplexes verursacht wurde.^[121] In einigen Fällen können die homogenen Metallkomplexe keinerlei O_2 -Entwicklung in den Lösungssystemen zeigen, was eine Folge der sofortigen Zersetzung zu inaktiven Spezies ist. Kann ein solcher Deaktivierungsweg zu Beginn unterdrückt werden, bietet sich eine effiziente Methode zum Aufbau von Wasseroxidationssystemen. Die Gruppe von Yagi berichtete über einen heterogenen Mn-basierten WOC (Abbildung 3 f), der auf Montmorillonit (MK10) absorbiert wurde. Dieser heterogene Katalysator kann Sauerstoff aus Wasser mittels CAN erzeugen, wohingegen der homogene Komplex kaum O_2 produziert, da dieser rasch zu MnO_4^- zersetzt wird (Abbildung 5 a).^[122] Darüber hinaus fanden sie, dass die katalytische Aktivität von der Konzentration des Mn-Komplexes auf Tonen abhängt, was auf kooperative Wechselwirkungen für diesen Mn-basierten WOC hindeutet. Tilley und Mitarbeiter adsorbierten einen anderen zweikernigen μ -Oxo-verbrückten Mn-Komplex, $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O}_2)\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)\text{-(H}_2\text{O})(\text{bpy})_2](\text{NO}_3)_2$, der in homogener Lösung keinen Sauerstoff entwickelte, über Ionenaustrausch auf SBA-15. Unter Verwendung von CAN als Oxidationsmittel zeigte der hete-

rogene Katalysator eine Sauerstoffentwicklung mit einer TON von 4.4. Spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Dimangan-Komplexe auf dem Träger ihre ursprüngliche Struktur bewahrten, während die homogenen Komplexe in Wasser deaktiviert wurden.^[123]

2.4.1.2. Ppropfen oder Einbauen

Heterogenisierungsverfahren waren anfangs auf eine einfache Adsorption beschränkt. Auch wenn einige Verbesserungen der Aktivität erreicht wurden, weisen solche Systeme nach wie vor eine geringe Stabilität auf, da die Verknüpfung zwischen Matrices und molekularen Katalysatoren schwach ist. Daher müssen effizientere Heterogenisierungsstrategien wie etwa Ppropfen auf oder Einbau in die festen Träger entwickelt werden.

Metall-organische Netzwerke (MOF) haben auch im Bereich der heterogenen Photokatalyse großes Interesse geweckt, da sie mehrere Komponenten in einem einzigen Material integrieren und als eine wichtige Plattform dienen können, um künstliche Photosynthesessysteme aufzubauen.^[50, 51, 124-127] 2011 berichtete die Gruppe von Lin als erste über Ir-basierte heterogene Wasseroxidationskatalysatoren unter Verwendung von UiO-67 als Träger.^[125] Über Phenylpyridin- oder Bipyridin-Liganden im MOF-Netzwerk wurde der Komplex IrCp^*Cl ($\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$; Abbildung 3 g,h,) immobilisiert. Bei Verwendung von CAN als Oxidationsmittel zeigten diese MOF-basierten heterogenen Katalysatoren eine Wasseroxidationsaktivität mit einer TOF von etwa 4.8 h^{-1} . Während sich diese heterogenen Katalysatoren gut wiederverwenden lassen, war ihre Aktivität im Vergleich zu entsprechenden homogenen Katalysatoren

gering. Die Autoren führten dies darauf zurück, dass die Poren der MOF-Katalysatoren nicht groß genug sind, damit CAN eindringen kann (Cernitrat-Anionen haben einen Durchmesser von etwa 1.13 nm, während die Poren des MOF einen Durchmesser von 0.67 nm aufwiesen). Darüber hinaus entwarfen sie eine neue Art von MOF mit länglichen bipyridinbasierten Dicarboxylat-Brückenliganden und immobilisierten darin IrCp^*Cl für die Wasseroxidation (Abbildung 5 b).^[128] Dieser neue MOF-Katalysator zeigte eine ausgezeichnete Wiederverwendbarkeit mit gewisser Aktivität. Was noch wichtiger ist: Sie identifizierten bei der Charakterisierung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie, diffuse Reflexion nach UV/Vis-Absorption, Lumineszenz- und Infrarotspektroskopie $[(\text{bpy})\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{XCl}]$ (bpy ist der Bipyridinligand, X ist wahrscheinlich eine Formiat- oder Acetatgruppe) als

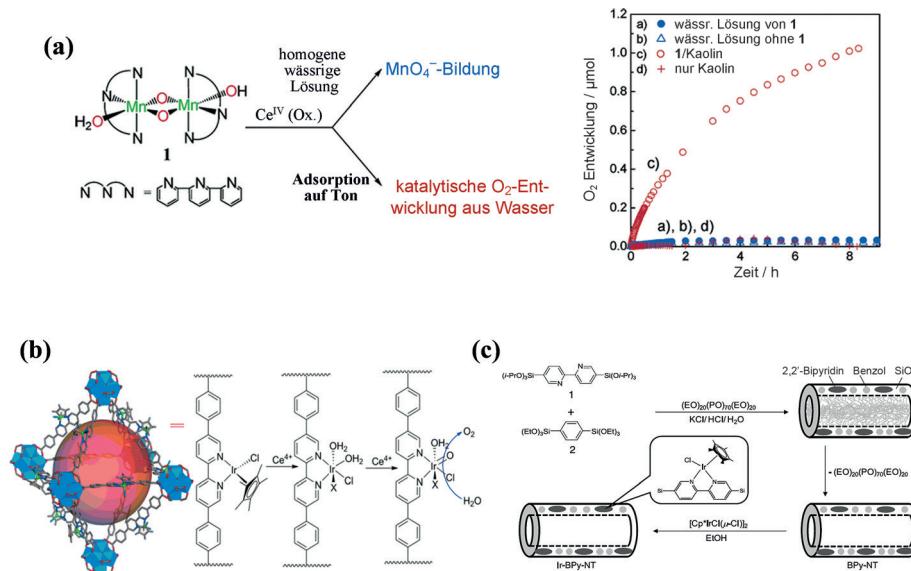


Abbildung 5. Einige beispielhafte heterogene molekulare Systeme für die Wasseroxidation: (a) Adsorption von Mn-basiertem WOC auf Tonverbindungen und dessen Einsatz in der katalytischen Wasseroxidation, (b) IrCp^* -basierteter WOC, eingebaut in ein MOF-Netzwerk, und (c) Organosiliciumoxid-Nanoröhrchen, die einen IrCp^* -basierten WOC im Netzwerk enthalten. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung von (a) nach Lit. [122], von (b) nach Lit. [128] bzw. von (c) nach Lit. [129a]. Copyright 2004 und 2012 American Chemical Society. Copyright 2014, American Institute of Physics.

aktive katalytische Spezies, was die molekulare Natur dieser Katalysatoren bestätigte. Da die Analyse der Wasseroxidation in homogenen Systemen schwierig ist, stellt sich stets die Frage, ob die aktiven WOC molekularer Natur sind oder nicht. Diese maßgebliche Untersuchung von Lin bietet nun nicht nur ein Verfahren zur Heterogenisierung von homogenen WOC, sondern auch zur Identifizierung der molekularen Natur von WOC. Der schwerwiegendste Nachteil dieses Katalysatorsystems ist jedoch die Stabilität der MOF-Matrix. Aus Röntgenbeugungsdiagrammen ist ersichtlich, dass sich der Körper des bipyridinbasierten MOF bei einer CAN-Konzentration von 10 mm zersetzt, was womöglich auf die vergleichsweise schwachen Koordinationsbindungen im MOF-Netzwerk zurückzuführen ist.

Im Hinblick auf stabile kovalente Bindungen und größere Poren für eine schnelle Diffusion synthetisierten wir Organosilikat-Nanoröhren, die chelatisierende 2,2'-Bipyridin-Liganden in ihren Wänden aufweisen, und verknüpften den molekularen IrCp*Cl-Katalysator mit dem Netzwerk (Abbildung 5 c).^[129a] Eine hochauflösende TEM-Analyse zeigte die homogene Verteilung der Iridiumatome im Netzwerk. Die TOF von etwa 0.75 min⁻¹ für die Wasseroxidation ist annähernd acht Mal größer als die, die Lin unter Verwendung von bipyridinbasiertem MOF unter gleichen Bedingungen erhielt (3 mm CAN und 10 µm Ir). Darüber hinaus kann der nanoröhrchenbasierte Katalysator einfach zurückgewonnen und mindestens drei Mal ohne offensichtlichen Aktivitätsverlust wiederverwendet werden, was auf das beträchtliche Potenzial von bipyridinbasierten Nanoröhren als feste Träger für Metallkomplex-Katalysatoren hindeutet. Jedoch war die Aktivität noch immer geringer als die von homogenen Katalysatoren (ca. 3–4 min⁻¹), was sich wahrscheinlich auf den hydrophoben Phenylliganden im Netzwerk zurückführen lässt. Während der Vorbereitung dieser Übersicht berichteten wir über die heterogenkatalysierte Wasseroxidation mit Bipyridin-modifizierten periodisch mesoporösen Organosilikaten als feste Chelatliganden.^[129b] Der Katalysator war hochaktiv mit TOF ≈ 2.8 min⁻¹ und zudem stabiler als ein entsprechender Homogenkatalysator.

2.4.1.3. Verkapselung

Das Aufkommen von porösen Materialien mit spezifischen Porenstrukturen, wie etwa dreidimensionale käfigähnliche Strukturen,^[130–132] bietet eine gute Möglichkeit zur Verkapselung von homogenen WOC. Das und Mitarbeiter nutzten die einzigartigen Porenstrukturen von MOFs und berichteten über einen effizienten Ansatz, die durch die intermolekularen Wechselwirkungen verursachte Zersetzung eines Mn-basierten WOC zu verhindern (Abbildung 3 f).^[133,134] Sie verkapselten den homogenen zweikernigen, Mn-basierten WOC mithilfe einer „Flaschenschiff“-Methode in den isolierten Käfig von MIL-101 (Cr) (Abbildung 6a). Die Öffnungen von MIL-101 waren klein genug,

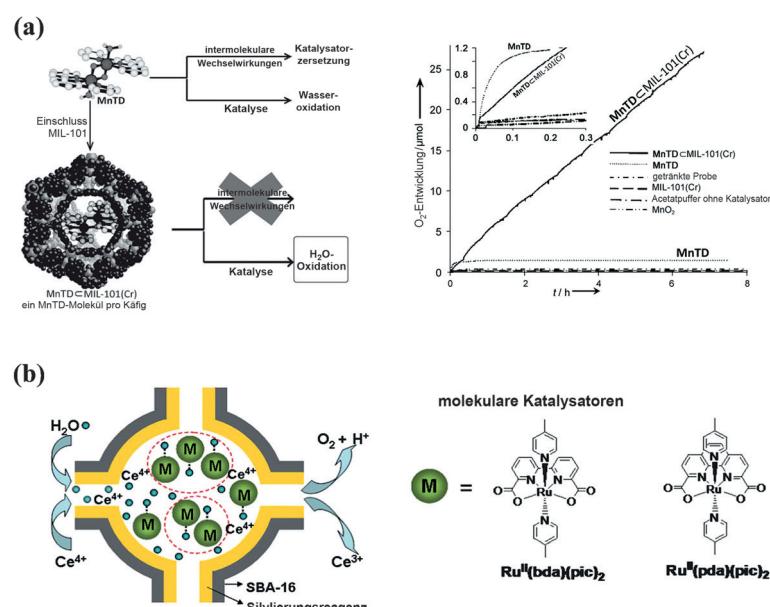


Abbildung 6. Verkapselungsverfahren: (a) Wasseroxidation mit einem in einem MOF-Käfig isolierten Mn-basierten Katalysator, und (b) Ru-basierter, in einem SBA-16-Nanokäfig eingeschlossener WOC mit kooperativer Aktivierungswirkung in der Wasseroxidation. Wiedergabe von (a) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [133] bzw. von (b) nach Lit. [136]. Copyright 2013 John Wiley and Sons. Copyright 2012 The Royal Society of Chemistry.

um Diffusion und Wechselwirkung des Mn-basierten WOC zu verhindern und so wurde der Zersetzungsweg eingeschränkt. Der feste Katalysator kann verglichen mit einem homogenen Pendant eine mehr als zwanzig Mal höhere Gesamt-TON bei der Wasseroxidation mittels K-Oxon (KHSO₅) als Opfer-oxidationsmittel erreichen und diese hohe katalytische Aktivität mehr als acht Stunden lang aufrechterhalten.

In einigen Fällen sind intermolekulare kooperative Wirkungen notwendig, um Sauerstoff durch einen I2M-Mechanismus zu erzeugen. Die Gruppe von Sun berichtete über einen homogenen siebenfach koordinierten Ru^{IV}-WOC [Ru(bda)(pic)₂] (bda = 2,2'-Bipyridin-6,6'-dicarboxylat, pic = Picolin), der von CAN getrieben wird. Einer Röntgenbeugungsanalyse zufolge ist dabei die Kooperation von zwei oder mehr molekularen Katalysatoren für eine Sauerstoffbildung notwendig.^[135] Um weitere Belege für den „kooperativen Aktivierungsmechanismus“ zu erhalten, nutzten Yang und Li den Vorteil des begrenzten Nanokäfigs aus mesoporösen Silikaten mit geordneter kubischer Struktur und führten zunächst [Ru(bda)(pic)₂] in SBA-16 ein und verringerten dann die Poreneingangsgröße durch eine Silylierung, um das Auslaugen des Katalysators zu verhindern.^[136] Sie fanden eine Zunahme der TOF von 1.2 auf 8.7 s⁻¹, wenn die Zahl an Katalysatormolekülen in jedem Käfig von eins auf sieben erhöht wurde (Abbildung 6b). Die höchste TOF des heterogenen WOC ist etwa zweimal höher als die des homogenen, was den stärkeren Kooperationseffekten in den Nanokäfigen zugeschrieben werden kann. Darüber hinaus war auch die Stabilität des molekularen Katalysators nach der Verkapselung außerordentlich verbessert. Diese Arbeit bietet nicht nur ein effizientes Verfahren, um die Heterogenisierung von ho-

mogenen WOC zu realisieren, sondern beweist auch die kooperative Wirkung in einem zweikernigen Reaktionsweg bei der chemischen Wasseroxidation.

Außer der Verkapselung von molekularen Katalysatoren in käfigähnlichen porösen Materialien betteten Kunz und Mitarbeiter zudem einen Ruthenium(II)-Katalysator über Selbstorganisation in Polymer納ofasern ein.^[137] Sie modifizieren Perylen mit axialen Perylenbisimid-Liganden für eine Koordination mit $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{dmsO})_2]$ (dmsO = Dimethylsulfoxid), und durch starke π - π -Wechselwirkungen zwischen den Perylenliganden bildeten sich supramolekulare Fasern mit einer Länge von bis zu 300 nm. Die Fasern mit eingebettetem $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{pic})_2]$ sind bei einer CAN-Konzentration von 56 μM etwa eine Stunde lang mit einer TON von 826 aktiv, was 30 % höher ist als bei dem monomeren Katalysator. Die erhöhte Beständigkeit wurde durch den Schutz der aktiven Spezies in den Fasern erklärt, die die Dissoziation und Zersetzung der axialen Liganden in den Monomeren unterdrückten.

Bis heute beschränken sich Strategien zur Immobilisierung von homogenen WOC im Wesentlichen auf Adsorption, Ppropfen und Verkapseln. In den meisten Fällen ist die Aktivität verglichen mit der der entsprechenden homogenen Katalysatoren nicht zufriedenstellend, was eine Folge der Diffusionswirkung von Reaktanten auf festen Trägern und den Nebeneffekten zwischen aktiven Spezies und den Trägern ist. Gelegentlich waren die festen Träger unter den harschen Bedingungen der Wasseroxidation nicht stabil genug, was auch für die Linker zwischen Trägern und WOC-Komplexen gilt. Außerdem müssen die Liganden der WOC in der Regel modifiziert werden, damit sie mit den festen Trägern für eine Verankerung wechselwirken. So eine Modifizierung kann sich signifikant auf die Aktivität auswirken. Um ein künstliches Photosynthesesystem aufzubauen, sollten sich daher mehr Bemühungen auf den Aufbau einer festen Vorrichtung mit molekularen Wasseroxidationskatalysatoren richten: 1) Die neuen stabilen festen Träger sollten so entworfen werden, dass sie harschen Reaktionsbedingungen widerstehen. 2) Die Immobilisierungsstrategien müssen auf andere Strategien als Adsorption, Ppropfen und Verkapseln erweitert werden. 3) Es muss genau überlegt werden, welche Arten von WOC für eine Heterogenisierung benötigt werden. 4) Die Kombination zwischen festem Träger und aktiver Spezies sollte eng sein, um die Beständigkeit des hybriden Katalysators zu verbessern, wobei es nicht zu einem Aktivitätsverlust kommen darf.

2.4.2. Die lichtgetriebene heterogene Wasseroxidation

CAN – das gebräuchlichste Opferoxidationsmittel – hat ein Redoxpotential von etwa +1.70 V gegen NHE, kann also Wasser in der chemischen Wasseroxidation zu Sauerstoff oxidieren. Es kann jedoch aufgrund der schwachen Absorption im sichtbaren Bereich nicht photochemisch aus Ce^{III} erzeugt werden, sodass es für die photochemische Wasseroxidation nicht geeignet ist. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ hat ein Redoxpotential von 1.26 V gegen NHE und kann durch Anregung mit sichtbarem Licht *in situ* aus $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ gebildet werden, was weit verbreitet im Wasseroxidationshalbsystem genutzt wird. Für dieses System werden drei Komponenten benötigt: ein Photosensibilisator (üblicherweise $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$), ein Was-

seroxidationskatalysator (WOC) und ein Opferelektronen-akzeptor (üblicherweise $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Dies ist ein etabliertes System zur Untersuchung von WOC-Wirkungsgraden bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht.^[138–140] Die $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Moleküle absorbieren im Grundzustand Licht und gehen in den photoangeregten Zustand $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ über. Durch Reaktion mit einem Opferelektronenakzeptor, z.B. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, bildet sich $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, das nach einem Vier-Elektronen-Transfer mithilfe von WOC Wasser zu Sauerstoff oxidiert. Unter Berücksichtigung des realen photokatalytischen Wasseroxidationssystems wurden viele Arten von homogenen WOC untersucht und in diesem lichtgetriebenen System verwendet.^[141–146]

Die homogenen WOC zeigen in den photochemischen Wasseroxidationsreaktionen hohe Anfangsaktivitäten, sie werden aber rasch deaktiviert. Die Immobilisierung von aktiven Spezies auf festen Trägern, wie etwa Siliciumdioxid, Zeolith und TiO_2 , kann diesen Prozess manchmal inhibieren. Darüber hinaus ist eine Heterogenisierung von molekularen WOC für lichtgetriebene Systeme zum Aufbau der vollständigen künstlichen Photosynthesevorrichtung erforderlich.^[147] Lymar et al. entwickelten einen einfachen Ansatz zur Synthese von $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Clustern, die auf Siliciumdioxid-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von ca. 10 nm adsorbiert waren.^[148] Diese zeigten eine katalytische Aktivität mit einer hohen Stabilität in dem photochemischen Wasseroxidationssystem $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}\text{-S}_2\text{O}_8^{2-}$. Außerdem ist dieser $\text{Co}(\text{OH})_2$ / SiO_2 -Katalysator im UV/Vis-Bereich optisch transparent, und er hat den Vorteil, dass mechanistische Untersuchungen mithilfe von zeitauf lösenden spektroskopischen Techniken möglich sind. Tilley und Mitarbeiter erhielten einzelne Co-Atome durch eine Erhitzen von SBA-15,^[149] was mithilfe von Feinstruktur-Röntgenabsorptionspektroskopie (XAFS) gut charakterisiert wurde. Die lichtgetriebene Wasseroxidation durch eine Mono-Cobalt-Spezies auf der Siliciumdioxid-oberfläche zeigte eine TOF von etwa 0.01–0.02 s^{-1} mit einer TON von 200. Der heterogene WOC kann mindestens fünf Mal wiederverwendet werden, ohne dass es zu einem Aktivitätsverlust kommt.

Beträchtliches Interesse haben kürzlich Polyoxometallate als homogene molekulare WOC geweckt, da sie über eine hohe Aktivität verfügen und in zahlreichen anorganischen Zusammensetzungen existieren. Sie könnten eine Möglichkeit bieten, Probleme durch die Instabilität organischer Liganden bei der Wasseroxidation zu überwinden.^[35, 150–152] In praktischer Hinsicht ist es jedoch erforderlich, die Reaktivität in Lösung unter Bewahrung der langfristigen katalytischen Aktivität auf Grenzflächen von festen Vorrichtungen zu übertragen. Um die hohen negativen Ladungen zu nutzen, verankerte die Gruppe von Hill Ru-basierte Polyoxometallat-WOC durch eine Behandlung der TiO_2 -Oberfläche mit einem kationischen Silylierungsmittel auf TiO_2 -Nanopartikel.^[153] Dadurch wurde eine höhere Stabilität unter Bewahrung der Reaktivität des homogenen Systems realisiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Struktur des POM nach der lichtgetriebenen Wasseroxidation im $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}\text{-S}_2\text{O}_8^{2-}$ -System auf der TiO_2 -Oberfläche intakt war. Darüber hinaus be schichteten sie eine FTO-Elektrode mit dem Ru-basierten

Polyoxometallat/TiO₂ für eine photochemische Wasseroxidation unter Verwendung des üblichen Dreielektrodenstromsystems. Der Photostrom des heterogenen Polyoxometallat/TiO₂ blieb 30 Minuten lang stabil, was auf eine erfolgreiche Konstruktion des molekularen Wasseroxidationsystems hinweist.

Die Konzipierung von hoch effizienten molekularen heterogenen Systemen für die lichtgetriebene Wasseroxidationshalbreaktion spielt bei der Nachahmung der natürlichen Photosynthese eine wichtige Rolle. Kürzlich berichteten Inagaki et al. über ein organisch basiertes Photokatalysesystem zur Wasseroxidation, bei dem Lichtsammelantenne, molekularer Photosensibilisator und Iridiumoxid auf mesoporösen Materialien zusammengefügt waren.^[57b] Die Antenne absorbierte sichtbares Licht und leitete die Lichtenergie durch einen Anregungsenergietransfer zum Photosensibilisator, um das natürliche Photosystem II nachzuahmen. Durch Modifizierung der Matrixstruktur konnte eine Quantenausbeute von 1.2% für die Reaktion erreicht werden. Obwohl der Wasseroxidationskatalysator in diesem System kein molekularer Metallkomplex ist, ist das Konzept zum Aufbau künstlicher Photosynthesesysteme durchaus attraktiv.

Derzeit werden meist nur Metallkomplex-Katalysatoren immobilisiert und im Hinblick auf eine photokatalytische Wasseroxidation untersucht. Molekulare Photosensibilisatoren wie etwa [Ru(bpy)₃]²⁺ sind üblicherweise homogen in der Reaktionslösung dispergiert. Im nächsten Schritt sollten neue Strategien zum Aufbau von molekularen Metallkomplex-Katalysatoren und Photosensibilisatoren in einer einzelnen Einheit für die lichtgetriebene Wasseroxidationshalbreaktion entwickelt werden.

2.4.3. Die elektronengetriebene heterogene Wasseroxidation

Wie in Abschnitt 2.3 erwähnt, ist für die Wasseroxidation ein geeignetes Potential erforderlich. Neben Energie aus chemischen Oxidationsmitteln oder Solarenergie kann auch die elektrochemisch induzierte Wasseroxidation zur Aktivierung genutzt werden. In dem elektrokatalytischen Wasseroxidationssystem zeigen zahlreiche der verfügbaren molekularen WOC eine vielversprechende Leistung, da sie hoch aktiv und gut durchstimmbare sind.^[155–157] Der Hauptnachteil ist jedoch ihre geringe Langzeitbeständigkeit, die durch die Zersetzung der ursprünglichen Metallkomplexe zu weniger aktiven oder inaktiven Spezies unter den angelegten Potentialen verursacht wird. Eine direkte Verankerung auf der Elektrodenoberfläche sollte diese Schwäche zumindest teilweise überwinden. Um die Heterogenisierung beim elektronengetriebenen Wasseroxidationssystem zu realisieren, können Verfahren wie Adsorption und Verkapselung oder elektrostatische Wechselwirkungen verwendet werden.

2007 immobilisierte die Gruppe von Meyer den μ -Oxo-verbrückten zweikernigen Ru-Komplex $\{[(\text{tpy-PO}_3\text{H}_2)_2\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}]^{4+}$ ($\text{tpy-PO}_3\text{H}_2$ = 4'-Phosphonato-2,2':6',2''-terpyridin) durch stabile Phosphonatbindungen auf Metalloxid-Elektroden.^[158] Bei der elektrokatalytischen Wasseroxidation blieben die Eigenschaften des molekularen Metallkomplexes, nämlich der protonengekoppelte Elektronentransfer und die Wasseroxidation, erhalten. Umsatzzahlen, die auf erzeugtem Sauerstoff basieren, liegen unter ver-

schiedenen sauren Reaktionsbedingungen im Bereich von 1.0–3.0. Später realisierte diese Gruppe auch die Heterogenisierung des Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}(\text{Mebimpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (Mebimpy = 2,6-Bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)-pyridin) auf Elektroden für die elektrokatalytische Wasseroxidation.^[159] Die Gruppe von Sun baute eine heterogene molekulare elektrokatalytische Wasseroxidation unter Verwendung eines von Pyren abgeleiteten $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{pic})_2]$ -Komplexes auf (Abbildung 7),^[160] der auf einer mit mehr-

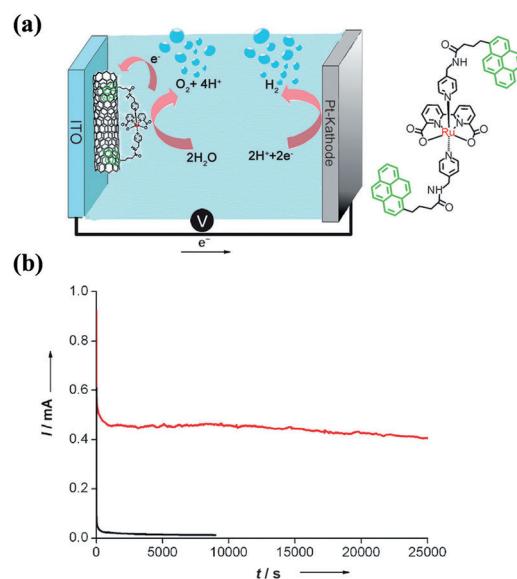


Abbildung 7. Elektrische Wasseroxidation mit einem molekularen Katalysator auf Kohlenstoffnanoröhrchen: (a) schematisches Diagramm und (b) Strom der „nackten“ CNT/ITO-Elektrode (schwarze Linie) und der mit Komplex 1 functionalisierten CNT/ITO-Elektrode (rote Linie). Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [160]. Copyright 2011 John Wiley and Sons.

wandigen Kohlenstoffnanoröhren beschichteten ITO-Glas-elektrode (ITO = Indiumzinnoxid) über starke nichtkovalente π - π -Wechselwirkungen zwischen Pyrengruppen und Kohlenstoffnanoröhren (CNT) immobilisiert wurde. Dabei blieb die molekulare Eigenschaft des $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{pic})_2]$ -Komplexes erhalten und dieser zeigte eine gute Wasseroxidationsaktivität beim Anlegen eines vergleichsweise niedrigen Potentials von 1.4 V gegen NHE in neutralen wässrigen Lösungen. Darüber hinaus ergab die elektrolytische Wasseroxidation im Langzeittest über 10 h eine Gesamt-TON von 11000 mit einer TOF von etwa 0.3 s^{-1} . Jedoch sank der katalytische Strom geringfügig von $450 \mu\text{A}$ auf $350 \mu\text{A}$ ab, da die CNT partiell von der ITO-Elektrode desorbierten, was darauf hindeutet, dass das Adsorptionsverfahren für eine hohe Beständigkeit nicht ausreichend ist. Im Vergleich dazu kann das Propfen mittels kovalenter Bindungen stabilere Wechselwirkungen zwischen molekularen Elektrokatalysatoren und Elektroden liefern. Lin et al. berichteten über einen auf einer Kohlenstoffelektrode verankerten IrCp*Cl-WOC, der durch Diazonium-Propfen in bis zu einer Monolage aufgebracht wurde.^[161] Dieser heterogene Katalysator zeigte eine TOF von bis zu 3.3 s^{-1} und eine TON von 644 bei der elektroche-

mischen Wasseroxidation und somit bessere Geschwindigkeiten und eine bessere Stabilität als der entsprechende IrCp^*Cl -WOC. Dieses katalytische System kann unter einstellbaren Wasseroxidationsbedingungen betrieben werden, was einen wichtigen Bezugspunkt für weniger stabile molekulare WOC bietet. Der IrCp^* -basierte WOC wurde für eine elektrische Wasseroxidation auch über Phosphonat- oder Carbonatgruppen auf ITO gepropft, was eine TOF von 6.7 s^{-1} mit einer Stromdichte von etwa 1.70 mA cm^{-2} lieferte.^[162] In einigen Fällen sind die gepropften Metallkomplexe nicht stabil genug, um ihre molekulare Natur zu bewahren. Zum Beispiel zeigte ein molekularer Ru-bda-WOC nach Verankerung auf Kohlenstoffelektroden eine mäßige Aktivität bei der elektrochemischen Wasseroxidation.^[163] Jedoch zersetzte sich der gepropfte Molekülkomplex auf der Elektrodoberfläche allmählich zu Rutheniumoxid-Nanopartikeln, wobei der resultierende Hybridkatalysator eine viel höhere Aktivität zeigte.

Normale Ppropfverfahren unter Bildung kovalenter Bindungen erfordern im Allgemeinen spezielle Ligandenmodifizierungen von Metallkomplexen, um Ankergruppen wie Phosphat oder Carbonat einzuführen. Manchmal können solche Modifizierungen die ursprüngliche Aktivität der Metallkomplexe verändern. Brudvig und Mitarbeiter entwickelten ein einfaches Verfahren zum Ppropfen von Ir-basierten molekularen WOC auf leitfähige Oxidoberflächen durch Eintauchen und Chemisorption.^[164] Der heterogene WOC benötigt im Vergleich zu IrO_x -Katalysatoren eine minimale Iridiummenge, um Wasser effizient zu oxidieren, und liefert eine außergewöhnliche elektrochemische Aktivität, Stabilität und eine geringe Überspannung für die Wasseroxidation in saurer Lösung.

Die Synthese von molekularen Chromophor-Katalysator-Anordnungen hat sich aufgrund der schnellen Elektroneninjektion vom Katalysator zum Chromophor als effizient für die homogene Wasseroxidationshalbreaktion erwiesen. Die Verankerung solcher Anordnungen auf Elektroden für die elektrokatalytische Wasseroxidation wird ebenfalls untersucht.^[165] Erst kürzlich hat die Gruppe von Meyer eine umfassende Übersicht über Anordnungen von molekularen Chromophoren und Katalysatoren für eine Solarbrennstoffanwendung publiziert.^[33] Neben dem direkten Ppropfen durch Phosphonat-Liganden entwickelte diese Gruppe auch eine Strategie zur Synthese über Elektropolymerisation/Elektro-oligomerisation eines vinylfunktionalisierten Polypyridylkomplexes auf TiO_2 -Oberflächen (Abbildung 8a).^[166] Hierdurch lassen sich räumlich kontrollierte Mehrkomponentenelektroden bilden, die sowohl molekulare Chromophore als auch Wasseroxidationskatalysatoren enthalten. Durch die Steuerung der Zahl an elektrochemischen Reduktionszyklen kann das Verhältnis Chromophor/Katalysator gut festgelegt werden. Die elektrokatalytische Wasseroxidation bei 1.7 V (gegen NHE) und $\text{pH } 4.7$ führte zu einem katalytischen Dauerstrom über einen Zeitraum von 2 h , ohne dass eine Zersetzung des Katalysators beobachtet wurde. Basierend auf der Sauerstoffproduktion wurde ein Faraday-Wirkungsgrad von 77% mit einer TON von 501 und einer TOF 0.046 s^{-1} erhalten. Diese Untersuchung deutet darauf hin, dass die Herstellungstechnik der molekulärmodifizierten Elektroden

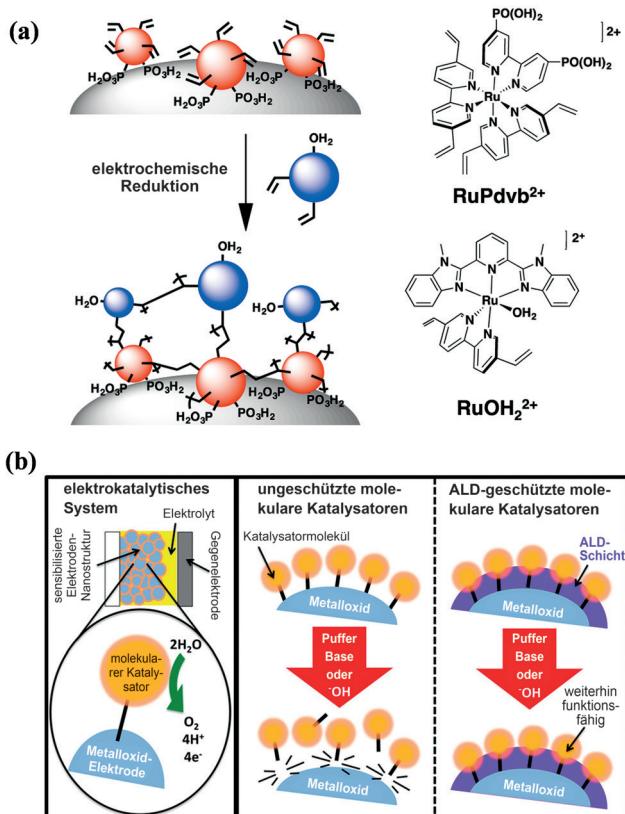


Abbildung 8. (a) Elektropolymerisationsstrategie zur Verankerung von RuOH_2^{2+} auf TiO_2 -RuPdvb $^{2+}$. (b) ALD-Überschichtungsschutzstrategie für einen WOC, der auf ein durch TiO_2 geschütztes Nano-ITO gebunden war. Wiedergabe von (a) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [166] bzw. von (b) nach Lit. [167]. Copyright 2014 American Chemical Society und 2013 National Academy of Sciences, USA.

für einen raschen Elektronentransfer zwischen Katalysatoren und Chromophoren ebenso wichtig ist wie für die Stabilität. Außerdem nutzten Meyer et al. ein Atomlagenabscheidungsverfahren (ALD), um die Oberflächenbindung des molekularen WOC an die Metallocidträger zu stabilisieren (Abbildung 8b).^[167] Zunächst wurde ein phosphonatderivatisierter Ru-basierter molekularer WOC auf eine ITO-Elektrode gebunden. Dann wurde mittels ALD ein nanoskaliger TiO_2 -Überzug auf die Oberfläche aufgebracht, wodurch die Hydrolyse der Phosphonatgruppen verhindert und die Stabilität verbessert werden kann. Verglichen mit sauren Bedingungen wurde in basischen Lösungen für die Wasseroxidation eine Geschwindigkeitserhöhung um einen Faktor von ca. 10^6 beobachtet, was der verbesserten Stabilisierung zugeschrieben werden kann. Diese neue Strategie bietet vielversprechendere Perspektiven für die Verwendung von molekularen WOC in Kombination mit Oxidelektroden oder Halbleitern.

2.4.4. Molekülbasierte photoelektrochemische Zellen für die Wasseroxidation

Bei der Konstruktion von Vorrichtungen für die künstliche Photosynthese werden mehrere Komponenten – Licht-

sammlung, Wasseroxidationsseite und CO_2 - oder Protonenreduktionsseite – zusammengefügt. In Anbetracht der Schwierigkeiten eines direkten Zusammenbaus besteht eine Ersatzstrategie darin, jede der Halbreaktionen zu optimieren und diese dann in eine einzelne photoelektrochemische Zelle (PEC) einzubauen. Im Fall der Wasseroxidationshalbreaktion haben sich an farbstoffsensibilisierte Halbleiter gebundene Wasseroxidationskatalysatoren als effizient erwiesen. Seit Mallouks grundlegenden Arbeiten zur photoelektrochemischen Wasseroxidation unter Beteiligung von IrO_2 ^[168] haben mehrere Gruppen versucht, dieses System durch Verwendung von molekularen WOC zu modifizieren, um höhere Quantenausbeuten zu erhalten.^[169–173] Die Gruppe von Spiccia entwickelte z.B. eine molekulare PEC-Vorrichtung für eine solargetriebene Wasseroxidation, in der ein vierkerniger molekularer Mangankatalysator suspendiert in einer Nafion-membran mit einem Ru^{II} -Sensibilisator auf TiO_2 -Träger als Photoanode kombiniert wurde (Abbildung 9a).^[174] Ohne äußere Vorspannung wurden bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht ein Photostrom sowie Sauerstoff und Wasserstoff nachgewiesen. Später nutzten Sun und Mitarbeiter eine Anode aus dem Ru-Komplex $[\text{Ru}(\text{bda})(4\text{-picolin})\text{L}]$ ($\text{L} = N\text{-}(\text{3-(Triethoxysilyl)propyl})\text{isonicotinamid}$) auf einem Nafion-film, der wiederum mit einem farbstoffsensibilisierten TiO_2 -Film verbunden war.^[175] Ohne Anlegen irgendeiner äußeren Vorspannung wurden in einer Phosphatpufferlösung mit pH 7.0 nach 1 h Bestrahlung mit sichtbarem Licht 140 nmol mL^{-1} Sauerstoff mit einer TON von 16 und einer TOF von 27 h^{-1} erhalten. Obwohl danach noch über einige andere Systeme mit verschiedenen Arten von molekularen Katalysatoren berichtet wurde,^[176, 177] war der PEC-Wir-

kungsgrad der Wasseroxidation aufgrund der Syntheseverfahren der Photoanoden oder der Art der molekularen Katalysatoren selbst vergleichsweise gering. Daher ist die Entwicklung einiger alternativer Ansätze erforderlich, um die Reaktionseffizienz dieser PEC-basierten Wasseroxidationsvorrichtung zu verbessern. Zum Beispiel verankerte die Gruppe von Sun sowohl den molekularen Photosensibilisator als auch den molekularen WOC direkt auf TiO_2 -beschichtetem FTO-Glas anstelle des vorherigen Trägermaterials Nafion (Abbildung 9b), was das thermodynamische Potential der Wasseroxidation erhöhen könnte.^[178] Durch Anlegen einer äußeren Vorspannung von 0.2 V gegen NHE in einem Dreielektrodensystem wurde eine hohe Photostromdichte von mehr als 1.7 mA cm^{-2} nach 10 s Bestrahlung mit sichtbarem Licht in einer Phosphatpufferlösung erreicht. Bartlett und Mitarbeiter nutzten einen effizienten Eisenmetallkomplex mit einer Phosphonatverknüpfung auf WO_3 als Photoelektrode für die photoelektrochemische Wasseroxidation.^[179] Verglichen mit „nacktem“ WO_3 war die Geschwindigkeit um 60 % verbessert, und auch die Selektivität war höher. Darüber hinaus wurde der hohe Faraday-Wirkungsgrad selbst nach 12-stündigem Belichten bewahrt, was auf die hohe Beständigkeit hindeutet, die durch die enge Verknüpfung des Eisenkatalysators auf WO_3 durch Phosphonatliganden verursacht wird.

Neben dem direkten chemischen Propfen zur Herstellung molekulärmodifizierter Photoanoden entwickelte Meyers Gruppe auch eine Elektropolymerisation, um den Wasseroxidationskatalysator $[\text{Ru}(\text{bda})(4\text{-vinylpyridin})_2]$ und den lichtsammelnden Photosensibilisator $[\text{Ru}(\text{dvb})_2((\text{PO}_3\text{H}_2)\text{bpy})]^{2+}$ ($\text{dvb} = 5,5'\text{-Divinyl-2,2'-bipyridin}$; $(\text{PO}_3\text{H}_2)\text{bpy} =$

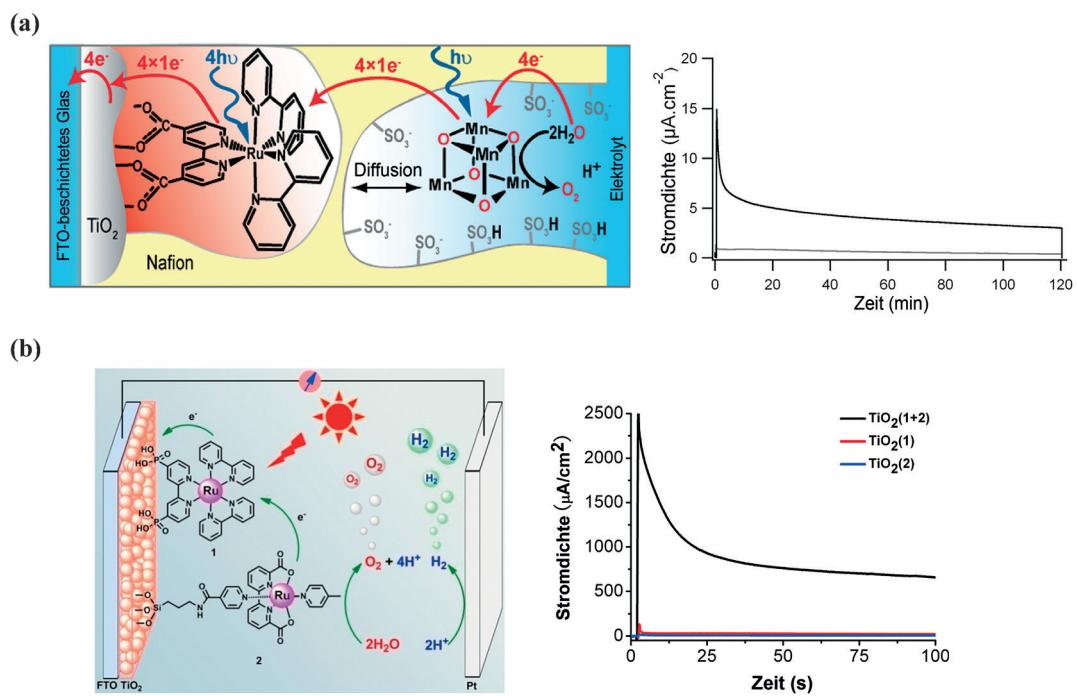


Abbildung 9. Molekulmodifizierte Elektrode für die photoelektrochemische Wasseroxidation: (a) Photoanode aus einem Mn-basierten WOC in Nafion kombiniert mit einer Farbstoff-sensibilisierten Titandioxidschicht und (b) das direkt auf der Oberfläche von TiO_2 verankerte Chromophor und der Katalysator. Wiedergabe von (a) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [174] und von (b) nach Lit. [178]. Copyright 2010 und 2013 American Chemical Society.

2,2'-Bipyridin-4,4'-diylbis(phosphonsäure)) auf TiO₂-Elektroden für die photoelektrochemische Wasseroxidation zu immobilisieren.^[180] Mit einer äußeren Vorspannung von 0.2 V (gegen GKE) wurden stabile Photoströme bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht über einen Zeitraum von 10 min in 0.1 M Phosphatpuffer bei pH 7 erhalten. Der Faraday-Wirkungsgrad betrug 8 % für die O₂-Produktion bei Beleuchtung mit 1 sun. Die Strategie der Elektrophotopolymerisation/des Elektrozusammenbaus bietet eine alternative Technik zur Herstellung von photoaktiven Mehrkomponentenstrukturen auf Metalloxidelektroden, was für den Bau von Vorrichtungen für die künstliche Photosynthese wichtig ist.

3. Die heterogene molekulare photokatalytische CO₂-Reduktion

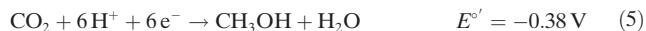
3.1. Hintergrund

Die photochemische CO₂-Reduktion soll die natürliche Photosynthese nachahmen, um CO₂ unter Nutzung von Sonnenenergie in Brennstoffe wie Methanol und Ameisensäure oder Feinchemikalien umzuwandeln.^[16,181–186] Auch dieser Prozess stellt zwar aufgrund der Stabilität der CO₂-Moleküle eine große Herausforderung dar, ist aber im Hinblick auf die folgenden Aufgaben dennoch von großem Interesse: 1) Abschwächung der durch die zunehmende CO₂-Konzentration in der Atmosphäre verursachten Erderwärmung; 2) Produktion von Brennstoffen wie Methan, Ethan und Methanol als Ersatz für fossile Brennstoffe; 3) Nutzung des unerschöpflichen Sonnenlichts als Energiequelle mithilfe eines umweltfreundlichen Prozesses.

Die wesentliche Herausforderung der photochemischen Reduktion von CO₂ besteht in dessen chemisch inerter Natur. Wie in Gleichung (1) dargestellt, beträgt das Potential des



CO₂/CO₂^{·-}-Redoxpaars -1.9 V gegen NHE, wobei viel Energie zur geometrischen Umordnung des CO₂ von der linearen in eine gewinkelte Struktur erforderlich ist.^[187] Im Anbetracht der schwierigen Ein-Elektronen-Reduktion von CO₂ besteht ein weiterer, günstigerer Weg zur CO₂-Aktivierung in einem protonenunterstützten Mehr-Elektronen-Transfer, z.B. nach den Gleichungen (2)–(6). Dieser Weg



benötigt weniger Energie als die Ein-Elektronen-Reduktion. Auch in diesem Prozess spielen Katalysatoren eine wichtige Rolle, um die Überspannung zu senken und den Ein-Elektronen-Transfer in eine Mehr-Elektronen-Reduktion umzu-

wandeln. Übergangsmetallkomplexe verfügen über mehrere zugängliche Redoxzustände und können Mehr-Elektronen-Transferprozesse erleichtern. Daher wurden sie bereits weit verbreitet als molekulare Katalysatoren für die CO₂-Photoreduktion eingesetzt.^[42,45–47,60,188–190] Vor allem lassen sich die Reduktionspotentiale der Metallkomplexe jedoch durch eine Ligandenmodifizierung gezielt einstellen und an die Erfordernisse der CO₂-Reduktion anpassen.

Im Allgemeinen setzen Systeme für die homogene lichtunterstützte, durch Übergangsmetallkomplexe katalysierte CO₂-Reduktion aus drei Bestandteilen zusammen: einem Redoxphotosensibilisator (PS), einem Metallkomplexkatalysator und einem Opferelektronendonator. Die Photosensibilisatoren für die CO₂-Reduktion sollten Eigenschaften wie eine starke Absorption von insbesondere sichtbarem Licht, lange Emissionslebensdauern und hohe Stabilität aufweisen. Als Photosensibilisatoren wurden bereits Ru^{II}-Komplexe mit Bipyridin,^[191–193] cyclometallierte Ir^{III}-Komplexe,^[194–196] Tricarbonyldiamin-Re^I-Komplexe,^[197–199] Metallporphyrine^[200–202] und einige organische Farbstoffe^[203–205] weitverbreitet für die photokatalytische CO₂-Reduktion eingesetzt, und die Mechanismen wurden ebenfalls gut untersucht. Nachdem der Photosensibilisator Licht der Anregungswellenlänge absorbiert hat, bildet sich der angeregte Zustand PS*. Dieser Zustand PS* reagiert nun entweder mit dem Opferelektronendonator, wodurch ein reduzierender Zustand erzeugt wird, sodass CO₂ dann mithilfe der Metallkomplexkatalysatoren reduziert werden kann (reduktiver Löschmechanismus). Oder PS* reagiert oxidativ mit dem Metallkomplexkatalysator, dann wird CO₂ reduziert, und durch Elektronenaufnahme vom Opferelektronendonator wird der Grundzustand wieder hergestellt (oxidativer Löschmechanismus).

Obwohl Metallkomplexkatalysatoren hinsichtlich der CO₂-Photoreduktion ausgezeichnete Aktivität und Selektivität bewiesen haben, ist die zu niedrigen Umsatzzahlen führende, geringe Beständigkeit der molekularen Katalysatoren nach wie vor ein Hindernis bei der Entwicklung effizienter photokatalytischer Systeme. Ähnlich wie bei der Heterogenisierung der homogenen Wasseroxidationskatalysatoren kann die Überführung der homogenen Metallkomplexkatalysatoren für die CO₂-Reduktion auf eine anorganische Matrix oder Elektrodenoberflächen eine nutzbringende Strategie sein, um diese Nachteile der molekularen Katalysatoren zu überwinden, was auch für eine zukünftige praktische Anwendung erforderlich ist. In den vergangenen Jahren hat sich die Forschung zu auf Metallkomplexen basierenden heterogenen molekularen Katalysatoren gut entwickelt, und es gibt zahlreiche vielversprechende Fortschritte bei der photokatalytischen CO₂-Reduktion.^[125,206–209]

In den folgenden Abschnitten stellen wir Metallkomplexkatalysatoren für die photochemische CO₂-Reduktion vor und diskutieren kurz gut untersuchte homogene Systeme. Hinsichtlich heterogener molekulärer Systeme für die CO₂-Photoreduktion geben wir eine Übersicht über die jüngsten Entwicklungen, wobei wir nach den verschiedenen Matrices aus anorganischem Material oder aktiven Halbleitern unterscheiden. Die Halbreaktion der molekularen photochemischen CO₂-Reduktion wird ebenfalls diskutiert.

3.2. Homogene

Metallkomplexkatalysatoren für die photochemische CO_2 -Reduktion

Aufgrund des niedrigen Redoxpotentials der Protonenreduktion konkurriert die CO_2 -Reduktion im Mehr-Elektronen-Transferprozess der CO_2 -Aktivierung, insbesondere in wässrigen Lösungen, mit der Wasserstofferzeugung. Anders gesagt werden Katalysatoren für eine selektive CO_2 -Reduktion benötigt, die Schlüsselrollen bei der Akkumulation mehrerer Elektronen und der CO_2 -Aktivierung durch koordinative Bindung spielen. Da Metallkomplexkatalysatoren über mehrere Redoxzustände und eine leichtere Modifizierbarkeit zur Einstellung der Reduktionspotentiale verfügen, wurden sie weit verbreitet für die photochemische CO_2 -Reduktion eingesetzt (Tabelle 2). Die Entwicklung und Synthesestrategien für die homogenen molekularen Katalysatoren für die photochemische CO_2 -Reduktion wurden bereits in zahlreichen Übersichten zusammengefasst.^[43,45–47,60,210–212] Der erste Bericht über eine homogene photochemische CO_2 -Reduktion mit Re^1 -Komplexen (Abbildung 10a) stammt aus dem Jahr 1983 von Lehn.^[213] Dieser Komplex ist sehr ungewöhnlich, da er sowohl als Photosensibilisator als auch als Katalysator wirkt. Auch wenn diese Arten von Katalysatoren hohe Quantenausbeuten (8.7%) und eine Selektivität für die CO-Bildung (16%) zeigten, war die Stabilität nicht besonders hoch, was zu einer niedrigen TON führte. Außer Re-basierten Katalysatoren wurden auch Ir-, Ru- und Os-Komplexe^[60] für homogene Systeme entwickelt. So berichteten Sato et al. kürzlich über $[\text{Ir}(\text{tpy})\text{(ppy})\text{Cl}]^+$ (tpy = Terpyridin, ppy = 2-Phenylpyridin) für eine hoch selektive CO_2 -Photoreduktion ohne Zusatz weiterer Photosensibilisatoren (Abbildung 10c).^[214] Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht kann dieser Katalysator innerhalb von 5 h CO_2 mit einer TON von 50 und mit einer Quantenausbeute von 19% zu CO reduzieren. Eine andere Art homogener Systeme sind zweikernige Komplexe, die aus einem molekularen Photosensibilisator und einem kovalent angebundenen CO_2 -Reduktionskatalysator bestehen. Das erste Beispiel betraf ein $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ -System (Abbildung 10d), über

Tabelle 2: Beispielhafte Metallkomplex-Katalysatoren für die homogene photokatalytische CO_2 -Reduktion.

Nr.	Katalysator	Reaktionsmedium	Hauptprodukte	TON	Lit.
1		DMF-TEOA (5:1 v/v)	CO	27	[213]
2		DMF/[D2]DMF/TEOA (3:1:1 v/v/v)	HCOO^-	51	[283]
3		MeCN-TEOA (5:1 v/v)	CO	38	[214]
4		DMF-TEOA (5:1 v/v)	CO	3–3000	[188]
5		MeCN-TEA (19:1 v/v)	CO, H_2	42 für CO, 68 für H_2	[218]
6		TEA-MeOH-DMF (1:1:4 v/v/v)	CO	5.1	[284]
7		MeCN-TEA	CO	98 000	[196]
8		DMF-TEOA (5:1 v/v)	HCOO^-	149	[190]

TON bezeichnet die Umsatzzahl, d.h., die Mol Produkt, die pro Mol Katalysator produziert werden.

das von der Gruppe um Kimura berichtet wurde.^[215] Später folgten zweikernige $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Re}^1$,^[188] Metallocporphyrin- Re^1 -^[200–202] und $\text{Os}^{\text{II}}\text{-Re}^1$ -Systeme.^[216]

Preisgünstige Katalysatoren mit auf der Erde reichlich vorhandenen Elementen wie Mn ,^[190] Fe ,^[217–219] Co ,^[210,217] Ni ,^[196] und Zn ,^[220,221] (Abbildung 10e–h) zur selektiven Umwandlung von CO_2 standen natürlich schon immer im Mittelpunkt des Interesses. Leider ist die Selektivität für die CO_2 -Reduktion bei katalytischen Systemen mit diesen Elementen jedoch geringer als für die Protonenreduktion. Zum Beispiel zeigte ein Cobalt-Pyridin-Katalysator eine schwache Aktivität zur Erzeugung von CO aus CO_2 bei Verwendung von

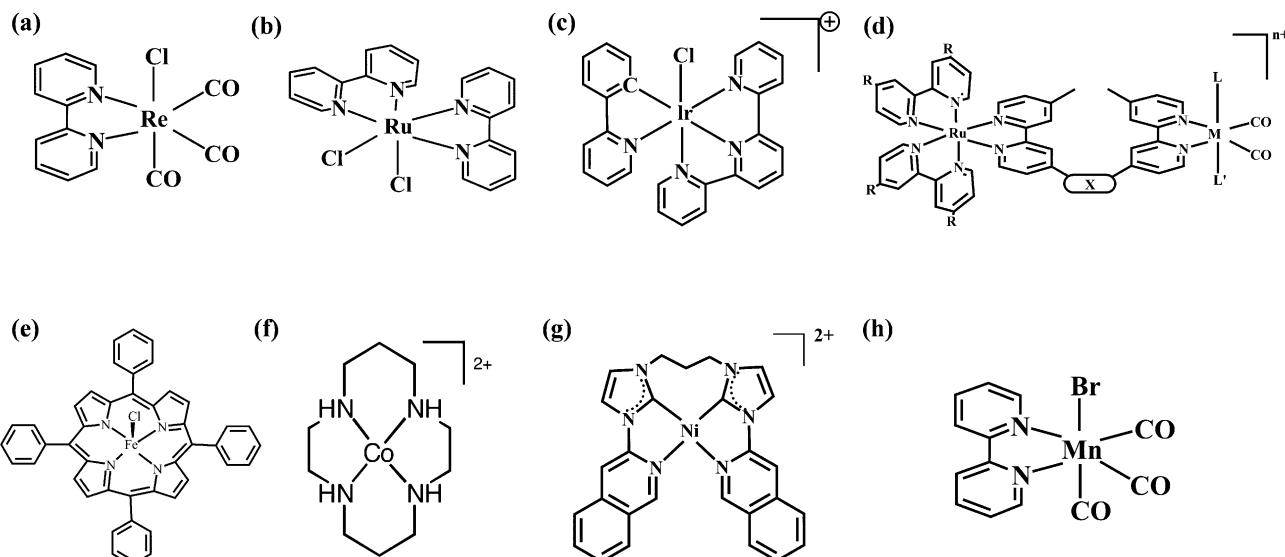


Abbildung 10. Beispiele für Metallkomplex-Katalysatoren für die homogene photokatalytische CO_2 -Reduktion

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Photosensibilisator und Triethanolamin (TEOA) als Elektronendonator, während die doppelte Menge von Wasserstoff erzeugt wurde.^[222] Ein ähnliches Ergebnis wurde auch bei Nickel-N₄-Makrocyclen (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecannickelchlorid) beobachtet.^[223] Kürzlich berichtete die Gruppe von Chang über einen Nickel-Komplex mit N-heterocyclischen Carben- und Isochinolin-Donorgruppen (Abbildung 10g), der CO_2 unter Einwirkung von sichtbarem Licht mit hoher Aktivität und Selektivität zu CO reduziert.^[196] Die Verwendung von $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ und Triethylamin (TEA) als Photosensibilisator bzw. Elektronendonator ergab eine TON von 98000 und eine TOF von 3.9 s^{-1} für die CO-Bildung. Der Gesamtwirkungsgrad dieses molekularen Systems betrug etwa 0.01 %, was um 2 Größenordnungen höher liegt als bei Verwendung von Halbleitern.

3.3. Heterogene Metallkomplexbasen für die photochemische CO_2 -Reduktion

Während die homogenen molekularen Systeme eine gute Leistung bei der CO_2 -Reduktion zeigen, ergeben sich häufig Nachteile, die mit der Produktisolierung, Katalysatorrückgewinnung und einer schlechten Stabilität in Zusammenhang stehen. Angesichts der Vorteile von heterogenen Systemen ist es wünschenswert, homogene photokatalytische Systeme in eine heterogene Matrix einzubauen, um die Leistungsfähigkeit zu verbessern. Die photokatalytische CO_2 -Reduktion zu wertvollen Chemikalien über heterogene Photokatalysatoren ist auch wichtig, um einen reduktiven Halbzyklus für den Aufbau einer künstlichen Photosynthese zu etablieren. In diesem Abschnitt berichten wir über die photokatalytische heterogene molekulare CO_2 -Reduktion, wobei wir nach der Verwendung inaktiver Materialien oder aktiver Halbleiter als Gerüste unterscheiden. Molekülbasierte photoelektrochemische Zellen für die Halbreaktion der CO_2 -Reduktion werden ebenfalls diskutiert.

3.3.1. Inaktive anorganische Materialien als Gerüst

Ähnlich wie bei der heterogenen Wasseroxidation ist die einfachste und bequemste Methode für eine Heterogenisierung die Adsorption oder das Pfließen auf verschiedene Arten von anorganischen Materialien, einschließlich Zeolithen, Siliciumdioxid und Kaolin. So eine Immobilisierungsstrategie kann die aktive Spezies isolieren und die Deaktivierungsprobleme lösen, die durch Wechselwirkungen zwischen den homogenen Katalysatoren verursacht werden. Aufgrund der Inertheit solcher Matrices für die Photochemie beruht die Reaktivität vollständig auf der ursprünglichen katalytischen Eigenschaft der Metallkomplexe. Die Gruppe von Li verankerte z. B. $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ über Amidgruppen auf der Oberfläche von Siliciumdioxidnanopartikeln. Dieses System zeigte in Gegenwart von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Photosensibilisator eine Aktivität, die mit der des entsprechenden homogenen Systems vergleichbar war.^[224] Durch die Nutzung von photochemisch inertem Siliciumdioxid als Träger wurde die Untersuchung der Eigenschaften des Re^{1+} -Katalysators mithilfe von In-situ-Spektroskopiemethoden einfacher. Eine solche Heterogenisierung ist ein einfacher Prozess, doch verringert sich dadurch gewöhnlich die Reaktivität der CO_2 -Photoreduktion im Vergleich zum homogenen System. Die Hauptgründe hierfür lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: 1) Die Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und der Matrix variieren die aktive Spezies. 2) Es kommt in solchen Systemen häufig zum Auslaugen der Metallspezies. 3) Einige Arten von Matrices beschränken die effiziente Diffusion von Reaktanten oder Produkten. Infolgedessen ist es erforderlich, neue Arten von Matrices zu entwickeln, um diesen Nachteilen entgegenzuwirken.

MOFs wurden nicht nur für die Wasseroxidation, sondern auch für die photokatalytische CO_2 -Reduktion untersucht. Hinsichtlich MOF-basierter Systeme für die CO_2 -Photoreduktion haben mehrere Gruppen beachtliche Fortschritte erzielt.^[225-232] So waren Li und Mitarbeiter mit einer Reihe

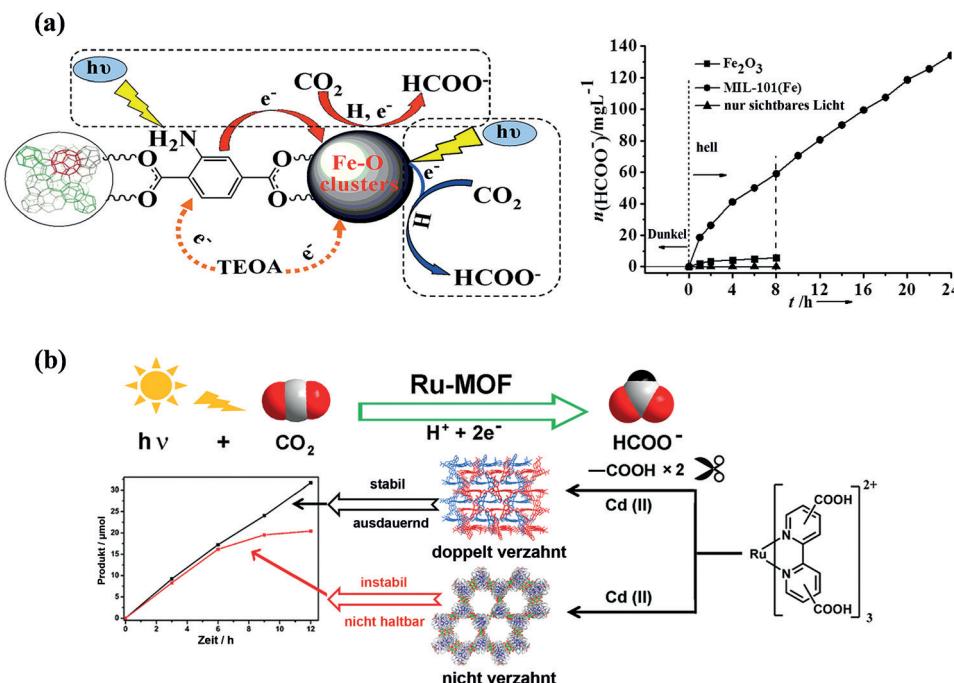


Abbildung 11. MOF-basierte Systeme für die Photoreduktion von CO_2 : (a) aminfunktionalisiertes, Fe-haltiges MOF, (b) interpenetrierende Ru-MOF zur Verbesserung der Beständigkeit und Wiederverwendbarkeit. Wiedergabe von (a) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [227] und von (b) nach Lit. [233]. Copyright 2014 und 2015 American Chemical Society.

von aminfunktionalisierten Ti-, Fe- und Zr-haltigen MOFs erfolgreich, die im sichtbaren Bereich absorbieren und die photokatalytische CO_2 -Reduktion vermitteln (Abbildung 11a).^[225–227] Wang et al. synthetisierten ein cobaltba siertes zeolithisches Imidazolat-Netzwerk, das unter Be strahlung mit sichtbarem Licht und mit TEOA als Opfer mittel eine photokatalytische CO_2 -Reduktion mit einer TON von 52.2 zeigt.^[228] Aufgrund der schwachen koordinativen Bindungen im Netzwerk ist die Stabilität der MOF-Matrix gelegentlich jedoch nicht zufriedenstellend. Zum Beispiel bauten Lin et al. photokatalytisches $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbpy})\text{Cl}]$ (dcbpy: 4,4'-Dicarbonsäure-2,2'-bipyridin) in ein MOF ein und nutzten dieses zur Reduktion von CO_2 zu CO unter Be strahlung mit sichtbarem Licht in einer Lösung aus Acetonitril (MeCN) mit Triethylamin (TEA) als Opferelektronen donator. Nach 20 h war eine TON für CO von 10.9 erreicht, doch etwa 43.6 % der aktiven Spezies wurden in die Reaktionslösung ausgelaugt.^[125] Um die Stabilität weiter zu verbessern, konzipierten Luo und Mitarbeiter photokatalytische Ru-Polypyridin-basierte MOFs mit verzahnten Strukturen, die beständiger und besser wiederverwendbar waren als nichtverzahnte Pendants (Abbildung 11b).^[233] Später berichtete die gleiche Gruppe über ein Ru-Polypyridin, das in ein MOF mit hierarchischer Nanostruktur eingebaut wurde, um als stabiler und effizienter Photokatalysator für die CO_2 -Reduktion mit sichtbarem Licht zu dienen. Dies war der erste Bericht über ein CO_2 -Photoreduktionssystem mit MOF-„Nanoblumen“.^[234] Außer bei aus Pyridinliganden im Netzwerk bestehenden MOFs zeigte sich auch bei porphyrinba sierten MOFs eine effiziente CO_2 -Photoreduktion. Die

Gruppe von Jiang synthetisierte rational ein mesoporöses Zirconium-Porphyrin-MOF, das eine hohe CO_2 -Aufnahmekapazität von $58 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ bei 273 K und 1 atm aufwies.^[235] Unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht wurde eine deutlich bessere photokatalytische Umwandlung von CO_2 in Formiat erreicht, als nur mit dem Porphyrin-Liganden. Transiente Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie deuteten darauf hin, dass das Auftreten von extrem langlebigen Elektronenfallen im MOF die Elektronen-Loch-Trennungseffizienz verbessern sollte.

Außer MOFs stellen auch periodische mesoporöse Organosilikate (PMO) eine weitere neue Klasse funktionalisierter Materialien mit definierter mesoporöser Struktur und organisch-anorganischen Hybridnetzwerken in einer supramolekularen Architektur

dar, in der organische Einheiten kovalent in einem Siloxan netzwerk fixiert sind.^[52,236–243] Aufgrund der Diversität der eingebauten Komponenten wurden schon PMO mit Licht sammel- sowie ungewöhnlichen Fluoreszenz-, Lochtransport- und Elektronendonator-Eigenschaften erhalten.^[52] Als heterogene photokatalytische Systeme zum Aufbau einer künstlichen Photosynthese haben PMO einige Vorteile: 1) Photokatalytische Spezies können präzise in den Porenraum eingebracht werden, in den die Lichtenergie geleitet wird. 2) Selbst nach dem Einbringen der Photokatalysatoren kann ein effizienter Massentransfer aufrechterhalten werden, was eine Folge der größeren Poren (gewöhnlich 2–50 nm) verglichen mit denen von MOFs oder Zeolithen ist. 3) Unter einigen harschen Reaktionsbedingungen sind PMO aufgrund der kovalenten Bindungen viel stabiler als MOFs. Inagaki und Mitarbeiter berichteten über ein biphenylverbrücktes PMO (Bp-PMO), das UV-Licht effizient absorbiert und unter Be strahlung bei 270 nm eine starke Fluoreszenzemission bei $\lambda = 380 \text{ nm}$ zeigt (Abbildung 12a).^[244] Die Fluoreszenzemission wurde durch Einführung eines Cumarin-Farbstoffmoleküls in die Mesoporen von Bp-PMO geschwächt. Dagegen wurde die durch den Cumarin-Farbstoff verursachte blaue Emission bei $\lambda = 440–450 \text{ nm}$ verstärkt. Mit zunehmender Cumarin-Konzentration erhöhte sich die gesamte Fluoreszenzquantenaus beute von 0.42 (die nur von Biphenylgruppen stammt) auf 0.80. Diese Ergebnisse zeigten den direkten Energietransfer von den Biphenylgruppen im Netzwerk auf die Cumarin Farbstoffe in den Mesoporen. Der Wirkungsgrad des Energietransfers beträgt dabei annähernd 100 % von der Fluoreszenzlösung der Biphenylgruppen. Daher sollte das Bp-

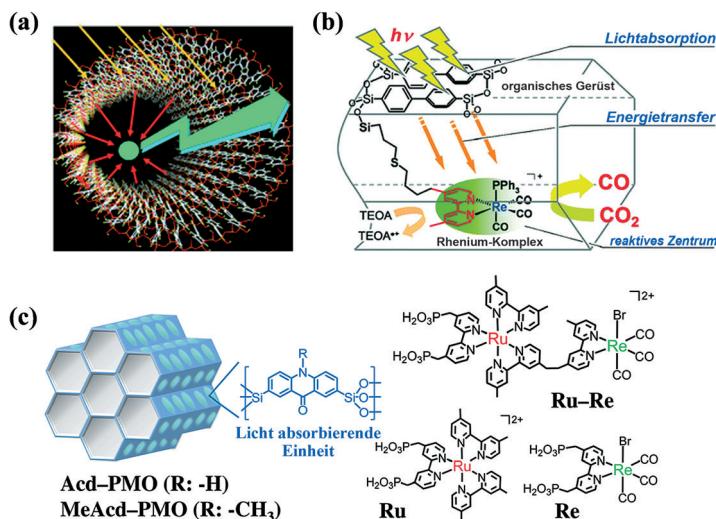


Abbildung 12. (a) Lichtsammelung durch ein PMO-Chromophor, (b) photokatalytische CO₂-Reduktion durch einen Rhenium(I)-Komplex, der mit dem lichtsammelnden PMO zusammengefügt wurde, und (c) ein sichtbares Licht sammelndes PMO-System für die CO₂-Reduktion. Wiedergabe von (a) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [244], von (b) nach Lit. [245] und von (c) nach Lit. [246]. Copyright 2010 American Chemical Society. Copyright 2009 und 2015 John Wiley and Sons.

PMO großes Potenzial als supramolekulare Feststoff-Lichtsammelantenne für die Photokatalyse bieten. Inagaki et al. stellten ein neues Konzept für die Verbesserung der photokatalytischen CO₂-Reduktion eines Re^I-Komplexes vor, der in die Mesokanäle von Bp-PMO mit Biphenyl-Chromophoren im Netzwerk platziert wurde.^[245] Die Koordination der Re-Vorstufe zur Bipyridin-Einheit führte zur Bildung von Re/Bp-PMO, bei dem der Re-Komplex [Re(bpy)(CO)₃(PPh₃)⁺] gleichmäßig verteilt an den Wänden der Mesokanäle fixiert war (Abbildung 12b). Die Lichtenergie wurde von den Biphenylgruppen im Bp-PMO effizient absorbiert und dann auf den Re-Katalysator übertragen, was durch Lösungsexperimente bestätigt wurde. Verglichen mit der direkten Nutzung des homogenen Re-Katalysators kam es zu einer vierfach schnelleren photokatalytischen CO-Entwicklung aus CO₂. Diese Ergebnisse belegen offenkundig das Potenzial von PMO als Lichtsammelantennen für photokatalytische Systeme, um die natürliche Photosynthese nachzuahmen. Dieses System kann jedoch kein sichtbares Licht sammeln, da die Biphenylgruppen nur UV-Licht absorbieren, und die TON der CO₂-Reduktion zu CO war unglücklicherweise sehr gering (TON_{CO} = 2). Kürzlich konstruierten Ishitani et al. in einer Kooperation mit Inagaki ein effizientes photokatalytisches PMO-System, bei dem sichtbares Licht für die CO₂-Reduktion gesammelt wurde.^[246] In diesem System (Abbildung 12c) wurde ein zweikerniger Ru^{II}-Re^I-Komplex (Ru-Re) mit Methylphosphonsäure-Ankergruppen auf PMO-Mesokanäle gepropft, in deren Wänden Acridon oder Methylacridon eingebettet war. Die eingebetteten organischen Gruppen absorbierten sichtbares Licht, und die Anregungsenergie wurde auf die Ru-Einheiten übertragen. Nach der Energieakkumulation folgten ein Elektronentransfer und die katalytische Reduktion von CO₂ zu CO auf der Re-Einheit.

Die TON_{CO} erreichte 635 mit einer TOF von 109 h⁻¹, was dreimal höher ist als bei dem System ohne Lichtsammelfunktion.

3.3.2. Aktive Halbleiter als Gerüst

Wie im Abschnitt 3.1 erwähnt, umfasst ein allgemeines System zur molekularen CO₂-Photoreduktion für eine künstliche Photosynthese eine Lichtsammelantenne und einen effizienten Elektronentransferkanal sowie die Metallkomplex-Photokatalysatoren. Angesichts von Halbleitereigenschaften wie Lichtsammelung, Speicherung mehrerer Elektronen und effizientem Elektronentransfer bietet sich das Verankern von Metallkomplexkatalysatoren auf halbleiterbasierten Redoxphotosensibilisatoren als Konzept für die photokatalytische CO₂-Reduktion an. In diesen Hybridsystemen absorbieren die Halbleiter sichtbares Licht, und photoangeregte Elektronen werden aus dem Leitungsband auf die Metallkomplexe im Grundzustand übertragen. Die aktivierte Metallkomplexe reduzieren CO₂ selektiv zu Ameisensäure oder CO. In diesem Prozess ist der wesentliche Schritt der Elektronentransfer vom Leitungsbandminimum der Halbleiter zu den Metallkomplexkatalysatoren.

Um so einen Elektronentransfer zu erleichtern, sollte das Potential des Leitungsbandminimums des Halbleiters niedriger sein als das Reduktionspotential für die CO₂-Reduktion über den molekularen Photokatalysator. 2010 verknüpften Sato und Mitarbeiter zunächst den CO₂-Reduktionelektronenübertragungskatalysator [Ru(dcbpy)₂(CO)₂]Cl₂ über die Carbonsäuregruppe mit einem p-Halbleiter (N-dotiertes Ta₂O₅), um so ein Hybridsystem für die CO₂-Photoreduktion zu realisieren (Abbildung 13a).^[56] Unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zeigte dieses System in einer CO₂-gesättigten 5:1-Lösung von MeCN und TEOA eine starke Formiatbildung mit einer TON von 89 und einer Selektivität von mehr als 75 % unter Verwendung von TEOA als Opferelektronendonator. Die Quantenausbeute für die HCOOH-Bildung betrug etwa 1.9 % bei einer Wellenlänge von 405 nm. Eine Verbesserung der Aktivität, Selektivität und Beständigkeit dieses Hybridsystems konnte durch Optimieren von Metallkomplexkatalysator, Halbleiter oder Linker zwischen Halbleiter und molekularem Katalysator erreicht werden. Zum Beispiel vereinigten Maeda et al. den Rutheniumkomplex [Ru(bpy)(CO)₂Cl₂] und Kohlenstoffnitrid (C₃N₄) als katalytische bzw. lichtsammelnde Einheit für die Photoreduktion von CO₂ zu Ameisensäure.^[247] Unter optimierten Bedingungen wurde eine effiziente photokatalytische Umwandlung von CO₂ zu HCOOH mit einer TON von mehr als 1000 und einer Quantenausbeute von 5.7 % bei 400 nm erreicht, was bis heute einen Rekord für heterogene Photokatalysatoren bei der CO₂-Reduktion unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht darstellt. Erst kürzlich wurden unter Nutzung des gleichen Konzepts auch Re-^[248] und Co-Komplexe^[249] auf TiO₂ gepropft, um die photokatalytische Reduktion von CO₂ zu erreichen.

In einem anderen Hybridsystem unter Verwendung von aktiven Halbleitern als Gerüst für die photokatalytische CO₂-

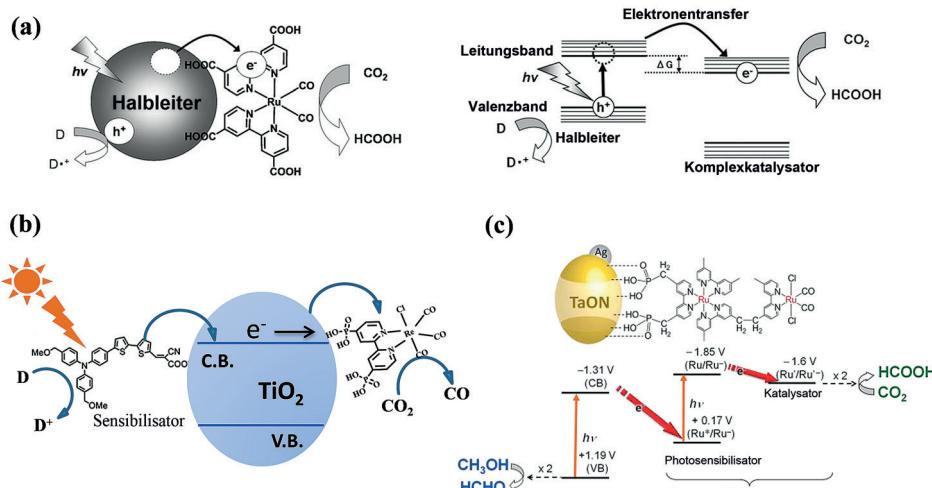


Abbildung 13. (a) Komponentenstruktur und Energiediagramm eines Hybrid-Photokatalysators aus einem Halbleiter und einem Metallkomplex, (b) Hybridsystem, bestehend aus einem Halbleiter, an dem sowohl ein Farbstoff-Photosensibilisator als auch ein Metallkomplex verankert sind, und (c) künstliches Z-Schema-System, bestehend aus einem Halbleiter und einem supramolekularen Metallkomplex für die Reduktion von CO₂ und Methanoloxidation mit sichtbarem Licht. Wiedergabe von (a) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [56] und von (c) nach Lit. [208]. Copyright 2010 John Wiley and Sons. Copyright 2013 American Chemical Society.

Reduktion können sowohl ein Farbstoff-Photosensibilisator als auch ein Metallkomplex verankert werden. In so einem Fall wirken die Halbleiter als „Elektronenkanäle“, um den Farbstoff-Photosensibilisator und den Metallkomplexbalkatalysator zu verbrücken. Die Gruppe von Kang berichtete kürzlich über ein hoch robustes Hybridsystem für die Reduktion von CO₂ zu CO mit sichtbarem Licht in *N,N'*-Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart eines Elektronendonors (Abbildung 13b). Das System bestand aus 5-[4-(4-methoxyphenyl)amino]phenyl-2,2-dithiophen-5-ylcyanacrylsäure als Sensibilisator und (4,4-Bis(methylphosphonsäure)-2,2-bipyridin)Re(CO)₃Cl als CO₂-Reduktionskatalysator auf TiO₂.^[204,250] Durch Optimieren des Aufbaus dieses Hybridsystems und der Reaktionsbedingungen zeigte die photokatalytische CO₂-Reduktion über 30 h keine abfallende Tendenz und ergab eine TON_{CO} von 570. Eine Mott-Schottky-Analyse bestätigte, dass TiO₂ in diesem System als Elektronenreservoir und Elektronentransportmedium diente.

Die beiden oben vorgestellten Hybridsysteme für die photokatalytische CO₂-Reduktion benötigten Opferreagenzien, die als Elektronendonoren wirken. Wenn Halbleiter mit höherer Oxidationskraft verwendet werden, kann die Oxidationshalbreaktion zusammen mit der Halbreaktion der photokatalytischen CO₂-Reduktion realisiert werden. Die Gruppe von Ishitani berichtete als Erste über ein auf molekülmodifizierten Halbleitern basierendes, künstliches Z-Schema-System zur Reduktion von CO₂ bei gleichzeitiger Methanoloxidation, das durch sichtbares Licht getrieben wird (Abbildung 13c).^[208] Dazu wurde ein Hybrid entworfen, für das ein zweikerniger Ru^{II}-Komplex als CO₂-Reduktionskatalysator auf mit Ag beladenen TaON-Partikeln als Methanoloxidationsphotokatalysator verankert wurde. Dieses heterogene System erzeugte HCOOH (TON = 41 bei 9 h Be-

strahlung) aus CO₂ mit H₂ als weiterem Produkt und HCHO aus Methanol, was durch Isotopenexperimente nachgewiesen wurde. Die Methylphosphonat-Anker spielen in diesem Hybrid eine wichtige Rolle, da sie die π^* -Orbitalenergie des verankernden Diaminliganden nicht verändern. Um die Selektivität für HCOOH weiter zu verbessern, ersetzten sie das Ag-beladene TaON durch CaTaO₂N, einen Perowskit-Oxynitrid-Halbleiter mit einer Bandlücke von 2.5 eV.^[251] Nach dem Aufbringen des gleichen zweikernigen Ru^{II}-Komplexes konnte dieses System mit einer Selektivität über 99 % und einer Umsatzzahl von 32 photokatalytisch HCOOH über eine CO₂-Reduktion erzeugen. Es wurde kein Wasserstoff nachgewiesen. Die physikochemische Analyse zeigte, dass die feine Verteilung von Ag-Nanopartikeln auf

CaTaO₂N für den Elektronentransfer vom Leitungsband des CaTaO₂N auf den zweikernigen Ru^{II}-Komplex entscheidend war.

3.3.3. Die molekülbasierte photoelektrochemische CO₂-Reduktion

Seit der ersten Vorstellung einer PEC, die aus einer sauerstoffentwickelnden Rutil-TiO₂-Photoanode und einer wasserstoffentwickelnden Platin-Photokathode bestand,^[7] waren PEC-Systeme zur Wasserspaltung und CO₂-Reduktion zur Nachahmung der natürlichen Photosynthese Gegenstand zahlreicher Arbeiten.^[252–260] Auch unsere Gruppe hat sich intensiv um die Entwicklung von effizienten, auf anorganischen Halbleitern basierenden PEC bemüht.^[261–267] Angesichts eines breiten Spektrums an sichtbaren Licht absorbierenden Farbstoffen und hoch effizienten Metallkomplexbalkatalysatoren bieten molekülmodifizierte PEC-Vorrichtungen ein großes Potenzial für eine leistungsfähige künstliche Photosynthese. In den letzten Jahren wurden in Anlehnung an die molekülbasierte Elektrokatalyse der CO₂-Reduktion einige molekülmodifizierte PEC-Vorrichtungen entworfen und für die CO₂-Photoreduktion verwendet.^[47,54,55,268–272] Arai et al. modifizierten ein p-InP mit einem elektropolymerisierten Ru-Komplex als Photokathode zusammen mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode und einer Glaskohlenstoff-Gegenelektrode.^[54] Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Wasser kam es zur photoelektrochemischen CO₂-Reduktion zu HCOO[–]. Durch Verändern des Polymerisationsprozesses des Ru-Komplexes auf dem InP konnte eine Stromausbeute für die Formiatbildung von 62.3 % erreicht werden. Die Gruppe von Inoue verankerte einen zweikernigen Komplex, der aus einem Zinkporphyrin als lichtsammelndem Sensibilisator und einem Re-Bipyridyl-Komplex als katalytischem Zentrum

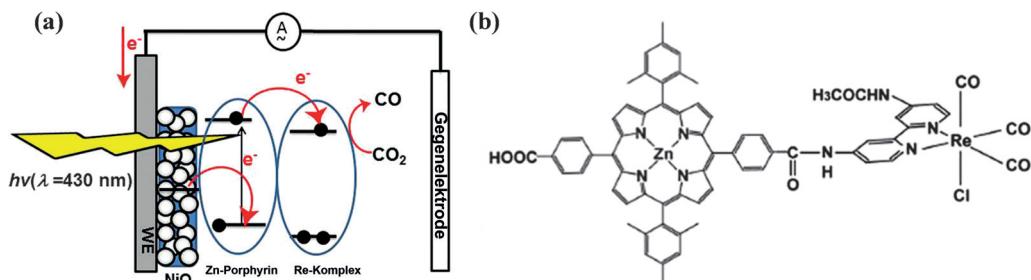


Abbildung 14. (a) Photoelektrochemische CO_2 -Reduktion unter Verwendung von NiO, das mit einem supramolekularen Metallkomplex als Sensibilisator und Katalysator verankert ist, und (b) Molekülstruktur des supramolekularen Komplexes. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [202]. Copyright 2009 2014 Elsevier Inc.

bestand, auf dem p-Halbleiter NiO, der auf FTO-Glas aufgebracht war (Abbildung 14).^[202] Die PEC wurde unter Verwendung eines molekulärmodifizierten FTO als Arbeitselektrode und Platin als Gegenelektrode konstruiert. Unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda = 430 \text{ nm}$) in einer CO_2 -gesättigten DMF-Lösung wurde CO aus CO_2 mit einer TON_{CO} von 10 und einem Faraday-Wirkungsgrad von 6.2 % gebildet. Durch Coadsorption von monomerem Zn-Porphyrin auf NiO nach dem Konzept einer „Sensibilisierung durch mit Elektronensammlung gekoppelter Lichtsammlung“ wurde eine verbesserte Aktivität mit einer TON_{CO} von 122 erhalten. Dieses molekülbasierte PEC-System zeigte, dass eine CO_2 -Reduktion durch molekulare Photokatalysatoren möglich ist. Die Gruppe von Ishitani untersuchte die Aktivität dieses Systems, indem der zweikernige Komplex durch einen supramolekularen $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Re}^{\text{I}}$ -Komplex ersetzt wurde, der aus $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als lichtsammelndem Sensibilisator und $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ als katalytischem Zentrum bestand.^[273] Unter Verwendung von Licht mit $\lambda > 460 \text{ nm}$ bei -1.2 V gegen Ag/AgNO_3 in einer DMF-TEOA-Lösung (5:1, v/v), die Et_4NBF_4 unter einer CO_2 -Atmosphäre enthielt, wurde nur CO mit einer TON_{CO} von 32 erzeugt. Es wurde weder Wasserstoff noch CH_4 gebildet. Der Faraday-Wirkungsgrad war recht hoch und erreichte nach 3 h Bestrahlung 98 %.

Erst kürzlich immobilisierten Grätzel und Mitarbeiter $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ auf der Oberfläche einer mesoporösen TiO_2 -modifizierten Cu_2O -basierten Photokathode.^[274] Der Faraday-Wirkungsgrad der Kohlenstoffmonoxidproduktion durch die molekulärmodifizierten TiO_2 -Filme, die bei -2.05 V gegen Fc^+/Fc polarisiert wurden, erreichte 80–95 % mit einer TON von mehr als 70. Fehlte der Re-basierte molekulare Katalysator, wurde keine CO-Erzeugung beobachtet.

4. Molekülbasierte photokatalytische Systeme, die CO_2 -Reduktion mit O_2 -Erzeugung kombinieren

Wie im Abschnitt 1 erwähnt, könnte eine integrierte Vorrichtung, die die natürliche Photosynthese nachahmt, über heterogene molekulare Systeme umgesetzt werden, sobald die beiden Halbreaktionen Wasseroxidation und CO_2 -Reduktion gut untersucht sind. Der Bau solcher integrierter Vorrichtungen für den Gesamtprozess ist jedoch schwieriger als für jede der beiden Halbreaktionen. Die wesentlichen Gründe hierfür sind:

In einer einzelnen Vorrichtung, in der diese beiden Halbreaktionen gekoppelt sind, können organische Produkte der CO_2 -Reduktion durch die Wasseroxidationskatalysatoren oxidiert werden. Umgekehrt kann in der Wasseroxidation erzeugtes O_2 aufgrund des niedrigen Redoxpotentials von O_2/O_2^- durch die CO_2 -Reduktionskatalysatoren reduziert werden.

Die für jede der Halbreaktionen erforderlichen Reaktionsbedingungen, wie etwa der pH-Wert und Lösungsmittel, sind sehr unterschiedlich, was bei einem Koppeln der Systeme zu einem einzigen Reaktionssystem optimiert werden sollte.

In einer integrierten Vorrichtung liefert die Wasseroxidation Elektronen an die CO_2 -Reduktionsseite. Der Elektronentransfer stellt einen der wichtigsten Aspekte dar. Zudem sollten die in der Wasseroxidation erzeugten Elektronen für den Mehrelektronenprozess der CO_2 -Reduktion gespeichert werden.

Aufgrund des niedrigen Potentials der Protonenreduktion in Bezug auf die CO_2 -Reduktion ist die Selektivität der CO_2 -Photoreduktion bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel gewöhnlich recht gering. Infolgedessen werden die meisten der CO_2 -Photoreduktionen, die durch molekulare Systeme katalysiert werden, in organischen Lösungsmitteln wie DMF und MeCN untersucht. Wie die Metallkomplexe katalysatoren für die CO_2 -Photoreduktion in Wasser arbeiten, ist nach wie vor unbekannt.

Der aus der Wasseroxidation erzeugte Sauerstoff kann die photoangeregte reduzierende Spezies abfangen, was zu einem Abbruch der photochemischen Reaktion führt.

Bisher gibt es keine Berichte hinsichtlich einer mit einer Wasseroxidation gekoppelten, katalytischen CO_2 -Reduktion, bei der nur Metallkomplexe katalysatoren verwendet werden. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass einige Halbleiter CO_2 mit einer Wasseroxidation über eine kontrollierte Struktur oder einen Z-Schema-Aufbau reduzieren können, auch wenn Selektivität und Quantenausbeute nicht hoch waren.^[275–277] Aufgrund der großen Bandlücke der Halbleiter müssen aber meist UV-Lichtquellen eingesetzt werden. In Anbetracht der einzigartigen Eigenschaften der Metallkomplexe katalysatoren für die CO_2 -Photoreduktion, wie etwa Absorption von sichtbarem Licht, hohe Quantenausbeute und hohe Selektivität, könnte die Kombination aus Halbleitern und molekularen Katalysatoren eine Lösung sein, um die CO_2 -Reduktion mit der Wasseroxidation für eine effizientere Umwandlung von Solarenergie zu koppeln.

Bemerkenswerterweise wurde basierend auf der Kombination von Metallkomplexen mit Halbleitern ein photoelektrochemisches Reaktionssystem entwickelt, das CO_2 unter Oxidation von Wasser selektiv reduziert und die natürliche Photosynthese nachahmt (Abbildung 15).^[53,59] Sato und Mitarbeiter entwarfen zunächst einen hybriden Photokatalysator

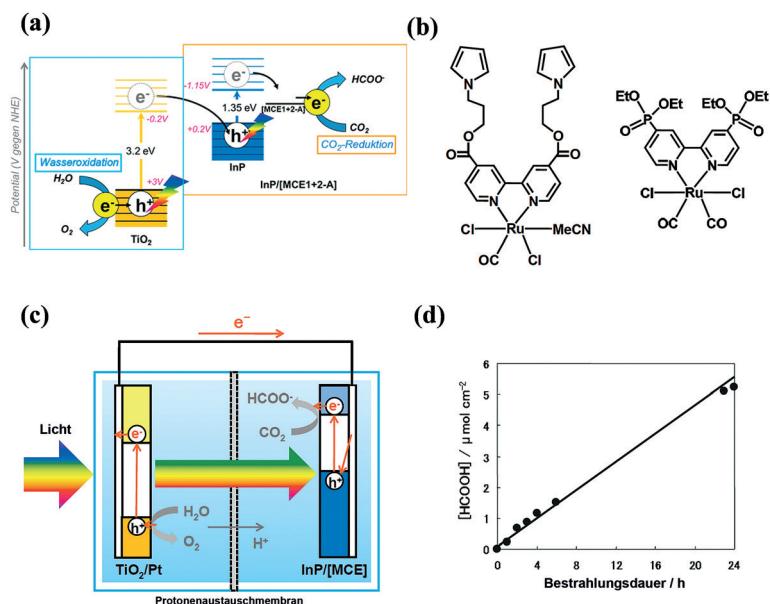


Abbildung 15. Satos Vorrichtung: (a) Energiediagramm der Gesamtreaktion des Z-Schema-Systems, (b) Strukturen der Metallkomplex-Katalysatoren, (c) schematische Darstellung des PEC-Reaktors und (d) photokatalytische HCOOH-Bildung aus CO₂ als Funktion der Bestrahlungsdauer. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [59]. Copyright 2011 American Chemical Society.

für die Halbreaktion der CO₂-Photoreduktion, bei dem zwei Rutheniumkomplexe an p-InP (zinkdotierter Indiumphosphid-Wafer) gebunden werden (Abbildung 15b). Mithilfe eines Phosphat-Ankerliganden konnte der Metallkomplex fest an die Oberfläche von InP gebunden werden, was die Elektronenübertragung vom Halbleiter auf die Metallkomplexe verbessern kann. Sie untersuchten die photoelektrochemische CO₂-Reduktion mit einem Dreielektroden-Konfigurationssystem unter Verwendung dieses Hybridkatalysators als Photokathode. Bei dem angelegten Potential von -0.4 V (gegen Ag/AgCl) in wässriger Lösung unter simuliertem Sonnenlicht wurde ein CO₂-Reduktionsstrom nachgewiesen. Während der Photoreaktion wurde ca. $1.2\text{ }\mu\text{mol h}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ Formiat erzeugt, und der Faraday-Wirkungsgrad betrug 80 %, was zeigt, dass der Hybridkatalysator CO₂ in Wasser selektiv zu Formiat reduzieren kann. Um das künstliche Photosynthesesystem mit einer CO₂-Reduktion und Wasseroxidation ohne äußere elektrische Vorspannung zu realisieren, versuchten Sato et al. einen Photokatalysator für die Wasseroxidation als Photokathode zu finden. Die Redoxpotentiale solcher Wasseroxidationskatalysatoren sollten sorgfältig überlegt werden. Der Wert des Valenzbandmaximums des Katalysators für die Wasseroxidation muss höher sein als das Potential der Wasseroxidation. Darüber hinaus sollte der Wert des Leitungsbandminimums des Katalysators für die Wasseroxidation niedriger sein als das Valenzbandmaximum des Photokatalysators für die CO₂-Reduktion, um eine Elektronenübertragung von der Wasseroxidationsseite auf die CO₂-Reduktionsseite sicherzustellen. Zum Beispiel wurde platinbeladenes Anatas-Titandioxid auf leitfähigem Glas (Pt/TiO₂) als Photoanode für die Was-

seroxidation gewählt. Durch Verwenden einer Zwei-Elektroden-Konfiguration mit einer Photokathode aus molekülmodifiziertem InP und einer Photoanode aus Pt/TiO₂ wurde die photoinduzierte CO₂-Reduktion erfolgreich mit der Wasseroxidation gekoppelt (Abbildung 15c). Es wurden etwa $5\text{ }\mu\text{mol cm}^{-2}$ Formiat erhalten, und die TON_{HCOOH} betrug bei 24 h mehr als 17 (Abbildung 15d). Der Faraday-Wirkungsgrad erreichte bis zu 70 % und die Umwandlungseffizienz von Solarenergie in chemische Energie betrug etwa 0.04 %.

In Satos Vorrichtung wird der photoinduzierte Elektronentransfer von der Wasseroxidationsseite auf die CO₂-Reduktionsseite als geschwindigkeitsbestimmender Schritt betrachtet, was durch das unterschiedliche Energieniveau der Photokatalysatoren bestimmt wird. Die Umwandlungseffizienz für Solar- in chemische Energie könnte durch eine Optimierung dieses Systems weiter verbessert werden. Dies umfasst ein Screening verschiedener Halbleiter, Metallkomplexe und Verknüpfungen zwischen Halbleitern und Metallkomplexen. Es ist allgemein bekannt, dass Pt/TiO₂ auch verschiedene organische Chemikalien in Wasser oxidieren kann. Daher ist Sato's Vorrichtung als Einraumreaktor ohne Protonenaustauschmembran unmöglich, da Formiat durch Pt/TiO₂ wieder zu CO₂ oxidiert wird. In der folgenden Arbeit der gleichen Gruppe wurde Pt/TiO₂ durch SrTiO₃ (r-STO) als Wasseroxidationsphotokatalysator ersetzt (Abbildung 16).^[58] SrTiO₃ kann Wasser in Gegenwart von Formiat selektiv zu Sauerstoff oxidiern (Abbildung 16b). Darüber hinaus liegt das Leitungsbandminimum für SrTiO₃ tiefer als für TiO₂, was die photoinduzierte Elektronenübertragung von der Photoanode zur Photokathode erleichtert. Wie in Abbildung 16c gezeigt, wurde während der dreistündigen Bestrahlung des SrTiO₃/InP/Metallkomplex-Systems ein stabiler Photostrom von ca. $140\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ beobachtet, was 7 Mal mehr ist als beim Pt-TiO₂/InP/Metallkomplex-System. Die Umwandlungseffizienz von Solar- zu chemischer Energie erreichte in einer Zwei-Elektroden-Konfiguration ohne äußere Vorspannung 0.14 %, was etwa der Hälfte des Wirkungsgrads von Pflanzen in der Natur entspricht. Darüber hinaus wurde eine drahtlose Vorrichtung mit SrTiO₃/InP/Ru-Metallkomplexen in einem Einraumreaktor konstruiert (Abbildung 16d). Nach dreistündiger Bestrahlung wurden etwa $0.9\text{ }\mu\text{mol}$ Formiat erhalten, und die Umwandlungseffizienz von Solar- in chemische Energie betrug unter Verwendung von simuliertem Sonnenlicht in einer 0.1M wässrigen NaHCO₃-Lösung 0.08 %. Diese Untersuchung demonstriert die erfolgreiche künstliche Photosynthese mit einem hohen Wirkungsgrad für die CO₂-Reduktion mit Wasseroxidation unter Sonnenlicht, was unter Verwendung eines aus Halbleitern und Metallkomplexen bestehenden Hybridphotokatalysators ohne äußere Vorspannung oder eine Protonenaustauschmembran realisiert wird.

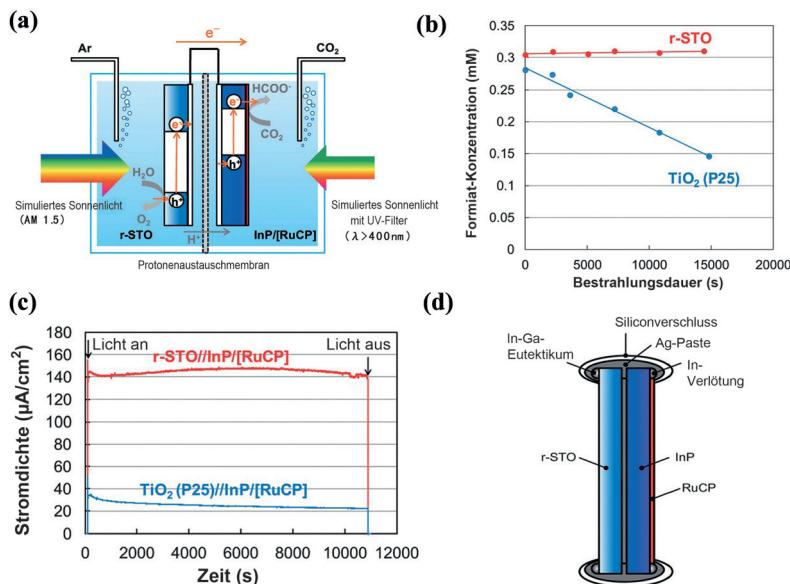


Abbildung 16. (a) Schematische Darstellung des PEC-Reaktors mit Austausch von Satos Pt/TiO₂ durch r-STO, (b) photochemische Zersetzung von HCOOH durch r-STO bzw. TiO₂, (c) am molekulbasierten Hybridsystem beobachteter Photostrom mit Bestrahlungsdauer und (d) schematische Darstellung einer einzelnen drahtlosen Zelle des Hybridsystems. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [58]. Copyright 2013 The Royal Society of Chemistry.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die künstliche Photosynthese, deren Ziel eine effiziente Umwandlung von Sonnenlicht, Kohlendioxid und Wasser zu Brennstoffen und Sauerstoff ist, bietet großes Potenzial für die Erzeugung von nachhaltiger und kohlenstoffneutraler Energie. Die Entwicklung von hoch effizienten „Maschinen“ zur Realisierung dieses Prozesses ist eine Herausforderung. Homogene molekulbasierte photokatalytische Systeme zeigen ausgezeichnete Leistungen für die jeweiligen Halbreaktionen der Wasseroxidation (Tabelle 1) und CO₂-Reduktion (Tabelle 2) in der künstlichen Photosynthese und bieten so eine vielversprechende Plattform zur Herstellung solcher Maschinen über den Heterogenisierungsansatz. Bei heterogenen Metallkomplex-Katalysatoren für die Wasseroxidation (Tabelle 3) oder photokatalytische CO₂-Reduktion (Tabelle 4) wurden in den vergangenen Jahrzehnten großartige Fortschritte erzielt, insbesondere was eine bessere Beständigkeit und in einigen Fällen die praktische Anwendung angeht. Künstliche Photosynthesessysteme, die auf hybriden Photokatalysatoren aus Metallkomplexen und Halbleitern bestehen und die beiden Halbreaktionen der CO₂-Reduktion und Wasseroxidation zusammenfügen sollen, wurden ebenfalls in einem drahtlosen System in einem einzigen Raum realisiert.

Obwohl über verschiedene Strategien zur Heterogenisierung molekulärer Photokatalysatoren für die Wasseroxidation oder CO₂-Reduktion berichtet wurde, sollten einige wesentliche Punkte für weitere Verbesserungen in den Blick genommen werden: 1) Die Verfahren der Heterogenisierung sollten über Adsorption, Propfen oder Verkapseln hinaus erweitert werden. 2) Die Effizienz der heterogenen Systeme

ist gewöhnlich geringer als die der entsprechenden homogenen Systeme. Es sollten Ansätze zur Verbesserung der Beständigkeit und der Aktivität entwickelt werden. 3) Die Forschung zur heterogenen CO₂-Reduktion mit Hilfe von Metallkomplexen ist begrenzt. 4) Bei Metallkomplex-Katalysatoren ist die Selektivität der CO₂-Reduktion in Wasser gewöhnlich nicht so hoch, da die Potentiale für die CO₂-Reduktion höher sind als die für die Protonenreduktion. Eine Strategie zur bevorzugten Adsorption von CO₂ um die aktiven Katalysatorzentren in den Matrices könnte die Selektivität verbessern. Dies könnte durch eine rationale Synthese auf den Trägern realisiert werden. 5) Die Reaktionsbedingungen für die Wasseroxidation oder CO₂-Reduktion sollten variiert werden, um beide Systeme zu vereinigen.

Die heterogene molekulare Photokatalyse bietet die Möglichkeit, die natürliche Photosynthese mit hoher Effizienz nachzuahmen. Die Grundlagen für den Aufbau solcher molekulbasierten Vorrichtungen für eine Brennstofferzeugung aus Sonnenlicht, Kohlendioxid und Wasser sind bereits gelegt, auch wenn sie noch weit von einer praktischen Anwendung entfernt sind. Das Zusammensetzen all der Bestandteile

in einem einzigen Raum stellt derzeit die größte Herausforderung dar. Für die Konzeption solcher Vorrichtungen können die folgenden Überlegungen hilfreich sein:

- 1) Spezifische Nanostrukturen der Gerüste: Um die Rückoxidation der organischen Produkte durch Wasseroxidationskatalysatoren zu vermeiden, muss die CO₂-Reduktionsseite räumlich von der Wasseroxidationsseite getrennt werden. Um dies zu erreichen, sollte der Einsatz von Nanomaterialien mit speziellen Strukturen wie etwa eindimensionalen Nanoröhren, hohlen Nanokugeln und Kern-Schale-Materialien erwogen werden. In diesen Materialien könnten die jeweiligen Halbreaktionen an äußeren und inneren Oberflächen ablaufen, um so eine räumliche Trennung zu schaffen.
- 2) Plattformen zum Zusammenfügen der verschiedenen Komponenten: Eine vollständige Vorrichtung für eine künstliche Photosynthese sollte zumindest über einen lichtsammelnden Teil, einen Elektronentransferteil, einen Wasseroxidationskatalysator und einen CO₂-Reduktionskatalysator verfügen. Zu erwägen wären synergistische und kooperative Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Einheiten in einer einzelnen Matrix. Poröse organisch-anorganische Hybridmaterialien (MOF und PMO), poröse organische Polymere und supramolekulare Systeme sind guten Kandidaten für solche Plattformen.
- 3) PEC-Systeme: In einem PEC-System finden Wasseroxidation und CO₂-Reduktion getrennt an der Photoanode bzw. der Photokathode statt. Durch Einsatz einer äußeren Vorspannung können verschiedene Arten von Photokatalysatoren verwendet werden. Zahlreiche Studien zur molekulbasierten elektrochemischen Wasseroxidation

Tabelle 3: Zusammenfassung der auf Metallkomplexen basierenden heterogenen Wasseroxidation.

Heterogenisierungsstrategie	Reaktionstyp	Metallkomplex	Matrix	TON	TOF [min ⁻¹]	Lit.
Adsorption	chemisch	Abbildung 3 b	Glaskohleschwamm und FTO	41, 250	0.36–0.72	[118]
Adsorption	chemisch	Abbildung 3 b	TiO ₂	3.5	–	[119]
Adsorption	chemisch	Abbildung 3 e	TiO ₂	> 5000	3.5–17.1	[120]
Adsorption	chemisch	Abbildung 3 f	TiO ₂	1.6	0.1	[285]
Adsorption	chemisch	[Ru(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	Nafion-Membran	8	~ 0.15	[121]
Adsorption	chemisch	Abbildung 3 f	Ton-Verbindungen	13.5 ± 1.1	~ 0.007	[122]
Adsorption	chemisch	Abbildung 3 f	SBA-15		0.066	[123]
Einbau	chemisch	Abbildung 3 g	MOF (Porengröße: 0.7 nm)	–	0.08	[125]
Einbau	chemisch	Abbildung 3 h	MOF (Porengröße: 0.7 nm)	–	0.03	[125]
Einbau	chemisch	Abbildung 3 g	MOF (Porengröße: 1.6 nm)	–	~ 0.1	[128]
Einbau	chemisch	Abbildung 3 h	PMO (Porengröße: 1.6 nm)	–	~ 0.4	[128]
Einbau	chemisch	Abbildung 3 h	Organosilikatnanoröhrchen	–	0.75	[129]
Verkapselung	chemisch	Abbildung 3 f	MIL-101	> 12 000	1.2	[133]
Verkapselung	chemisch	Abbildung 3 f	MIL-101	> 6720	0.67	[134]
Verkapselung	chemisch	Abbildung 6 b	SBA-16	5000	72–522	[136]
Selbstorganisation	chemisch	Ru-basiert	Nanofasern	826	~ 14	[137]
Adsorption	lichtgetrieben	Co(OH) ₂	SiO ₂ -Nanopartikel	–	~ 18 000	[148]
Adsorption	lichtgetrieben	Co(OH) _x	Zeolith		0.72	[286]
Einbau	lichtgetrieben	einzelne Co-Atome	SBA-15	> 200	0.0143	[149]
Adsorption	lichtgetrieben	Abbildung 3 f	Climmer	0.4	~ 0.002	[147]
Propfen	lichtgetrieben	Ru-POM	TiO ₂	1000	~ 250	[153]
Adsorption	elektrochemisch	zweikernig, Ru-basiert	ITO-Elektroden	1.0–3.0	–	[158]
Adsorption	elektrochemisch	einkernig, Ru-basiert	FTO- oder ITO-Elektroden	~ 11 000	~ 20	[159]
Adsorption	elektrochemisch	einkernig, Ru-basiert	CNT-beschichtetes ITO	11 000	18	[160]
Propfen	elektrochemisch	Abbildung 3 g	Kohlenstoffelektrode	–	198	[161]
Propfen	elektrochemisch	Abbildung 3 h	Kohlenstoffelektrode	644	36–100	[161]
Propfen	elektrochemisch	Ru-basiert	ITO oder FTO	36	28 000	[165]
Propfen	elektrochemisch	Ru-basiert	Glaskohlenstoff-Elektrode	–	16.2	[163]
Propfen	elektrochemisch	Abbildung 3 h	ITO	210 000	402	[162]
Chemisorption	elektrochemisch	Ir-basiert	NanoITO-Elektroden	> 100 000	474	[164]
ALD Überschichtungsschutz	elektrochemisch	Ru-basiert	ITO-Elektroden	260	15.6	[167]
Elektropolymerisation	elektrochemisch	Ru-basiert	FTO- oder TiO ₂ -Elektrode	501	2.76	[166]
Elektropolymerisation	elektrochemisch	Ru-basiert	TiO ₂ -Filme		2.82 (pH 1) 510 (pH 7)	[180]
Polymerisation	elektrochemisch	Ru-basiert	Graphitkohlenstoff-Elektrode	31 600	628.2	[287]
Dotierung mit Nafionfilm	photoelektrochemisch	Mn-Oxocluster	Glaskohlenstoff-Elektrode	13	0.78 ± 0.17	[174]
Dotierung mit Nafion	photoelektrochemisch	Ru-basiert	TiO ₂ /FTO	16	0.45	[175]
Propfen	photoelektrochemisch	Ru-basiert	TiO ₂ /FTO	498	60	[178]
Propfen	photoelektrochemisch	zweikernig, Ru-basiert	TiO ₂ /FTO		Photostromdichte: 0.48 mA cm ⁻²	[288]
Elektropolymerisation	photoelektrochemisch	Ru-basiert	TiO ₂ /FTO		Stromausbeute: 8 %	[180]
Einbau	photoelektrochemisch	Triphenylen	MOF	193	0.32	[289]
Propfen	photoelektrochemisch	Ru-basiertes Zinkporphyrin	TiO ₂ /FTO	1.3	0.02	[290]
Verankern	photoelektrochemisch	Fe-basiert	WO ₃ -Elektroden		Stromausbeute: 79 ± 9 %	[179]

TOF bezeichnet die Umsatzfrequenz, d.h., die Mol Produkt, die pro Mol Katalysator pro Minute (min⁻¹) produziert wird.

und CO₂-Reduktion bieten nützliche Hinweise für PEC-Systeme.

- 4) Hybridsysteme, die Metallkomplexe und Halbleiter umfassen: Bisher existieren keine Berichte über eine Kopp lung der CO₂-Reduktion und der Wasseroxidation durch Verwendung von Metallkomplexen allein. Eine Schwierigkeit besteht unter anderem darin, dass für die CO₂-Reduktion in Wasser keine Metallkomplex-Katalysatoren zur Verfügung stehen. Angesichts der Verfügbarkeit von Halbleiterkatalysatoren für die CO₂-Reduktion in Wasser und der hohen Selektivität von Metallkomplexen sollte die Kombination aus Halbleitern und Metallkomplexen in einem einzelnen Bauteil vielversprechend sein. Dabei sollten als Halbleiter kristallines Silicium und Indiumphosphid (InP) in Betracht gezogen werden, da sie eine

hohe Quantenausbeute aufweisen und weit verbreitet in Solarzellen eingesetzt werden.

Bei heterogenen molekularen Systemen für beide Halb-reaktionen wie auch für integrierte Systeme müssen unbedingt Aspekte der Reaktionsmechanismen untersucht werden. Moderne Charakterisierungstechniken wie Feinstruktur-Röntgenabsorptionspektroskopie (XAFS), Elektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Spektroskopie im Terahertz-Bereich könnten dafür nützliche Informationen liefern. Zum besseren Verständnis des photoinduzierten Elektronentransferprozesses kann die Dynamik des angeregten Zustands mit zeitauf lösenden Emissionsmessungen und transienter Femtosekunden-Absorptionsspektroskopie untersucht werden. Außerdem sind molekulbasierte

Tabelle 4: Zusammenfassung der auf Metallkomplexen basierenden heterogenen Photoreduktion von CO_2 .

Heterogenisierungsstrategie	Metallkomplex	Matrix	Hauptprodukte	TON	Ausbeute	Lit.
Pfropfen	$\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$	SBA-15	CO	0.31	–	[291]
Pfropfen	$\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$	Pyrogene Kieselsäure	CO	11	–	[224]
Pfropfen	$\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$	Kaolin	CO	7.5	–	[292]
Einbau	$\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$	MOF	CO	10.9	–	[125]
Einbau	Ti-basiert	$\text{NH}_2\text{-MIL-125}$	HCOO^-	~35	–	[225]
Einbau	Zr-basiert	$\text{NH}_2\text{-UiO-66}$	HCOO^-	~78	–	[226]
Einbau	Fe-basiert	$\text{NH}_2\text{-MIL-101}$	HCOO^-	~100–640	–	[227]
		$\text{NH}_2\text{-MIL-53}$				
		$\text{NH}_2\text{-MIL-88B}$				
Einbau	Co-basiert	ZIF-9	CO	450	–	[228]
Strukturelle Interpenetration	Ru-Polypyridin	MOF	HCOO^-	800 $\mu\text{mol g}^{-1}$ Kat.	QA = 0.54 %	[233]
Einbau	Ru-basiert	MOF-Blume	HCOO^-	618 $\mu\text{mol g}^{-1}$ Kat.	–	[234]
Einbau	$\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}$	MOF	HCOO^-	110 ± 13	–	[232]
Pfropfen	$\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{PPh}_3$	PMO	CO	2	QA = 1.2 %	[245]
Pfropfen	zweikernig, Ru-Re	PMO	CO	635	–	[246]
Pfropfen	$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2$	N-dotiertes Ta_2O_5	HCOOH	89	QA = 1.9 %	[56]
Pfropfen	$\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{L}$	TiO_2	CO	16–62	–	[248]
Pfropfen	makrocyclisches Cobalt	TiO_2	CO	0.3–11.2	–	[249]
Pfropfen	Ru-basiert	C_3N_4	HCOOH	~1000	QA = 5.7 %	[247]
Pfropfen	$\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$	Farbstoff/ TiO_2	CO	435	–	[250]
Pfropfen	$\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$	Farbstoff/ TiO_2	CO	570	QA = 2.14 %	[204]
Pfropfen	zweikernig, Ru-basiert	Ag-beladenes TaON	HCOOH	41	–	[208]
Pfropfen	zweikernig, Ru-basiert	Ag-beladenes CaTaO_2N	HCOOH	11.4	–	[251]
Pfropfen	$\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$	$\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$	CO	70	FE = 80–95 %	[274]
Elektropolymerisation	Ru-basiert	InP	HCOO^-	12	–	[54]
chemische Polymerisation	Ru-basiert	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	HCOO^-	5	–	[55]
Pfropfen	zweikernig, Re-Zn	NiO/FTO	CO	122	FE = 1.53 %	[202]
Pfropfen	zweikernig, Ru-Re	NiO/FTO	CO	32	FE = 98 %	[273]
Elektropolymerisation	Ru-basiert	TiO_2/InP	$\text{HCOO}^-, \text{O}_2$	17	$\eta = 0.04\%$	[59]
Elektropolymerisation	Ru-basiert	$\text{SrTiO}_3/\text{InP}$	$\text{HCOO}^-, \text{O}_2$	18	$\eta = 0.14\%$	[58]

QA bezeichnet die Quantenausbeute. FE bezeichnet den Faraday-Wirkungsgrad. η bezeichnet den Wirkungsgrad der Solarenergieumwandlung.

Systeme für computerchemische Rechnungen, etwa auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT), geeignet, die eine rationale experimentelle Entwicklung lenken könnten. Obwohl bereits beachtliche Fortschritte erzielt wurden, sind heterogene molekulare Systeme für eine künstliche Photosynthese ausgehend von Sonnenlicht, CO_2 und Wasser weit von einer praktischen Massenanwendung entfernt. Da das Interesse an der Forschung jedoch zunimmt und zahlreiche Erfolge erreicht wurden, wagen wir vorherzusagen, dass molekulbasierte Vorrichtungen für eine Solarenergieumwandlung mit der erforderlichen Effizienz und Beständigkeit bald zur Verfügung stehen werden.

Danksagung

Wir danken dem National Key Research and Development Program of China (2016YFB0600901), der National Natural Science Foundation of China (Nr. 21222604, U1463205 und 21525626), dem Program for New Century Excellent Talents in University (NCET-10-0611), dem Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20120032120083), der Natural Science Foundation of Tianjin (No. 16JCQNJC06200) und dem Program of Introducing Talents of Discipline to Universities (Nr. B06006) für finanzielle Unterstützung.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14924–14950
Angew. Chem. **2016**, *128*, 15146–15174

- [1] J. Barber, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 185–196.
- [2] J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4455–4483.
- [3] N. Nelson, A. Ben-Shem, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2004**, *5*, 971–982.
- [4] M. A. F. Allen, J. Bard, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141–145.
- [5] D. Gust, T. A. Moore, *Science* **1989**, *244*, 35–41.
- [6] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40–48.
- [7] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- [8] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature* **1979**, *277*, 637–638.
- [9] J. H. Alstrum-Acevedo, M. K. Brenneman, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6802–6827.
- [10] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1890–1898.
- [11] D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 767–776.
- [12] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76–80.
- [13] H. Tada, T. Mitsui, T. Kiyonaga, T. Akita, K. Tanaka, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 782–786.
- [14] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9987–10043.
- [15] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 782–796.
- [16] W. Tu, Y. Zhou, Z. Zou, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4607–4626.
- [17] T. Wang, Z. Luo, C. Li, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7469–7484.

- [18] P. Zhang, J. Zhang, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4395–4422.
- [19] M. Z. Rahman, C. W. Kwong, K. Davey, S. Z. Qiao, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 709–728.
- [20] J. Ran, T. Y. Ma, G. Gao, X.-W. Du, S. Z. Qiao, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3708–3717.
- [21] J. Ran, J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7787–7812.
- [22] A. J. Cowan, J. R. Durrant, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2281–2293.
- [23] S. Cao, J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2150–2176.
- [24] Y.-P. Yuan, L.-W. Ruan, J. Barber, S. C. J. Loo, C. Xue, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3934–3951.
- [25] K. Kalyanasundaram, M. Graetzel, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2010**, *21*, 298–310.
- [26] A. Magnuson, M. Anderlund, O. Johansson, P. Lindblad, R. Lomoth, T. Polivka, S. Ott, K. Stensjö, S. Styring, V. Sundstrom, L. Hammarstrom, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1899–1909.
- [27] R. K. Yadav, J.-O. Baeg, G. H. Oh, N.-J. Park, K.-J. Kong, J. Kim, D. W. Hwang, S. K. Biswas, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11455–11461.
- [28] E. Baranoff, J. P. Collin, L. Flamigni, J. P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 147–155.
- [29] J. J. Concepcion, J. W. Jurss, M. K. Brennaman, P. G. Hoertz, A. O. T. Patrocino, N. Y. M. Iha, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1954–1965.
- [30] J. J. Concepcion, J. W. Jurss, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16462–16463.
- [31] S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsburd, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science* **2009**, *324*, 74–77.
- [32] M. R. Wasielewski, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1910–1921.
- [33] D. L. Ashford, M. K. Gish, A. K. Vannucci, M. K. Brennaman, J. L. Templeton, J. M. Papanikolas, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 13006–13049.
- [34] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* **2004**, *303*, 1831–1838.
- [35] Q. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Science* **2010**, *328*, 342–345.
- [36] A. Sartorel, M. Bonchio, S. Campagna, F. Scandola, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2262–2280.
- [37] A. Singh, L. Spiccia, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2607–2622.
- [38] S. Berardi, S. Drouet, L. Francas, C. Gimbert-Surinach, M. Guttentag, C. Richmond, T. Stoll, A. Llobet, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7501–7519.
- [39] L. Duan, L. Wang, F. Li, F. Li, L. Sun, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2084–2096.
- [40] M. D. Karkas, O. Verho, E. V. Johnston, B. Akermark, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11863–12001.
- [41] A. M. Appel, J. E. Bercaw, A. B. Bocarsly, H. Dobbek, D. L. DuBois, M. Dupuis, J. G. Ferry, E. Fujita, R. Hille, P. J. A. Kenis, C. A. Kerfeld, R. H. Morris, C. H. F. Peden, A. R. Portis, S. W. Ragsdale, T. B. Rauchfuss, J. N. H. Reek, L. C. Seefeldt, R. K. Thauer, G. L. Waldrop, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6621–6658.
- [42] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kuehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510–8537; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8662–8690.
- [43] E. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185*–*186*, 373–384.
- [44] D. S. Laitar, P. Muller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17196–17197.
- [45] A. J. Morris, G. J. Meyer, E. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1983–1994.
- [46] H. Takeda, O. Ishitani, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 346–354.
- [47] C. D. Windle, R. N. Perutz, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2562–2570.
- [48] L. Duan, F. Bozoglian, S. Mandal, B. Stewart, T. Privalov, A. Llobet, L. Sun, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 418–423.
- [49] K. Meyer, M. Ranocchiai, J. A. van Bokhoven, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1923–1937.
- [50] S. Wang, X. Wang, *Small* **2015**, *11*, 3097–3112.
- [51] T. Zhang, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5982–5993.
- [52] N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 789–800.
- [53] S. Sato, T. Arai, T. Morikawa, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5105–5113.
- [54] T. Arai, S. Sato, K. Uemura, T. Morikawa, T. Kajino, T. Motohiro, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6944–6946.
- [55] T. Arai, S. Tajima, S. Sato, K. Uemura, T. Morikawa, T. Kajino, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12664–12666.
- [56] S. Sato, T. Morikawa, S. Saeki, T. Kajino, T. Motohiro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5101–5105; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5227–5231.
- [57] a) T. M. Suzuki, H. Tanaka, T. Morikawa, M. Iwaki, S. Sato, S. Saeki, M. Inoue, T. Kajino, T. Motohiro, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8673–8675; b) H. Takeda, M. Ohashi, Y. Goto, T. Ohsuna, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9130–9136.
- [58] T. Arai, S. Sato, T. Kajino, T. Morikawa, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1274–1282.
- [59] S. Sato, T. Arai, T. Morikawa, K. Uemura, T. M. Suzuki, H. Tanaka, T. Kajino, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15240–15243.
- [60] Y. Yamazaki, H. Takeda, O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. C* **2015**, *25*, 106–137.
- [61] C. W. Hoganson, G. T. Babcock, *Science* **1997**, *277*, 1953–1956.
- [62] P. Jordan, P. Fromme, H. T. Witt, O. Klukas, W. Saenger, N. Krauss, *Nature* **2001**, *411*, 909–917.
- [63] G. Kurisu, H. M. Zhang, J. L. Smith, W. A. Cramer, *Science* **2003**, *302*, 1009–1014.
- [64] M. Suga, F. Akita, K. Hirata, G. Ueno, H. Murakami, Y. Nakajima, T. Shimizu, K. Yamashita, M. Yamamoto, H. Ago, J.-R. Shen, *Nature* **2015**, *517*, 99–103.
- [65] Z. F. Liu, H. C. Yan, K. B. Wang, T. Y. Kuang, J. P. Zhang, L. L. Gui, X. M. An, W. R. Chang, *Nature* **2004**, *428*, 287–292.
- [66] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature* **2005**, *438*, 1040–1044.
- [67] A. Zouni, H. T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauss, W. Saenger, P. Orth, *Nature* **2001**, *409*, 739–743.
- [68] J. Barber, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1700–1710.
- [69] J. Yano, J. Kern, K. Sauer, M. J. Latimer, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, J. Messinger, A. Zouni, V. K. Yachandra, *Science* **2006**, *314*, 821–825.
- [70] J. Kern, R. Alonso-Mori, R. Tran, J. Hattne, R. J. Gildea, N. Echols, C. Gloeckner, J. Hellmich, H. Laksmono, R. G. Sierra, B. Lassalle-Kaiser, S. Koroidov, A. Lampe, G. Han, S. Gul, D. DiFiore, D. Milathianaki, A. R. Fry, A. Miahnahri, D. W. Schafer, M. Messerschmidt, M. M. Seibert, J. E. Koglin, D. Sokaras, T.-C. Weng, J. Sellberg, M. J. Latimer, R. W. Gross-Kunstleve, P. H. Zwart, W. E. White, P. Glatzel, P. D. Adams, M. J. Bogan, G. J. Williams, S. Boutet, J. Messinger, A. Zouni, N. K. Sauter, V. K. Yachandra, U. Bergmann, J. Yano, *Science* **2013**, *340*, 491–495.
- [71] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **2011**, *473*, 55–65.
- [72] B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochem. Photobiol.* **1970**, *11*, 457–475.
- [73] G. Renger, T. Renger, *Photosynth. Res.* **2008**, *98*, 53–80.
- [74] M. Haumann, P. Liebisch, C. Muller, M. Barra, M. Grabolle, H. Dau, *Science* **2005**, *310*, 1019–1021.
- [75] S. Romain, L. Vigara, A. Llobet, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1944–1953.
- [76] J. J. Concepcion, M.-K. Tsai, J. T. Muckerman, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1545–1557.

- [77] X. Lin, X. Hu, J. J. Concepcion, Z. Chen, S. Liu, T. J. Meyer, W. Yang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 15669–15672.
- [78] X. Sala, I. Romero, M. Rodriguez, L. Escriche, A. Llobet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2842–2852; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2882–2893.
- [79] S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4029–4030.
- [80] J. A. Gilbert, D. S. Eggleston, W. R. Murphy, D. A. Geselowitz, S. W. Gersten, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3855–3864.
- [81] C. Sens, I. Romero, M. Rodríguez, A. Llobet, T. Parella, J. Benet-Buchholz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7798–7799.
- [82] R. Zong, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12802–12803.
- [83] T. Wada, K. Tsuge, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1479–1482; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1539–1542.
- [84] K. Tanaka, H. Isobe, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 15600–15605.
- [85] A. Kimoto, K. Yamauchi, M. Yoshida, S. Masaoka, K. Sakai, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 239–241.
- [86] Y. Tamaki, A. K. Vannucci, C. J. Dares, R. A. Binstead, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6854–6857.
- [87] I. López, M. Z. Ertem, S. Maji, J. Benet-Buchholz, A. Keidel, U. Kuhlmann, P. Hildebrandt, C. J. Cramer, V. S. Batista, A. Llobet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 205–209; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 209–213.
- [88] F. Li, Y. Jiang, B. Zhang, F. Huang, Y. Gao, L. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2417–2420; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2467–2470.
- [89] N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 210–217.
- [90] J. F. Hull, D. Balcells, J. D. Blakemore, C. D. Incarvito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8730–8731.
- [91] J. D. Blakemore, N. D. Schley, D. Balcells, J. F. Hull, G. W. Olack, C. D. Incarvito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16017–16029.
- [92] U. Hintermair, S. M. Hashmi, M. Elimelech, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9785–9795.
- [93] D. Hong, M. Murakami, Y. Yamada, S. Fukuzumi, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5708–5716.
- [94] A. Savini, P. Belanzoni, G. Bellachioma, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, A. Macchioni, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3360–3374.
- [95] J. Limburg, J. S. Vretos, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Science* **1999**, *283*, 1524–1527.
- [96] Y. Gao, T. Åkermark, J. Liu, L. Sun, B. Åkermark, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8726–8727.
- [97] S. Tanaka, M. Annaka, K. Sakai, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1653–1655.
- [98] W. C. Ellis, N. D. McDaniel, S. Bernhard, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10990–10991.
- [99] J. L. Fillol, Z. Codolà, I. Garcia-Bosch, L. Gómez, J. J. Pla, M. Costas, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 807–813.
- [100] D. J. Wasylenko, C. Ganeshamoorthy, J. Borau-Garcia, C. P. Berlinguette, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4249–4251.
- [101] Y. Sun, J. P. Bigi, N. A. Piro, M. L. Tang, J. R. Long, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9212–9215.
- [102] C.-F. Leung, S.-M. Ng, C.-C. Ko, W.-L. Man, J. Wu, L. Chen, T.-C. Lau, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7903–7907.
- [103] D. Wang, G. Ghirlanda, J. P. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10198–10201.
- [104] Y. Han, Y. Wu, W. Lai, R. Cao, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5604–5613.
- [105] S. M. Barnett, K. I. Goldberg, J. M. Mayer, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 498–502.
- [106] M. D. Kärkäs, E. V. Johnston, O. Verho, B. Åkermark, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 100–111.
- [107] X. Liu, F. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1115–1136.
- [108] L. Hammarstrom, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2003**, *7*, 666–673.
- [109] L. C. Sun, L. Hammarstrom, B. Åkermark, S. Styring, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 36–49.
- [110] X. J. Wu, F. Li, B. B. Zhang, L. C. Sun, *J. Photochem. Photobiol. C* **2015**, *25*, 71–89.
- [111] L. Canali, D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 85–93.
- [112] M. Heitbaum, F. Glorius, I. Escher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4732–4762; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4850–4881.
- [113] J. W. J. Knapen, A. W. Vandermade, J. C. Dewilde, P. Vanleeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. Vankoten, *Nature* **1994**, *372*, 659–663.
- [114] N. E. Leadbeater, M. Marco, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3217–3273.
- [115] Q. Yang, D. Han, H. Yang, C. Li, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1214–1229.
- [116] A. Corma, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1391–1412.
- [117] C. Li, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2004**, *46*, 419–492.
- [118] J. Mola, E. Mas-Marza, X. Sala, I. Romero, M. Rodriguez, C. Vinas, T. Parella, A. Llobet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5830–5832; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5914–5916.
- [119] L. Francàs, X. Sala, J. Benet-Buchholz, L. Escriche, A. Llobet, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 321–329.
- [120] A. Savini, A. Bucci, M. Nocchetti, R. Vivani, H. Idriss, A. Macchioni, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 264–271.
- [121] M. Yagi, K. Nagoshi, M. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5143–5146.
- [122] M. Yagi, K. Narita, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8084–8085.
- [123] E. M. W. Rumberger, H. S. Ahn, A. T. Bell, T. D. Tilley, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12238–12247.
- [124] C. G. Silva, A. Corma, H. Garcia, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3141–3156.
- [125] C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13445–13454.
- [126] J.-L. Wang, C. Wang, W. Lin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2630–2640.
- [127] M. A. Nasalevich, M. G. Goesten, T. J. Savenije, F. Kapteijn, J. Gascon, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10575–10577.
- [128] C. Wang, J.-L. Wang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19895–19908.
- [129] a) X. Liu, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Ohsuna, S. Inagaki, *APL Mater.* **2014**, *2*, 113308; b) X. Liu, Y. Maegawa, Y. Goto, K. Hara, S. Inagaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7943–7947; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8075–8079.
- [130] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- [131] Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821–2860.
- [132] M. Eddaoudi, D. F. Sava, J. F. Eubank, K. Adil, V. Guillerm, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 228–249.
- [133] B. Nepal, S. Das, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7224–7227; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7365–7368.
- [134] R. E. Hansen, S. Das, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 317–322.
- [135] L. Duan, A. Fischer, Y. Xu, L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10397–10399.
- [136] B. Li, F. Li, S. Bai, Z. Wang, L. Sun, Q. Yang, C. Li, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8229–8233.
- [137] V. Kunz, V. Stepanenko, F. Wuerthner, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 290–293.
- [138] M. Hara, C. C. Waraksa, J. T. Lean, B. A. Lewis, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5275–5280.
- [139] M. Hara, J. T. Lean, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4668–4675.
- [140] M. Hara, T. E. Mallouk, *Chem. Commun.* **2000**, 1903–1904.
- [141] L. Duan, Y. Xu, M. Gorlov, L. Tong, S. Andersson, L. Sun, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4659–4668.
- [142] L. Duan, Y. Xu, P. Zhang, M. Wang, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 209–215.
- [143] Y. Xu, L. Duan, L. Tong, B. Åkermark, L. Sun, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6506–6508.

- [144] Y. Xu, A. Fischer, L. Duan, L. Tong, E. Gabrielsson, B. Akermark, L. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8934–8937; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9118–9121.
- [145] L. Duan, Y. Xu, L. Tong, L. Sun, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 238–244.
- [146] L. Wang, L. Duan, L. Tong, L. Sun, *J. Catal.* **2013**, *306*, 129–132.
- [147] M. Hirahara, H. Yamazaki, S. Yamada, K. Matsubara, K. Saito, T. Yui, M. Yagi, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1776–1781.
- [148] T. Zidki, L. Zhang, V. Shafirovich, S. V. Lymar, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14275–14278.
- [149] H. S. Ahn, J. Yano, T. D. Tilley, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3080–3087.
- [150] Z. Huang, Z. Luo, Y. V. Geletii, J. W. Vickers, Q. Yin, D. Wu, Y. Hou, Y. Ding, J. Song, D. G. Musaev, C. L. Hill, T. Lian, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2068–2071.
- [151] H. Lv, Y. V. Geletii, C. Zhao, J. W. Vickers, G. Zhu, Z. Luo, J. Song, T. Lian, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7572–7589.
- [152] Y.-F. Song, R. Tsunashima, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7384–7402.
- [153] S. M. Lauinger, J. M. Sumliner, Q. Yin, Z. Xu, G. Liang, E. N. Glass, T. Lian, C. L. Hill, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5886–5891.
- [154] J. D. Blakemore, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12974–13005.
- [155] H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724–761.
- [156] K.-C. Cheung, W.-L. Wong, D.-L. Ma, T.-S. Lai, K.-Y. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2367–2385.
- [157] K. S. Joya, J. L. Valles-Pardo, Y. F. Joya, T. Eisenmayer, B. Thomas, F. Buda, H. J. M. de Groot, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 35–47.
- [158] F. Liu, T. Cardolaccia, B. J. Hornstein, J. R. Schoonover, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2446–2447.
- [159] Z. Chen, J. J. Concepcion, J. W. Jurss, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15580–15581.
- [160] F. Li, B. Zhang, X. Li, Y. Jiang, L. Chen, Y. Li, L. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12276–12279; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12484–12487.
- [161] K. E. deKrafft, C. Wang, Z. Xie, X. Su, B. J. Hinds, W. Lin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 608–613.
- [162] K. S. Joya, N. K. Subbaiyan, F. D’Souza, H. J. M. de Groot, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9601–9605; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9739–9743.
- [163] R. Matheu, L. Francàs, P. Chernev, M. Z. Ertem, V. Batista, M. Haumann, X. Sala, A. Llobet, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3422–3429.
- [164] S. W. Sheehan, J. M. Thomsen, U. Hintermaier, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, C. A. Schmuttenmaer, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6469–6477.
- [165] J. J. Concepcion, J. W. Jurss, P. G. Hoertz, T. J. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9473–9476; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9637–9640.
- [166] D. L. Ashford, A. M. Lapedes, A. K. Vannucci, K. Hanson, D. A. Torelli, D. P. Harrison, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6578–6581.
- [167] A. K. Vannucci, L. Alibabaei, M. D. Losego, J. J. Concepcion, B. Kalanyan, G. N. Parsons, T. J. Meyer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 20918–20922.
- [168] 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.
- [169] W. J. Youngblood, S.-H. A. Lee, K. Maeda, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1966–1973.
- [170] K. J. Young, L. A. Martini, R. L. Milot, R. C. Snoeberger III, V. S. Batista, C. A. Schmuttenmaer, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2503–2520.
- [171] J. R. Swierk, T. E. Mallouk, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2357–2387.
- [172] Z. Yu, F. Li, L. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 760–775.
- [173] K. J. Young, Y. Gao, G. W. Brudvig, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 1219–1226.
- [174] R. Brimblecombe, A. Koo, G. C. Dismukes, G. F. Swiegers, L. Spiccia, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2892–2894.
- [175] L. Li, L. Duan, Y. Xu, M. Gorlov, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7307–7309.
- [176] G. F. Moore, J. D. Blakemore, R. L. Milot, J. F. Hull, H.-e. Song, L. Cai, C. A. Schmuttenmaer, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2389–2392.
- [177] X. Xiang, J. Fielden, W. Rodriguez-Cordoba, Z. Huang, N. Zhang, Z. Luo, D. G. Musaev, T. Lian, C. L. Hill, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 918–926.
- [178] Y. Gao, X. Ding, J. Liu, L. Wang, Z. Lu, L. Li, L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4219–4222.
- [179] B. M. Klepser, B. M. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1694–1697.
- [180] D. L. Ashford, B. D. Sherman, R. A. Binstead, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4778–4781; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4860–4863.
- [181] J. L. White, M. F. Baruch, J. E. Pander III, Y. Hu, I. C. Fortmeyer, J. E. Park, T. Zhang, K. Liao, J. Gu, Y. Yan, T. W. Shaw, E. Abelev, A. B. Bocarsly, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12888–12935.
- [182] Z.-F. Huang, J. Song, L. Pan, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5309–5327.
- [183] M. Marszewski, S. Cao, J. Yu, M. Jaroniec, *Mater. Horiz.* **2015**, *2*, 261–278.
- [184] S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 35–59.
- [185] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J. K. Stolarczyk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7372–7408; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7516–7557.
- [186] S. Wang, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2308–2320; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 2352–2364.
- [187] E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, J. M. Smieja, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 89–99.
- [188] B. Gholamkhass, H. Mametsuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue, O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2326–2336.
- [189] C. Bruckmeier, M. W. Lehenmeier, R. Reithmeier, B. Rieger, J. Herranz, C. Kavakli, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5026–5037.
- [190] H. Takeda, H. Koizumi, K. Okamoto, O. Ishitani, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1491–1493.
- [191] B. Durham, J. V. Caspar, J. K. Nagle, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4803–4810.
- [192] A. C. Bhasikuttan, M. Suzuki, S. Nakashima, T. Okada, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8398–8405.
- [193] A. Ito, T. J. Meyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13731–13745.
- [194] K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1431–1432.
- [195] A. Kapturkiewicz, G. Angulo, *Dalton Trans.* **2003**, 3907–3913.
- [196] V. S. Thoi, N. Kornienko, C. G. Margarit, P. Yang, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14413–14424.
- [197] H. Hori, F. P. A. Johnson, K. Koike, O. Ishitani, T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *96*, 171–174.
- [198] H. Tsubaki, S. Tohyama, K. Koike, H. Saitoh, O. Ishitani, *Dalton Trans.* **2005**, 385–395.
- [199] H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2023–2031.
- [200] J. Schneider, K. Q. Vuong, J. A. Calladine, X.-Z. Sun, A. C. Whitwood, M. W. George, R. N. Perutz, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11877–11889.
- [201] C. Matlachowski, B. Braun, S. Tschierlei, M. Schwalbe, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10351–10360.
- [202] Y. Kou, S. Nakatani, G. Sunagawa, Y. Tachikawa, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, D. A. Tryk, Y. Nabetani, H. Tachikawa, H. Inoue, *J. Catal.* **2014**, *310*, 57–66.

- [203] T. Ogata, Y. Yamamoto, Y. Wada, K. Murakoshi, M. Kusaba, N. Nakashima, A. Ishida, S. Takamuku, S. Yanagida, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11916–11922.
- [204] D.-I. Won, J.-S. Lee, J.-M. Ji, W.-J. Jung, H.-J. Son, C. Pac, S. O. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13679–13690.
- [205] Y.-X. Pan, H.-P. Cong, Y.-L. Men, S. Xin, Z.-Q. Sun, C.-J. Liu, S.-H. Yu, *ACS Nano* **2015**, *9*, 11258–11265.
- [206] T. Hirose, Y. Maeno, Y. Himeda, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *193*, 27–32.
- [207] V. Artero, M. Fontecave, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2338–2356.
- [208] K. Sekizawa, K. Maeda, K. Domen, K. Koike, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4596–4599.
- [209] F. Wen, C. Li, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2355–2364.
- [210] G. F. Manbeck, E. Fujita, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2015**, *19*, 45–64.
- [211] H. Takeda, O. Ishitani, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2009**, *67*, 486–493.
- [212] Y. Izumi, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 171–186.
- [213] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 536–538.
- [214] S. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, O. Ishitani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 988–992; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1022–1026.
- [215] E. Kimura, X. Bu, M. Shionoya, S. Wada, S. Maruyama, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4542–4546.
- [216] Y. Tamaki, K. Koike, T. Morimoto, Y. Yamazaki, O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11902–11909.
- [217] L. Chen, Z. Guo, X.-G. Wei, C. Gallenkamp, J. Bonin, E. Anxolabéhère-Mallart, K.-C. Lau, T.-C. Lau, M. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10918–10921.
- [218] T. Dhanasekaran, J. Grodkowski, P. Neta, P. Hambright, E. Fujita, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7742–7748.
- [219] J. Bonin, M. Robert, M. Routier, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16768–16771.
- [220] N. Ahmed, Y. Shibata, T. Taniguchi, Y. Izumi, *J. Catal.* **2011**, *279*, 123–135.
- [221] C. D. Windle, M. V. Campian, A.-K. Duhme-Klair, E. A. Gibson, R. N. Perutz, J. Schneider, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8189–8191.
- [222] R. Ziessl, J. Hawecker, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1065–1084.
- [223] J. L. Grant, K. Goswami, L. O. Spreer, J. W. Ottos, M. Calvin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2105–2109.
- [224] C. Liu, K. D. Dubois, M. E. Louis, A. S. Vorushilov, G. Li, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 655–662.
- [225] Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3364–3367; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3420–3423.
- [226] D. Sun, Y. Fu, W. Liu, L. Ye, D. Wang, L. Yang, X. Fu, Z. Li, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14279–14285.
- [227] D. Wang, R. Huang, W. Liu, D. Sun, Z. Li, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 4254–4260.
- [228] S. Wang, W. Yao, J. Lin, Z. Ding, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1034–1038; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1052–1056.
- [229] D. Sun, Y. Gao, J. Fu, X. Zeng, Z. Chen, Z. Li, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2645–2648.
- [230] C.-C. Wang, Y.-Q. Zhang, J. Li, P. Wang, *J. Mol. Struct.* **2015**, *1083*, 127–136.
- [231] S. Wang, X. Wang, *Appl. Catal. B* **2015**, *162*, 494–500.
- [232] H. Fei, M. D. Sampson, Y. Lee, C. P. Kubiak, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6821–6828.
- [233] S. Zhang, L. Li, S. Zhao, Z. Sun, J. Luo, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8375–8379.
- [234] S. Zhang, L. Li, S. Zhao, Z. Sun, M. Hong, J. Luo, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 15764–15768.
- [235] H.-Q. Xu, J. Hu, D. Wang, Z. Li, Q. Zhang, Y. Luo, S.-H. Yu, H.-L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13440–13443.
- [236] B. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. Perovic, G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 305–312.
- [237] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froeba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216–3251; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290–3328.
- [238] S. Fujita, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 891–908.
- [239] Q. Yang, J. Liu, L. Zhang, C. Li, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1945–1955.
- [240] P. Van der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F. J. Romero-Salguero, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3913–3955.
- [241] X. Liu, P. Wang, L. Zhang, J. Yang, C. Li, Q. Yang, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12727–12735.
- [242] X. Liu, X. Li, Z. Guan, J. Liu, J. Zhao, Y. Yang, Q. Yang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8073–8075.
- [243] M. W. A. MacLean, T. K. Wood, G. Wu, R. P. Lemieux, C. M. Cradden, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5852–5859.
- [244] S. Inagaki, O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, M. Ikai, K.-i. Yamanaka, T. Tani, T. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4042–4046; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4102–4106.
- [245] H. Takeda, M. Ohashi, T. Tani, O. Ishitani, S. Inagaki, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4554–4559.
- [246] Y. Ueda, H. Takeda, T. Yui, K. Koike, Y. Goto, S. Inagaki, O. Ishitani, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 439–442.
- [247] R. Kuriki, K. Sekizawa, O. Ishitani, K. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2406–2409; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2436–2439.
- [248] C. D. Windle, E. Pastor, A. Reynal, A. C. Whitwood, Y. Vaynzof, J. R. Durrant, R. N. Perutz, E. Reisner, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3746–3754.
- [249] T. Jin, C. Liu, G. Li, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6221–6224.
- [250] E.-G. Ha, J.-A. Chang, S.-M. Byun, C. Pac, D.-M. Jang, J. Park, S. O. Kang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4462–4464.
- [251] F. Yoshitomi, K. Sekizawa, K. Maeda, O. Ishitani, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 13092–13097.
- [252] T. J. LaTempa, S. Rani, N. Bao, C. A. Grimes, *Nanoscale* **2012**, *4*, 2245–2250.
- [253] Y.-P. Peng, Y.-T. Yeh, S. I. Shah, C. P. Huang, *Appl. Catal. B* **2012**, *123*, 414–423.
- [254] X. Huang, T. Cao, M. Liu, G. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26432–26440.
- [255] P. Li, H. Wang, J. Xu, H. Jing, J. Zhang, H. Han, F. Lu, *Nanoscale* **2013**, *5*, 11748–11754.
- [256] J. Cheng, M. Zhang, G. Wu, X. Wang, J. Zhou, K. Cen, *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 7076–7084.
- [257] J. Cheng, M. Zhang, J. Liu, J. Zhou, K. Cen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 12947–12957.
- [258] E. E. Barton, D. M. Rampulla, A. B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6342–6344.
- [259] E. B. Cole, P. S. Lakkaraju, D. M. Rampulla, A. J. Morris, E. Abelev, A. B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11539–11551.
- [260] B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, C. P. Kubiak, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 541–569.
- [261] Z. Luo, C. Li, D. Zhang, T. Wang, J. Gong, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9013–9015.
- [262] X. Chang, T. Wang, P. Zhang, J. Zhang, A. Li, J. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8356–8359.
- [263] P. Zhang, T. Wang, J. Zhang, X. Chang, J. Gong, *Nanoscale* **2015**, *7*, 13153–13158.
- [264] T. Wang, R. Lv, P. Zhang, C. Li, J. Gong, *Nanoscale* **2015**, *7*, 77–81.
- [265] J. Zhang, P. Zhang, T. Wang, J. Gong, *Nano Energy* **2015**, *11*, 189–195.
- [266] R. Lv, T. Wang, F. Su, P. Zhang, C. Li, J. Gong, *Nano Energy* **2014**, *7*, 143–150.

- [267] F. Su, T. Wang, R. Lv, J. Zhang, P. Zhang, J. Lu, J. Gong, *Nanoscale* **2013**, *5*, 9001–9009.
- [268] A. Bachmeier, S. Hall, S. W. Ragsdale, F. A. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13518–13521.
- [269] G. Neri, J. J. Walsh, C. Wilson, A. Reynal, J. Y. C. Lim, X. Li, A. J. P. White, N. J. Long, J. R. Durrant, A. J. Cowan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 1562–1566.
- [270] M. Schreier, P. Gao, M. T. Mayer, J. Luo, T. Moehl, M. K. Nazeeruddin, S. D. Tilley, M. Graetzel, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 855–861.
- [271] E. Torralba-Penalver, Y. Luo, J.-D. Compain, S. Chardon-Noblat, B. Fabre, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6138–6147.
- [272] Y. Sun, T. Masuda, K. Uosaki, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 328–330.
- [273] G. Sahara, R. Abe, M. Higashi, T. Morikawa, K. Maeda, Y. Ueda, O. Ishitani, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10722–10725.
- [274] M. Schreier, J. Luo, P. Gao, T. Moehl, M. T. Mayer, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1938–1946.
- [275] Q. Zhai, S. Xie, W. Fan, Q. Zhang, Y. Wang, W. Deng, Y. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5776–5779; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5888–5891.
- [276] S. Yan, J. Wang, H. Gao, N. Wang, H. Yu, Z. Li, Y. Zhou, Z. Zou, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1839–1845.
- [277] K. Teramura, S. Iguchi, Y. Mizuno, T. Shishido, T. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8008–8011; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8132–8135.
- [278] J. P. Collin, J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 135–141.
- [279] K. Nagoshi, S. Yamashita, M. Yagi, M. Kaneko, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *144*, 71–76.
- [280] F. Bozoglian, S. Romain, M. Z. Ertem, T. K. Todorova, C. Sens, J. Mola, M. Rodríguez, I. Romero, J. Benet-Buchholz, X. Fontrodona, C. J. Cramer, L. Gagliardi, A. Llobet, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15176–15187.
- [281] H.-W. Tseng, R. Zong, J. T. Muckerman, R. Thummel, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11763–11773.
- [282] A. Savini, G. Bellachioma, S. Bolaño, L. Rocchigiani, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, A. Macchioni, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1415–1419.
- [283] J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 157–173.
- [284] S. Matsuoka, K. Yamamoto, C. Pac, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **1991**, 2099–2100.
- [285] G. Li, E. M. Sproviero, R. C. Snoeberger III, N. Iguchi, J. D. Blakemore, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, V. S. Batista, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 230–238.
- [286] J. Del-Pilar, B. Wang, P. K. Dutta, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *217*, 125–132.
- [287] L. Wang, K. Fan, Q. Daniel, L. Duan, F. Li, B. Philippe, H. Rensmo, H. Chen, J. Sun, L. Sun, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7883–7886.
- [288] X. Ding, Y. Gao, L. Zhang, Z. Yu, J. Liu, L. Sun, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2347–2350.
- [289] Y.-N. Gong, T. Ouyang, C.-T. He, T.-B. Lu, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1070–1075.
- [290] M. Yamamoto, L. Wang, F. Li, T. Fukushima, K. Tanaka, L. Sun, H. Imahori, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1430–1439.
- [291] K. D. Dubois, H. He, C. Liu, A. S. Vorushilov, G. Li, *J. Mol. Catal. A* **2012**, *363*, 208–213.
- [292] H. He, C. Liu, M. E. Louis, G. Li, *J. Mol. Catal. A* **2014**, *395*, 145–150.

Eingegangen am 13. Januar 2016

Online veröffentlicht am 14. Oktober 2016

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen