

Gion Calzaferri, Lars Forss
und Werner Spahni

Photochemische Umwandlung und Speicherung der Sonnenenergie

Die photochemischen Primärprozesse in den Pflanzen führen zur Speicherung von Sonnenenergie in Form von Stärke, Fetten, Ölen, Proteinen und Holz. Sie bilden die Grundlage des Lebens auf der Erde. Es ist sinnvoll, eine photochemische Umwandlung und Speicherung der Sonnenenergie in künstlichen Prozessen anzustreben. Dazu bietet sich eine ganze Reihe von Möglichkeiten an, von denen die wichtigsten die Zerlegung von Wasser, die Reduktion von Kohlendioxid und die Stickstoff-Fixierung sind.

Unsere heile Energiewelt wurde 1973 durch einen Erdöl-Preisschock massiv gestört. 1979 weckte der Vorfall in Harrisburg Zweifel an der Sicherheit von Kernkraftwerken. Die Katastrophe in Tschernobyl hat zu noch größerer Verunsicherung geführt. Über zukünftige Kernfusionsanlagen weiß man wenig, da es noch keine Prototypen gibt, die ihre Funktionsweise demonstrieren. Dem Raubbau an unseren Erdöl-, Kohle- und Erdgasvorräten sind auch wegen ökologischer Bedenken Grenzen gesetzt. So bleiben nur zwei große Energiequellen von globaler Bedeutung:

- Die eine besteht darin, die vorhandenen Energievorräte viel wirtschaftlicher als bisher zu nutzen und unsinnige Verschwendung durch gesetzliche Maßnahmen einzudämmen. Man nennt diese Quelle Sparpotential, obwohl sie mit Sparanstrengungen von Einzelpersonen wenig zu tun hat. Um das Sparpotential auszuschöpfen, benötigen wir energiepolitische Entscheidungen, die nur sinnvolle und technologisch ausgereifte Energieverbraucher zulassen.

- Die andere Energiequelle ist die Sonne [1].

Weitere Quellen, wie Erdwärme und Gezeitenenergie, können lokal sehr wichtig sein, sind global jedoch unbedeutend.

Nach einer langen Phase der Ablehnung, die vor allem mit der geringen Leistungsdichte und den (noch) sehr niedrigen Energiepreisen

der verfügbaren Energieträger anderer Art begründet wurde, beginnt sich die Einsicht durchzusetzen, daß eine vermehrte Nutzung von Sonnenenergie zu sinnvollen Technologien führen kann. Es läßt sich abschätzen, daß auch bei einer Erdbevölkerung von 10 Milliarden Menschen die Sonnenenergie allein zur Versorgung einer weltweit hochtechnisierten Gesellschaft ausreicht. Voraussetzungen für eine vermehrte Nutzung in großem Maßstab sind allerdings je nach Klima technisch hoch bis sehr hoch entwickelte Systeme, sowohl für die Umwandlung als auch für die Speicherung der Energie. Diese Abschätzungen beruhen auf folgenden Überlegungen: Die Produktion von chemischer Energie bei der natürlichen Photosynthese der Pflanzen liegt in der Größenordnung von $4 \cdot 10^{13}$ Watt oder 0,023 Prozent des solaren Energieflusses auf die Erde, der mit etwa $1,7 \cdot 10^{17}$ Watt anzusetzen ist [2]. Das heißt, daß im natürlichen Photosyntheseprozess etwa dreibis viermal mehr Energie gespeichert wird, als die Menschheit derzeit verbraucht (ca. 10^{13} Watt). Diese Energie kann allerdings zum Teil nur schwer oder nur mit schlechtem Wirkungsgrad geerntet werden. Wenn man 10 Milliarden Menschen mit Hilfe eines photochemischen Speicherprozesses mit der komfortablen Leistung von 4 kW pro Kopf beliefern will, wird in der Zone zwischen dem nördlichen und südlichen 30. Breitengrad eine Fläche benötigt, die bei einem 10-proz. **Speicherwirkungsgrad*** 18 Prozent der Sahara beträgt und bei einem 20-proz. Wirkungsgrad 9 Prozent. Bei dieser bildhaften Abschätzung ist zu bedenken, daß nur etwa 12 Prozent der Landfläche der Erde für konventionelle landwirtschaftliche Nutzung gut bis sehr gut geeignet sind und daß auch photochemische Speicherprozesse denkbar sind, die man mit Vorteil auf eine Wasserfläche verlegen könnte. Demzufolge wäre ein photochemischer Speicherprozess mit 10- bis 20-proz. Wirkungsgrad in der Lage, unser

Energieproblem für immer zu lösen, vorausgesetzt, daß die Erdbevölkerung die Zehnmilliardengrenze nicht wesentlich überschreitet.

Die Sonnenenergie manifestiert sich auf der Erdoberfläche in verschiedener Form: direkt als Strahlungsenergie, indirekt als fließendes Wasser, Wind, Wellen, Strömungen in den Ozeanen und Wärme in verschiedenen Formen. Der dominierende Anteil ist die Strahlungsenergie, deren photochemische Nutzungsmöglichkeit Gegenstand dieses Artikels ist.

Die übliche Klassifizierung von nützlicher Energie ist: thermische Energie, elektrische Energie, chemische Energie. Es gibt direkte Konversionswege von Sonnenstrahlung in jede dieser Energieformen: Wärmeenergie über Wärmekollektoren, elektrische Energie über photovoltaische Zellen (Festkörperzellen oder **photoelektrochemische Zellen**) und chemische Energie über abiotische Photochemie oder über die Photosynthese von Pflanzen.

In Abbildung 1 ist die Verknüpfung zwischen den verschiedenen Energieträgern dargestellt [3]. So ist es z. B. möglich, zuerst elektrische Energie mit Hilfe photoelektrischer Elemente zu erzeugen, die elektrische Energie über Elektrolyse in chemische Energie umzuwandeln und diese in einem Verbrennungsprozess als Wärme zu nutzen oder direkt in einer photochemischen Reaktion chemische Energie zu erzeugen und diese in einer Brennstoffzelle in elektrische Energie umzuwandeln. Welche Nutzungsart die jeweils beste ist, hängt ab vom Stand der Technik, vom Zweck, dem die Energie dienen soll, vom Standort der Energieanlage und von ökologischen Randbedingungen. Die Erzeugung von hochwertigen Chemikalien oder der Abbau von Schadstoffen ist eine weitere Möglichkeit der Photochemie mit Sonnenlicht. Der Energiegewinn besteht dabei in erster Linie im Einsparen von Fremdenergie. Ein interessanter Versuch, Schadstoffe oder Abfallprodukte

*Halbfett gedruckte Begriffe sind im Kasten auf Seite 162/3 erläutert.

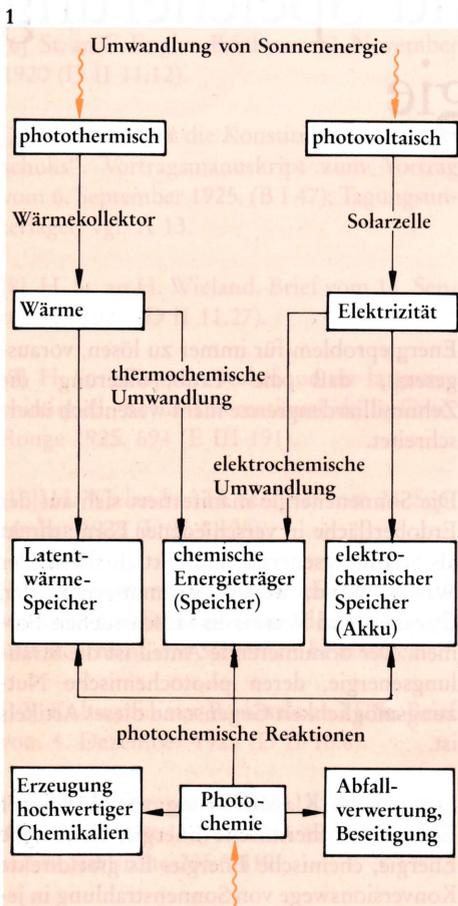


Abb. 1. Verknüpfung zwischen den verschiedenen Energieträgern.

in nützliche Verbindungen umzuwandeln, ist zum Beispiel die photochemische Verwertung von Schwefelverbindungen, die in riesigen Mengen aus fossilen Energieträgern anfallen: S^{2-} und SO_3^{2-} können mit Sonnenlicht in Gegenwart von geeignet präparierten Cadmiumsulfid-Dispersionen in Wasserstoff und Sulfat umgewandelt werden [4].

Die Sonne: extraterrestrische Globalstrahlung und Strahlung auf der Erdoberfläche

Seit ihrer Entstehung vor 5 Milliarden Jahren läuft in der Sonne eine Kernreaktion ab, bei der Wasserstoff durch Kernfusion in Helium umgewandelt wird. Der Energiegewinn aus dieser Reaktion beträgt 640 000 Gigajoule (GJ) pro Kilogramm Wasserstoff. Bei einem Verbrauch von $2,16 \cdot 10^{15}$ kg H_2 pro Stunde leistet die Sonne also $3,85 \cdot 10^{20}$ MW. Die Brennstoffreserven der Sonne reichen etwa für weitere fünf Milliarden Jahre aus.

Durch elektromagnetische Strahlung wird

Begriffe und Definitionen

Eine rein thermodynamische Berechnung des maximalen Wirkungsgrads eines photochemischen Reaktors liefert mit 71 Prozent einen sehr hohen Wert [6]. Zur Berechnung des unteren Grenzwerts kann man auf gleiche Art vorgehen wie zur Bestimmung des maximalen Wirkungsgrads in Halbleiterzellen. Die erste grundsätzliche Arbeit über den Wirkungsgrad von p-n-Halbleiterzellen wurde von W. Shockley und H. J. Queisser [7] publiziert. Diese Autoren bauen ihre Berechnung auf der Argumentation auf, daß Photonen, deren Energie kleiner ist als die Energie des Bandkantenabstandes ($h\nu < h\nu_g$), nicht absorbiert werden und daß die ganze Überschussenergie energiereicherer Photonen in Wärme umgewandelt wird (Abbildung a).

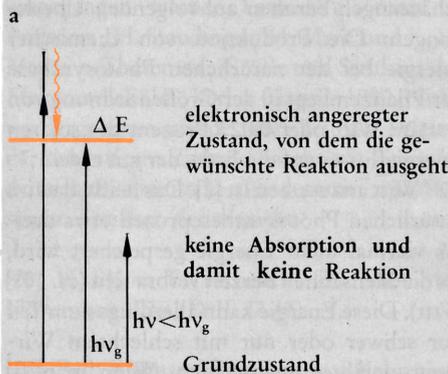


Abb. a. Nur Photonen der Energie $h\nu \geq h\nu_g$ werden absorbiert und die Überschussenergie $\Delta E = h\nu - h\nu_g$ wird in Wärme umgewandelt.

Für Siliciumzellen wurde auf dieser Grundlage ein maximaler Wirkungsgrad von etwa 26 Prozent berechnet. In Laborversuchen ist es gelungen, Siliciumzellen mit einem Wirkungsgrad in der Gegend von 20 Prozent herzustellen, während bei kommerziell erhältlichen Siliciumzellen der Wirkungsgrad maximal 11 Prozent beträgt. Die thermodynamische Grenze liegt unter den Voraussetzungen für photochemische Einstufenprozesse bei 29 Prozent.

Die „mechanistische Annahme“, die diesen Berechnungen zugrunde liegt, besteht darin,

daß die Überschussenergie ΔE in jedem Fall als thermische Energie frei wird. Diese Annahme ist auf kinetische Überlegungen gestützt und kann in Frage gestellt werden. In Zweistufenprozessen ist der Verlust bereits viel kleiner, und der maximale Wirkungsgrad steigt auf 41 Prozent. Der thermodynamisch größtmögliche Wirkungsgrad von 71 Prozent und der für Einstufenprozesse von 29 Prozent ist groß im Vergleich zum Wirkungsgrad der Photosynthese, der in der Regel unter 0,1 Prozent liegt (Jahresmittel) und nur unter ganz besonders günstigen Bedingungen an einigen Stellen der Erde etwa 2 Prozent erreichen kann. In photochemischen Systemen kann man aufgrund realistischer Abschätzungen mit Speicherwirkungsgraden von etwa 16 Prozent rechnen [8].

Den Speicherwirkungsgrad (SW) wollen wir als ΔG^0 dividiert durch die absorbierte Lichtenergie $\Delta E_{h\nu}(\text{abs})$ definieren:

$$SW = \frac{\Delta G^0}{\Delta E_{h\nu}(\text{abs})}$$

Der so definierte Wirkungsgrad ist immer größer als ein auf die Sonneneinstrahlung bezogener Wert. Dieser kann aus SW berechnet werden, falls genügend Detailinformation vorliegt. An Photoelektrosynthese-Zellen wird oft ein externes Zusatzpotential V_{bias} angelegt. In diesem Fall gilt für ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = G[E(T_0)] - G[A(T_0)] - i \cdot V_{\text{bias}}$$

Dabei bedeutet der Buchstabe i die Stromstärke, die durch die Zelle fließt. Mit f wird das Verhältnis zwischen dem vom Photoreaktor absorbierten Licht $\Delta E_{h\nu}(\text{abs})$ zur Globalstrahlung \dot{G}_0 bezeichnet:

$$f = \frac{\Delta E_{h\nu}(\text{abs})}{\dot{G}_0}$$

Damit gilt für den Speicherwirkungsgrad SW_G bezogen auf die Globalstrahlung:

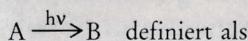
$$SW_G = f \cdot SW$$

Während die Bestimmung von SW im Prinzip einfach ist, kann eine genaue Bestimmung

von SW_G unter Umständen recht schwierig sein und ausgedehnte Versuche erfordern. Der Speicherwirkungsgrad ist in der Regel wellenlängenabhängig. Dasselbe gilt für f , so daß unsere einfache Formel für SW_G durch ein Integral ersetzt werden muß:

$$SW_G = \int_0^{\infty} f(\lambda) \cdot SW(\lambda) d\lambda$$

Ein anderer wichtiger Begriff ist die **Quantenausbeute Φ** , die man für die Reaktion



$$\Phi = \frac{\text{Mol B, die aus A erzeugt wurden}}{\text{Anzahl von A absorbierte Photonen}}$$

$$= \frac{[B]}{[h\nu]_{\text{absorb.}}}$$

Die Anzahl Photonen mißt man in Einheiten von Einstein: 1 Einstein = 1 Mol Photonen.

Als **Katalysator für eine photochemische Reaktion** soll eine Substanz gelten, die in den Ausdruck für die Quantenausbeute einer Reaktion aus einem bestimmten elektronisch angeregten Zustand in größerer Potenz eingeht, als ihrem Koeffizienten in der stöchiometrischen Gleichung entspricht. Der Begriff Katalysator für eine photochemische Reaktion soll an einem Reaktionsschema (Abbildung b) illustriert werden. Falls die Substanz C als Sensibilisator wirkt, spricht man von einer sensibilisierten und nicht von einer katalysierten Reaktion.

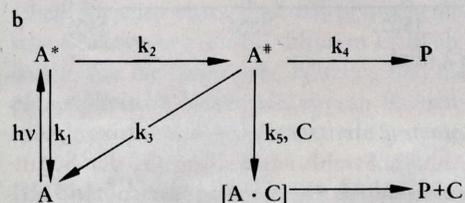


Abb. b. Erläuterung des Katalysatorbegriffs bei einer photochemischen Reaktion. A = Ausgangssubstanz, A* = Ausgangssubstanz in einem elektronisch angeregten Zustand, der unmittelbar nach Absorption eines Photons erreicht wird, A* = elektronisch angeregter Zustand, aus dem die Reaktion erfolgt, P = Produkt, C = Katalysator, k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 sind Geschwindigkeitskonstanten.

Die Effizienz η_1 , mit der der reaktive Zustand A^* aus A^* erzeugt wird, ist:

$$\eta_1 = \frac{k_2}{k_1 + k_2}$$

Die Effizienz η_2 , mit der das Produkt P aus A^* gebildet wird, ist:

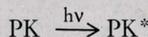
$$\eta_2 = \frac{k_4 + k_5 \cdot [C]}{k_3 + k_4 + k_5 \cdot [C]}$$

Damit gilt für die Quantenausbeute, mit der P erzeugt wird:

$$\Phi = \eta_1 \cdot \eta_2 \text{ oder}$$

$$\Phi^{-1} = \frac{1}{\eta_1} \cdot \left(1 + \frac{k_3}{k_4 + k_5 \cdot [C]}\right)$$

Unter einer **photokatalytischen Reaktion** ist eine Reaktion zu verstehen, bei der eine Substanz PK nach Absorption eines oder mehrerer Photonen in der Lage ist, die Umwandlung einer Substanz A in eine Substanz B zu bewerkstelligen. PK muß nach erfolgter Reaktion wieder in ihrer ursprünglichen Form vorliegen:



PK nennt man Photokatalysator.

Alle Versuche zur photolytischen Wasserspaltung, Stickstoffreduktion oder Kohlendioxidreduktion mit Sonnenlicht laufen letztendlich auf die Entwicklung von geeigneten photokatalytischen Systemen hinaus.

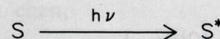
Eine sehr wichtige Möglichkeit zur Beeinflussung von photochemischen Reaktionen ist deren **Sensibilisierung**. Ohne die Sensibilisierung wäre zum Beispiel die moderne Silberphotographie nicht möglich. In vielen Fällen kann ein reaktiver elektronisch angeregter Zustand A^* nicht direkt durch Absorption eines Photons erreicht werden, weil

- der elektronische Übergang verboten ist oder
- die Energie der zur Verfügung stehenden Photonen nicht ausreicht.

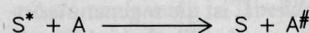
Anregung ist quantenmechanisch verboten:



Anregung eines Sensibilisators (Farbstoffmolekül oder Farbzentrum):



Sensibilisierung durch Übertragung von elektronischer Energie:



Ein Beispiel für eine solche Sensibilisierung ist die in Abbildung c illustrierte Induktion der Phosphoreszenz von $[Cr(CN)_6]^{3-}$ durch Anregung des Charge-Transfer-Zustandes von $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ und anschließende Übertragung von elektronischer Anregungsenergie [9]. Eine spezielle Art der Sensibilisierung ist die **Eigensensibilisierung**. Sie besteht darin, daß ein System, das zunächst unempfindlich ist gegenüber Photonen, deren Energie kleiner ist als eine bestimmte Grenze, beim Belichten Chromophore erzeugt, die als Sensibilisatoren fungieren können [10].

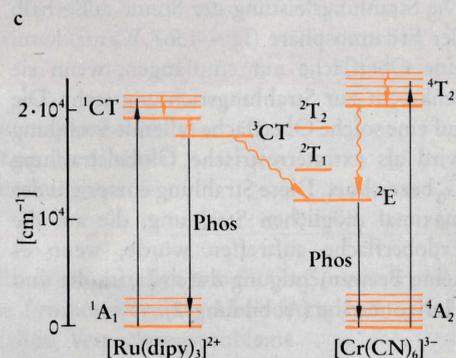


Abb. c. Sensibilisierung der Phosphoreszenz von $[Cr(CN)_6]^{3-}$ durch den Charge-Transfer-Zustand von $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ (bipy = 2,2'-Bipyridyl). Der Rutheniumkomplex wird durch Absorption eines Photons aus dem elektronischen Grundzustand 1A_1 in den Charge-Transfer-Zustand 1CT angeregt, von wo er schnell in den langlebigen Triplettzustand 3CT wechselt. Durch Energieübertragung wird der 2E -Zustand des $[Cr(CN)_6]^{3-}$ angeregt, dessen Phosphoreszenz (phos) beobachtet werden kann. Die direkte Anregung dieser Phosphoreszenz über den 4T_2 -Zustand erfordert energiereichere Photonen als der Weg über den 1CT -Zustand des $[Ru(bipy)_3]^{2+}$.

diese Energie von der Sonne nach allen Richtungen gleichmäßig ins Weltall verteilt. Bei einer mittleren Distanz zwischen Erde und Sonne von $r_0 = 1,496 \cdot 10^{11}$ m reduziert sich außerhalb der Atmosphäre die Sonnenstrahlung auf:

$$4\pi r_0^2 \cdot I_0 = 4\pi (1,496 \cdot 10^{11})^2 \cdot I_0 = 3,85 \cdot 10^{26} \text{ W}$$

$$I_0 = 1367 \pm 6 \text{ W/m}^2 \text{ (Wert von 1981)}$$

Dieser mittlere Wert I_0 ist die sogenannte Solarkonstante. Durch die elliptische Umlaufbahn der Erde variiert die Distanz Erde-Sonne im Jahreslauf um $\pm 1,7$ Prozent und dementsprechend die Sonneneinstrahlung außerhalb der Atmosphäre um $\pm 3,3$ Prozent. Den zeitlichen Verlauf von I_0 kann man nach folgender Gleichung ausrechnen:

$$I_0(n) = 1367 \cdot [1 + 0,033 \cdot \cos(360 \cdot n/365)] \text{ [W/m}^2\text{]}$$

n ist die Tagesnummer, wobei der 1. Januar mit $n = 1$ und der 31. Dezember mit $n = 365$ gezählt werden.

Die Strahlungsleistung der Sonne außerhalb der Erdatmosphäre ($I_0 = 1367 \text{ W/m}^2$) kann eine Oberfläche nur empfangen, wenn sie senkrecht zur Strahlungsrichtung steht. Die auf eine solche Oberfläche fallende Strahlung wird als extraterrestrische Globalstrahlung \dot{G}_0 bezeichnet. Diese Strahlung entspricht der maximal möglichen Strahlung, die auf die Erdoberfläche auftreffen würde, wenn es keine Beeinträchtigung durch Lufthülle und Horizont gäbe (Abbildung 2).

Die Tagessumme $G_0(n)$ errechnet sich durch Summierung aller Werte während der jeweiligen Sonnenscheindauer S_0 am Tag n :

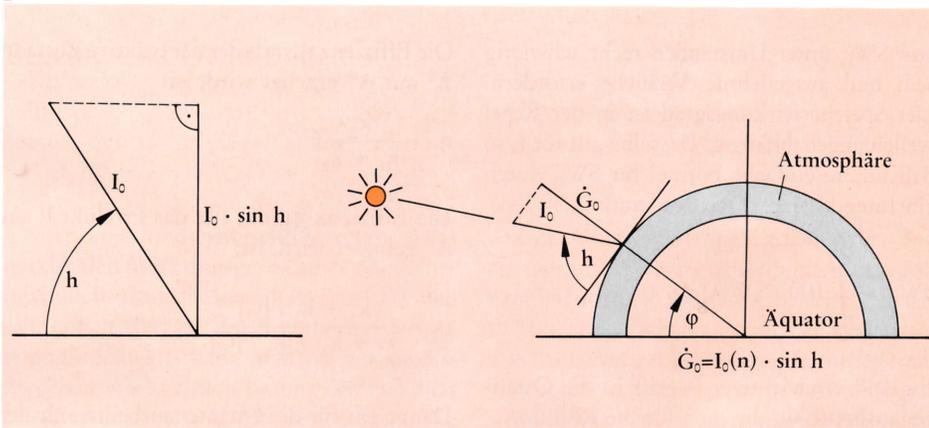
$$G_0(n) = I_0(n) \cdot \int_{\text{Tag}} \sin h(t) dt$$

Die Monatssumme $G_0(m)$ ist die Summe der einzelnen Tagessummen eines Monats:

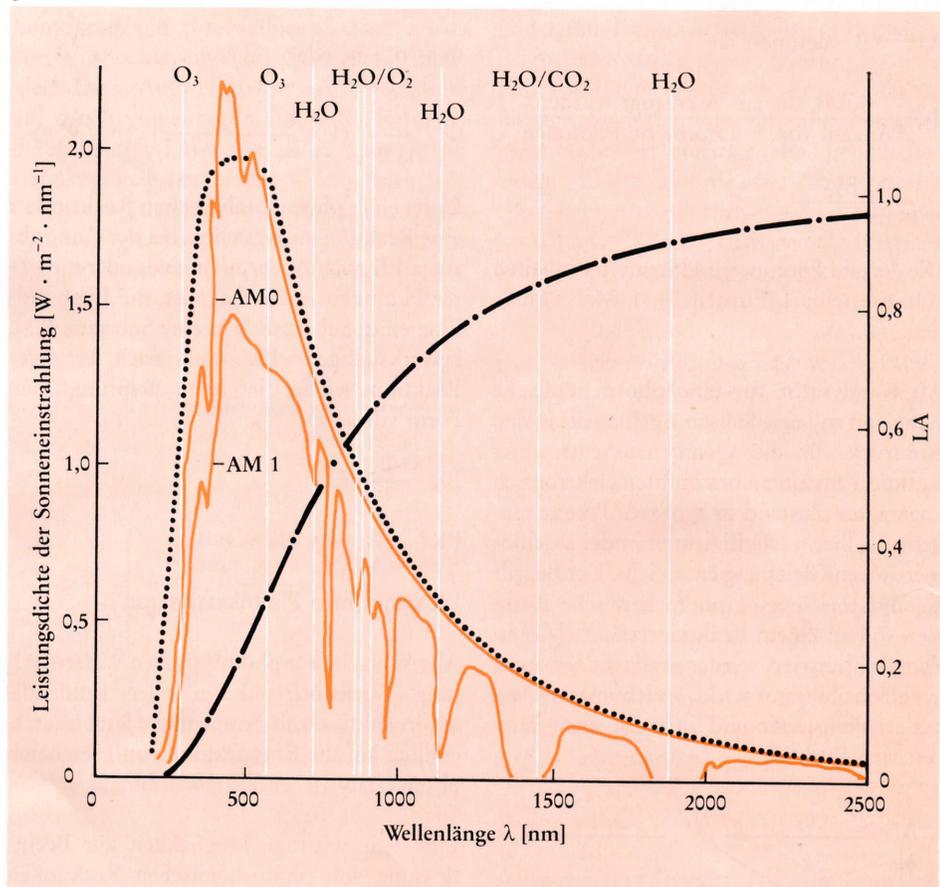
$$G_0(m) = \sum_{\text{Tage des Monats}} G_0(n)$$

und die Jahressumme die Summe über das ganze Jahr. In Mitteleuropa variieren die Tagessummen der extraterrestrischen Strahlung zwischen 2,5 und 11,5 kWh/(m² · Tag), die Monatssumme zwischen 80 und 340 kWh/

2



3



(m² · Monat) und die Jahressumme beträgt rund 2 600 kWh/(m² · Jahr). Beim Durchdringen der Atmosphäre wird die extraterrestrische Strahlung durch die verschiedenen physikalischen Vorgänge geschwächt und ihre spektrale Zusammensetzung verändert. In Abbildung 3 ist ein Vergleich der spektralen Zusammensetzung des Sonnenlichts außerhalb der Atmosphäre und auf Meereshöhe dargestellt. Zum Teil wird die Sonnenstrahlung durch Gasmoleküle wie etwa Ozon, Wasser, Kohlendioxid absorbiert, zum Teil durch Aerosole (Feststoffpartikel, Eiskerne, Wassertröpfchen) reflektiert und gestreut.

Abb. 2. Strahlungsleistung \dot{G}_0 der Sonne außerhalb der Erdatmosphäre auf eine Fläche unter dem Winkel h .

Abb. 3. Vergleich der Leistungsdichte der Sonneneinstrahlung außerhalb der Erdatmosphäre (AM0) und auf Meereshöhe (AM1). Die Absorptionen von Ozon, Wasser, Sauerstoff und Kohlendioxid sind mit dünnen weißen Linien gekennzeichnet. Die gepunktete Linie entspricht dem Spektrum eines schwarzen Körpers bei 5900 °C. LA ist der Leistungsanteil zwischen 0 und λ (strichpunktierte Linie).

Die schließlich übrigbleibende, von der Sonne direkt eintreffende Strahlung wird direkte Strahlung genannt. Die aus allen übrigen Richtungen eintreffende Strahlung heißt Diffusstrahlung. Um zwischen der am Boden reflektierten und der in der Atmosphäre gestreuten Strahlung zu unterscheiden, teilt man die Diffusstrahlung ein in Reflex- und Himmelsstrahlung. In Mitteleuropa beträgt die mittlere Tagessumme der direkten Strahlung rund 50 Prozent und diejenige der Diffusstrahlung rund 20 Prozent der Tagessumme der extraterrestrischen Strahlung.

Umwandlung und Speicherung der Sonnenenergie

In unseren Breitengraden wird die Anwendung von Sonnenenergie in großem Maßstab dadurch wesentlich begrenzt, daß im Sommer mehr Sonnenstrahlung zur Verfügung steht, als wir brauchen, und wir im Winter mehr Energie benötigen, als zur Verfügung steht. Hinzu kommen Tag/Nacht-Schwankungen und meteorologische Fluktuationen. Das hat zur Folge, daß wir mit Kurzzeitspeichern allein nicht auskommen. Schon immer haben chemische Energiespeicher für die Menschen eine dominierende Rolle gespielt, und es ist nicht zu erwarten, daß sich diese Situation ändern wird. Energiedichte, Lagerfähigkeit und Transportmöglichkeiten chemischer Energieträger sind für unsere Bedürfnisse optimal. Aus der in Abbildung 1 gegebenen Übersicht geht hervor, daß jede Möglichkeit zur Umwandlung von Sonnenenergie zu einem chemischen Energiespeicher führen kann. Die besondere Attraktivität der Photochemie besteht darin, daß sie einen direkten Weg zu einem chemischen Speicher bietet und daß photochemische Reaktionen auch bei diffusem Licht ablaufen. Für die thermische Nutzung und die photovoltaische Umwandlung von Sonnenenergie existieren bereits marktreife Systeme.

Die Photochemie befindet sich im Vergleich dazu noch im Stadium der Grundlagenforschung. Das ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß sich die Photochemiker über die Energiebilanz der von ihnen untersuchten Reaktionen wenig oder gar keine Rechenschaft abgelegt haben und daß lange Zeit fast ausschließlich Photochemie mit ultraviolettem Licht betrieben wurde. Erst mit der einsetzenden Energiediskussion wurden Themen wie „photochemische Umwandlung“ und „Speicherung von Sonnenenergie“ aktuell und damit auch die Photochemie mit

sichtbarem Licht und die Energiebilanz photochemischer Reaktionen. Obwohl bereits im vergangenen Jahrhundert interessante Beobachtungen gemacht worden sind, liegt der eigentliche Anfang dieser Forschungsrichtung zwischen 1970 und 1975. Daß nach 10- bis 15jähriger Forschungsarbeit auf einem so anspruchsvollen Gebiet noch keine schlüsselfertigen Ergebnisse vorliegen, ist fast selbstverständlich. Aber das Gebiet der homogenen und der heterogenen Photoredoxreaktionen wurde durch wertvolle Beiträge bereichert und die Photoelektrochemie hat einen großen Aufschwung erlebt. Viele Forschungsergebnisse erweisen sich auch noch auf ganz anderen Gebieten als der Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie als nützlich, so zum Beispiel in der Halbleiter-, der Elektronik- und der Farbpigmentindustrie.

Photochemie: Zielsetzungen, Methoden, Substanzklassen

Vor der Diskussion einiger spezieller Reaktionen soll eine einfache Übersicht über photochemische Arbeiten zur Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie gegeben

werden. Zweckmäßig scheint dabei eine Einteilung in:

- Zielsetzungen,
- Methoden, diese Zielsetzungen zu erreichen,
- Substanzklassen und Beitrag der Chemie.

Eine solche Einteilung ermöglicht eine Stoffzusammenfassung in Tabellen. Sieht man von der Thermochemie ab, so gibt es drei große Gebiete, in denen die Chemie zur Nutzung der Sonnenenergie beitragen kann [5]:

- Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie (Tabelle 1),
- photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie (Tabelle 2),
- Nutzung von Sonnenenergie zur Produktion von hochwertigen Chemikalien und zur Beseitigung oder sinnvollen Verwertung von Abfallprodukten und anderes (Tabelle 3).

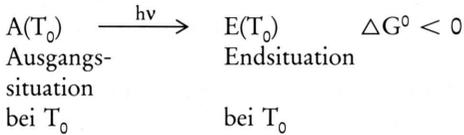
Tabelle 1. Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie.

Methoden	a) Substanzklasse b) Beitrag der Chemie c) Bemerkungen
p-n-Halbleiterzellen und Varianten davon	a) Halbleitermaterialien wie Si, Cu ₂ S usw. b) neue Synthesewege zur Herstellung von Materialien, Verpackungsprobleme c) bereits in der Anwendung, sehr großes Marktpotential, Wirkungsgrade von 20 Prozent bereits demonstriert
Halbleiterzellen mit flüssig/fest-Phasengrenzen zur Erzielung der Potentialdifferenz	a) Halbleitermaterialien wie WSe ₂ , CdS usw. plus Redoxsystem b) Korrosionsprobleme, Oberflächenbehandlung c) Wirkungsgrade von mehr als 10 Prozent in Langzeitexperimenten bereits gemessen
photogalvanische Zellen	a) homogene oder heterogene Photoredoxsysteme in Lösungen b) Photochemie, Elektrochemie c) homogene Systeme bis heute geringe Bedeutung, heterogene Systeme sind in Tabelle 2 (unter A) einge-reiht

Die wichtigsten Möglichkeiten der Photochemie

Vom Standpunkt der Thermodynamik aus ist es sinnvoll, Photoreaktionen in zwei Gruppen einzuteilen:

- Photoreaktionen, die nicht zu einer Energiespeicherung führen:

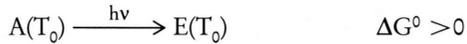


$$\Delta G^0 = G[E(T_0)] - G[A(T_0)]$$

$G[A(T_0)]$ ist die freie Gibbssche Enthalpie der Ausgangssituation, $G[E(T_0)]$ die der Endsituation, und ΔG^0 ist die Differenz zwischen den freien Enthalpien von Ausgangssituation und Endsituation nach Abschalten der Lichtquelle und Ausgleich aller intensiven Größen, vor allem von Temperatur und Druck.

Bei diesem Reaktionstyp werden Lichtquanten zur Überwindung einer Energiebarriere umgesetzt. Insgesamt findet keine Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie statt.

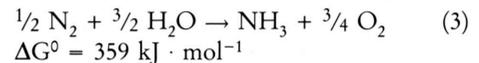
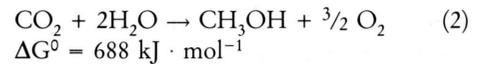
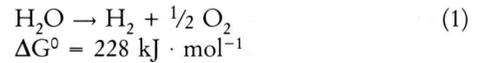
- Photoreaktionen, die zu einem Energiespeicherprozeß führen:



Die Endsituation hat einen größeren Energiegehalt als die Ausgangssituation. Ein Teil der absorbierten Lichtenergie wird in Form von chemischer Energie gespeichert.

Obwohl die Photochemie viele Möglichkeiten zur Nutzung von Sonnenenergie bietet, ist man sich darüber einig, daß die Wasserspaltung (Gleichung 1), die Reduktion von Kohlendioxid (Gleichung 2) und die Reduktion von Stickstoff (Gleichung 3) die aussichtsreichsten Energiespeicherprozesse sind. Besonders attraktiv wäre es, einen direkten

Weg zur Methanol- oder Ammoniak-Synthese zu finden. Aber auch andere Reduktionsprodukte von Kohlendioxid und Stickstoff sind interessant.



Keine dieser Reaktionen ist bis heute mit Sonnenlicht vollständig gelungen, ohne daß nicht auf irgendeine Weise Fremdenergie zugeführt worden wäre, sei es in Form von Reduktions- oder Oxidationsmitteln, sei es in Form eines Zusatzpotentials. Es ist aber anzunehmen, daß in absehbarer Zeit Bedingungen gefunden werden, unter denen die eine oder andere dieser Reaktionen vollständig ohne Zusatzenergie geführt werden kann.

Tabelle 2. Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie.

Zielsetzung	Methoden	a) Substanzklassen b) Beitrag der Chemie c) Bemerkungen
A) Systeme, bei denen die gespeicherte Energie mit einem Verbrennungsprozeß oder elektrochemisch als elektrische Energie abgerufen werden kann	Photoelektrochemische Prozesse; Photoredoxreaktionen in Systemen ohne makroskopische Elektroden (Lösungen, Suspensionen, Dispersionen)	a) Große Variation vorwiegend anorganischer Photoredoxsysteme; Kombination mit biochemischen Teilsystemen denkbar b) typische, sehr attraktive Fragen der anorganischen und physikalischen Photochemie c) CO ₂ -Reduktion zu Methanol, Wasserspaltung in H ₂ +1/2 O ₂ , Stickstoff-Fixierung, Zersetzung von AgCl in Ag+ 1/2 Cl ₂ ; sehr großes Potential
B) Latentwärmespeicher, bei denen die Energie in Form einer neuen chemischen Bindung gespeichert wird	molekulare Photosynthese	a) Vorwiegend organische Verbindungen mit gespannten Ringsystemen b) typisch organisch-synthetische Photochemie c) es wurden sehr schöne Reaktionen ausgearbeitet; schöne Lösungswege zum Problem der Sensibilisierung; doch ist zweifelhaft, ob solche Systeme je als Wärmespeicher dienen können, da die eingesetzten Substanzen zu kostbar sind
C) Latentwärmespeicher, bei denen die Energie durch Phasenumwandlungen und Absorptions-Desorptions-Prozesse gespeichert und abgerufen wird	thermochemische Prozesse bei relativ niedrigen Temperaturen	a) Salzlösungen, Salze, Molekularsiebe b) physikalisch-chemische Probleme c) gehört nicht zur Photochemie, nur der Vollständigkeit halber erwähnt

Es gibt eine Reihe von Wegen, auf denen man die Realisierung dieser Reaktionen versuchen kann. Will man sie mit sichtbarem Licht betreiben, so scheinen dafür nach heutigen Vorstellungen heterogene Systeme notwendig zu sein, da nur sie Photoredoxreaktionen bewerkstelligen können, die über mehrere Oxidationsstufen laufen und bei denen die Oxidations- von den Reduktionsprodukten abgetrennt werden müssen.

Bei jeder dieser Reaktionen muß Sauerstoff aus Wasser freigesetzt werden. Die photochemische Sauerstoffproduktion mit sichtbarem Licht ohne Verwendung von Elektroden be-

reitet große Mühe, wenn man von Reaktionen mit starken Oxidationsmitteln, wie $S_2O_8^{2-}$, Ce^{4+} usw., absieht. Es ist uns gelungen, zur Lösung dieses schwierigen Problems einen wichtigen Beitrag zu leisten, der im folgenden diskutiert werden soll. Bevor jedoch eine der oben genannten Schlüsselreaktionen mit hoher Quantenausbeute einsatzbereit sein wird, ist noch viel Grundlagenforschung notwendig.

Heute bereits möglich ist die Produktion von elektrischer Energie, vorzugsweise mit Hilfe von Solarzellen, mit anschließender Elektrolyse von Wasser oder Kohlendioxid. Falls ein

direkter Weg ohne Umweg über Elektroden gefunden werden kann, so wird er mit großer Wahrscheinlichkeit viel billiger sein.

Es ist häufig versucht worden, mit Hilfe ganz einfacher homogener Photoredoxsysteme Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff zu zerlegen. Ein solches System, das in der Literatur immer wieder auftaucht, ist das System Cer/Wasserstoff. Ce^{4+} (aq) ist ein starkes Oxidationsmittel ($E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,45$ V). Ce^{4+} kann

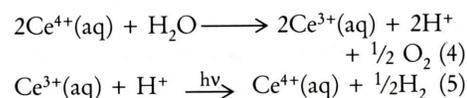
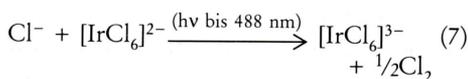
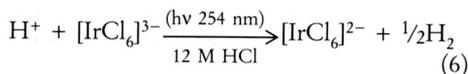


Tabelle 3. Andere Nutzungsarten der Sonnenenergie.

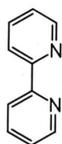
Zielsetzung	Methoden	a) Substanzklassen b) Beitrag der Chemie c) Bemerkungen
Verwendung von Sonnenenergie zur Herstellung von wichtigen Chemikalien	molekulare organische und anorganische Photosynthese, photoelektrochemische Reaktionen, Kombination von photochemischen mit biochemischen Reaktionen	a) organische Verbindungen (wie unter B in Tabelle 2), optisch reine Verbindungen (stereospezifische Reaktionen), Isotopentrennung b) organische, anorganische und physikalische Photochemie c) zuwenig erforschtes Gebiet mit großem Anwendungspotential
photochemische Reaktionen zur Beseitigung oder zur sinnvollen Verwertung von Abfallprodukten		a) z. B. Umwandlung von Sulfiden in H_2 und Sulfat b) anorganische, organische und physikalische Photochemie c) kaum erforscht
Herstellung von Lichtsammel-einheiten ohne optische Elemente (sog. light harvesting)	Einbau von Farbstoffen in Glas oder transparente Kunststoffe	a) organische und anorganische Lumineszenz b) vorwiegend physikalisch-chemische Fragestellungen; evtl. Synthesprobleme c) optische Hilfseinheiten
bessere Produktion und Nutzung von Biomasse	Chemikalien und Brennstoffe aus Mikroalgenkulturen; neue Art der Landwirtschaft, Celluloseabbau	a) Mikroalgen, aus denen Proteine, Fette, Kohlenhydrate gewonnen werden können b) Biochemie, technische Chemie c) in einer Welt, in der zwei Drittel der Menschen an Unterernährung leiden, scheint eine neue Landwirtschaft zur Herstellung von Dieselöl sehr fragwürdig; landwirtschaftlich nutzbare Zonen sollen in erster Linie zur Nahrungsmittelproduktion eingesetzt werden; Abfallprodukte als Brennstoff; die Aufgabe besteht darin, die Mikroalgenbildung in diese Richtung zu lenken und die anfallende Biomasse optimal zu nutzen; Pilotstudien sind im Gang.

demnach Wasser spontan zu Sauerstoff oxidieren (Gleichung 4). Die Geschwindigkeit, mit der Sauerstoff freigesetzt wird, hängt von der Konzentration und von Zusätzen ab. Für die Wasserstoffproduktion (Gleichung 5) wurde bei 254 nm in 1-molarer Perchlorsäure die sehr kleine **Quantenausbeute** $1,3 \cdot 10^{-3}$ gemessen. Auch Cu^+ in salzsaurer Lösung bewerkstelligt unter UV-Belichtung die Wasserstoffproduktion mit guter Quantenausbeute; dagegen kann mit Cu^{2+} -Lösungen kein Sauerstoff entwickelt werden. Wird $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ in stark saurem Milieu bei etwa 254 nm belichtet, so wird Wasserstoff gebildet (Gleichung 6). Belichtung von $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ mit blauem Licht führt zu Chlor (Gleichung 7) [11].



Mit diesen Reaktionen gelingt also in einem homogenen System die Zerlegung von Salzsäure in Chlor und Wasserstoff. Zur Bildung von Wasserstoff werden allerdings UV-Photonen benötigt. Eine Möglichkeit, sowohl die Wasserstoff- als auch die Sauerstoffproduktion in den sichtbaren Bereich zu transferieren, besteht darin, geeignete Metallkomplexe mit Charge-Transfer-Übergängen im sichtbaren Spektralbereich einzusetzen.*

Ein in diesem Zusammenhang besonders häufig untersuchter Komplex ist $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, dessen Absorptionsbande über 500 nm hinausragt. Aber auch eine Reihe von Chrom-



2, 2'- Bipyridyl (bipy)

Cobalt-, Zink- und anderen Metall-Komplexen mit geeigneten Liganden ist untersucht worden. Mit vielen von ihnen kann mit sichtbarem Licht aus Aminen, Alkoholen und anderen wasserlöslichen, organischen Verbindungen Wasserstoff freigesetzt werden. Als erstes Beispiel sei die Zerlegung von Oxal-

säure in Wasserstoff und Kohlendioxid in Gegenwart von Platin als Katalysator erwähnt [12] (vgl. Reaktionsschema in Abbildung 4).

Als zweites Beispiel soll auf Versuche zur Reduktion von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid mit $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ als Lichtabsorber und einem Cobalt-Komplex als homogenem Katalysator hingewiesen werden [13]. In diesen interessanten Versuchen wird ein tertiäres Amin oxidiert (vgl. Reaktionsschema in Abbildung 5). Eine Zerlegung von Wasser in Wasserstoff **und** Sauerstoff oder die Reduktion von Kohlendioxid unter gleichzeitiger Oxidation von Wasser ist auch in derartigen Systemen nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden. Allgemein nimmt man heute an, daß nur heterogene Systeme zu effizienter photochemischer Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie führen können.

Heterogene Photoredoxreaktionen

Man kann drei Arten von heterogenen Photoredoxsystemen unterscheiden:

- Systeme, bei denen die feste Phase nur als Quelle oder Senke für einen oder mehrere Reaktionspartner dient;
- Systeme, bei denen die feste Phase photoaktiv ist, entweder als Absorber oder auch nur als Reaktionspartner, und bei denen sie in dispergierter Form vorliegt;
- Systeme, bei denen die feste Phase oder eine auf ihrer Oberfläche adsorbierte Substanz photoaktiv ist, entweder als Absorber oder auch nur als Reaktionspartner, und bei denen sie als makroskopische Elektrode vorliegt. Diese Art wird als **photoelektrochemische Anordnung** bezeichnet.

Besonders interessant sind Systeme, bei denen die feste Phase photoaktiv ist, entweder als Absorber oder auch nur als Reaktionspartner, und bei denen sie in dispergierter Form vorliegt. Es ist sinnvoll, vereinfachend zwischen zwei Reaktionsschemata zu unterscheiden, wie sie in Abbildung 6 dargestellt sind. Im Reaktionsschema I wird im ersten Schritt eine Substanz wie Cl^- oder H_2O (Red_1), die in direktem Kontakt mit dem Absorber steht, oxidiert (zu Ox_1). Der Absorber wird dabei reduziert (zu Red) und kann in einem zweiten Schritt, eventuell unter Absorption von weiteren Photonen, H_3O^+ oder Kohlendioxid oder Stickstoff (Ox_2) reduzieren (zu Red_2).

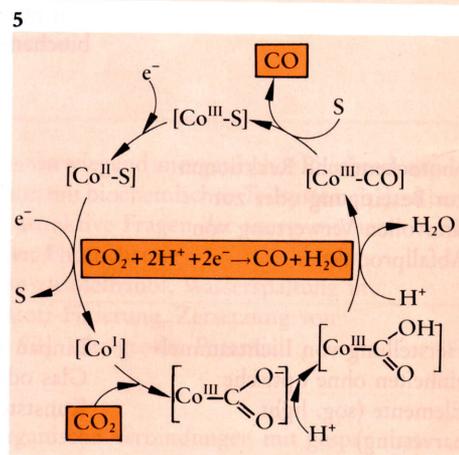
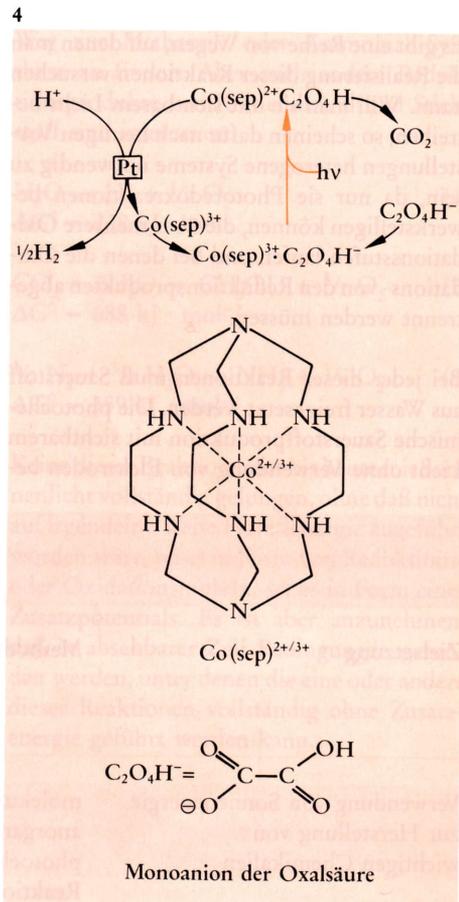
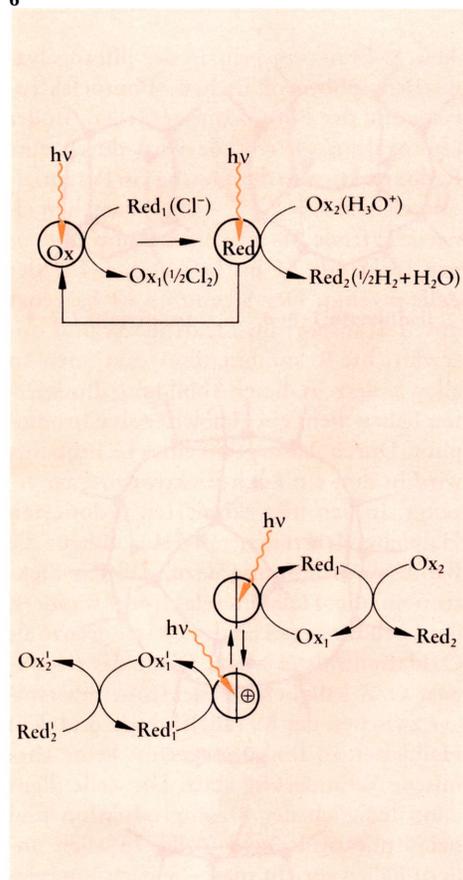


Abb. 4. Photokatalytische Zerlegung von Oxalsäure in Wasserstoff und CO_2 mit $\text{Co}(\text{sep})^{2+/3+}$ als Photokatalysator.

Abb. 5. Photokatalytische Reduktion von CO_2 zu CO mit $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ als Lichtabsorber und einem Cobaltkomplex als homogenem Katalysator (S = Solvens oder anderes Ligandenmolekül).

*Vgl. diese Zeitschr. 20, 50 (1987).

6



7

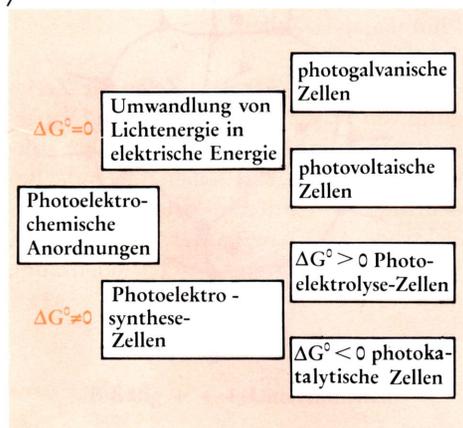
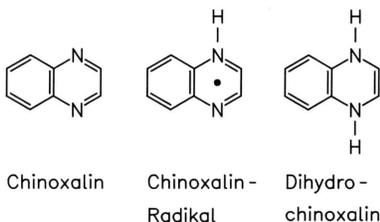


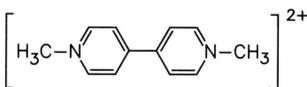
Abb. 6. Reaktionsschemata für heterogene Photoredoxreaktionen.

Abb. 7. Einteilung von photoelektrochemischen Anordnungen.

Das Reaktionsschema II lehnt sich an die in der Silberfarbbleich-Farbphotographie benutzte Technik an [14]. In diesem Verfahren dient ein Redoxsystem vom Typ Chinoxalin/Chinoxalin-Radikal/Dihydrochinoxalin als Informationsüberträger (Ox_1/Red_1) zwi-



schen dem reduzierten Silberkorn und einem Azofarbstoff, der ausgebleicht werden soll. In den Versuchen zur photochemischen Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie sind als „Informationsüberträger“ auf der reduktiven Seite sehr oft Methylviologen



Methylviologen

und ähnliche Verbindungen eingesetzt worden [15]. Für die oxidative Seite sind nach diesem Schema noch keine überzeugenden Beispiele (Red_1/Ox_1) bekannt, mit deren Hilfe Wasser zu Protonen und Sauerstoff oxidiert werden könnte. In allen Reaktionen, bei denen die photochemische Bildung von Wasserstoff oder Reduktion von Kohlendioxid nachgewiesen werden konnten, sind gleichzeitig Amine oder andere organische Verbindungen oxidiert worden.

Ein drittes Reaktionsschema läßt sich durch Kombination von I und II ableiten, indem z. B. der reduktive Schritt nach II und der oxidative Schritt nach I abläuft. Bei eigenen Untersuchungen zur photochemischen Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie haben wir uns in den letzten Jahren immer mehr auf das Studium von Photoredoxreaktionen, die nach dem Schema I ablaufen, konzentriert und dabei besonders gründlich die Eigenschaften von wäßrigen Silberzeolith-Dispersionen studiert.

Die photoelektrochemischen Anordnungen spielen bei Versuchen zur photochemischen Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie eine wichtige Rolle. Werden eine Elektrode und eine Gegenelektrode in eine Lösung oder Dispersion getaucht und miteinander über einen Widerstand verbunden und entsteht dann beim Belichten eine Potential-

differenz zwischen den beiden Elektroden, so spricht man von einer photoelektrochemischen Anordnung. Photoelektrochemische Anordnungen kann man in zwei große Gruppen einteilen. Bei der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie ($\Delta G^0 = 0$) geht im Idealfall in die Gesamtbilanz keine chemische Veränderung ein.

Wird die Lichtenergie zum Erzeugen neuer Stoffe verwendet ($\Delta G^0 \neq 0$), so spricht man von Photoelektrosynthese-Zellen. Für die Umwandlung in elektrische Energie ist es sinnvoll, zwei verschiedene Zelltypen zu unterscheiden:

Photogalvanische Zellen, bei denen die Photopotentiale durch Belichtung der Elektrolyt-lösung oder Suspension erzeugt werden, d. h. die photochemische Reaktion in Lösung stattfindet;

photovoltaische Zellen, bei denen die Photopotentiale durch direkte Belichtung einer Elektrode hervorgerufen werden, d. h. die Elektrode der Chromophor ist.

Die Photoelektrosynthese-Zellen teilt man ein in Zellen, bei denen Lichtenergie in Form von chemischer Energie gespeichert wird: Photoelektrolyse-Zellen ($\Delta G^0 > 0$), und solche, bei denen die Lichtenergie zur Überwindung einer kinetischen Barriere dient: Photokatalytische Zellen ($\Delta G^0 < 0$) (Abbildung 7). Das Funktionsprinzip der photogalvanischen, photovoltaischen, Photoelektrolyse- und der Photokatalyse-Zellen ist in Abbildung 8 dargestellt.

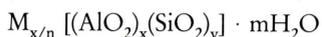
1972 haben Fujishima und Honda ein Experiment beschrieben, das in der Folge zu vielen Untersuchungen in anderen Laboratorien geführt hat [16]. In einer Anordnung, wie sie in Abbildung 9 skizziert ist, konnten durch Belichtung einer Titandioxid-Elektrode bei 380 nm erstmals auf photochemischem Weg Wasserstoff und Sauerstoff in stöchiometrisch richtigem Verhältnis mit guter Quantenausbeute ($\Phi = 0,3$) hergestellt werden.

Sauerstoff- und Chlorentwicklung mit sichtbarem Licht

In seinen Untersuchungen zur Frage „Wie wirkt Licht auf reines Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber?“ weist Hermann Vogel [17] darauf hin, daß Scheele im Jahr 1777 – also etwa 82 Jahre vor der Erfindung der Photographie – wohl der erste war, der die Wir-

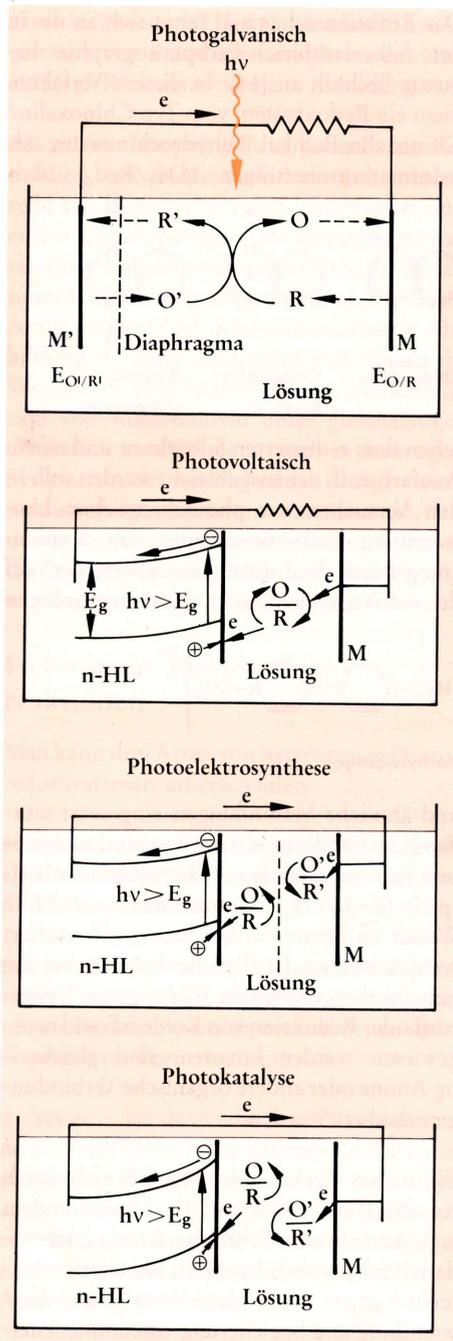
kung des Sonnenlichts auf Silberchlorid näher untersuchte. Scheele gab an, daß sich Silberchlorid im Sonnenlicht schwärze und beim Übergießen mit Ammoniak metallisches Silber zurücklasse, und er schloß daraus, daß sich Silberchlorid im Sonnenlicht zu Silber und Chlor zersetze. Vogel kam aufgrund von indirekten Beobachtungen ebenfalls zu dem Schluß, daß Silberchlorid, Silberbromid und Silberiodid unter Einwirkung von Sonnenlicht in Silber und die Halogene zerlegt werden. In ihren Arbeiten „Über die Photolyse des Wassers“ haben Emil Bauer und Andreas Rebmann um 1920 unter anderem auch Silberchlorid-Dispersionen belichtet und über die Bildung von Silber und Sauerstoff berichtet [18]. Auf ähnliche Weise ließe sich zeigen, daß bereits zu Beginn dieses Jahrhunderts oder noch früher auch photochemische Versuche an einigen heute sehr aktuellen Halbleitermaterialien durchgeführt worden sind, ohne daß allerdings unser heutiges Verständnis und heutige Experimentier-techniken zur Verfügung standen. Unser Interesse an metallbeladenen Zeolithen geht auf eine Reihe von Beobachtungen und einen Vorschlag von E. Schumacher zurück [8].

Zeolithe sind kristalline, hydratisierte Gerüstaluminosilicate, aufgebaut als dreidimensionales Netzwerk von SiO_4^- und AlO_4^- Tetraedern [19]. Diese Tetraeder sind derart miteinander verbunden, daß alle Sauerstoffatome als Brücken dienen. Das heißt, Zeolithe können durch folgende „Strukturformel“ beschrieben werden:



wobei M ein n-wertiges Kation ist, m die Anzahl Wassermoleküle repräsentiert und y/x das Silicium- zu Aluminiumverhältnis, das üblicherweise zwischen 1 und 5 liegt. Pro (AlO_2) -Einheit muß eine negative Ladung kompensiert werden. Die Kationen, die dies bewerkstelligen, sind in weiten Bereichen austauschbar, weshalb Zeolithe auch als Kationenaustauscher fungieren. Thermische Stabilität sowie Hydrolysebeständigkeit von Zeolithen nehmen mit steigendem Siliciumgehalt zu. Die dreidimensionale Struktur der Zeolithe ist durch eine Vielfalt von Hohlräumen und Kanälen gekennzeichnet. Das macht sie zu hervorragenden Sorbentien für vielerlei Moleküle; man bezeichnet sie deshalb auch als Molekularsiebe. In Abbildung 10 sind einige Bausteine, aus denen Zeolithe aufgebaut sind, dargestellt.

8



9

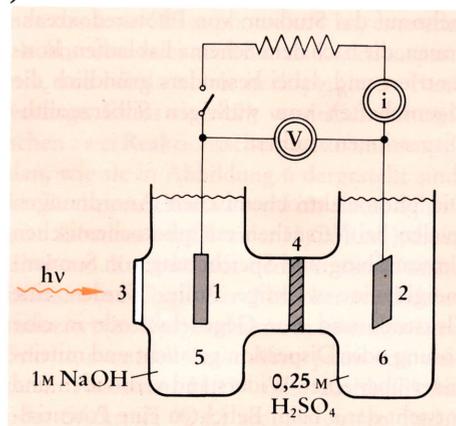
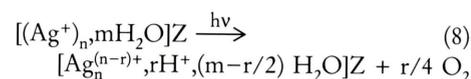


Abb. 8. Funktionsprinzip der photogalvanischen, photovoltaischen, Photoelektrolyse- und der Photokatalyse-Zellen. In der photogalvanischen Zelle wird durch eine Redoxreaktion in der Lösung ein Potentialunterschied $E = E_{O'/R'} - E_{O/R}$ zwischen einer Elektrode M' im Dunkelraum und einer Elektrode M im belichteten Teil der Zelle erzeugt. Der Stromfluß ist begrenzt durch Transport im Elektrolyten und unerwünschte Rekombinationsreaktionen. In allen andern in dieser Abbildung illustrierten Fällen dient ein Halbleiter als Chromophor. Durch Absorption eines Lichtquants wird in ihm ein Loch-Elektronen-Paar erzeugt. In den hier skizzierten n-dotierten Halbleiterelektroden (n-HL) führt die Bänderverkrümmung dazu, daß das Elektron in die Halbleiterelektrode wandert, das Loch hingegen an der Phasengrenze als Oxidationsmittel wirkt. Dient das Redoxpaar O/R lediglich als Elektronenüberträger zwischen der Metallelektrode und dem Halbleiter, so findet insgesamt keine chemische Veränderung statt. Die Zelle dient dann lediglich der Stromproduktion und heißt photovoltaische Zelle. In allen andern Fällen spricht man – je nach Energiebilanz – von Photoelektrolyse- oder von Photokatalyse-Zellen.

Abb. 9. Photoelektrolyse-Zelle zur Zerlegung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff von Fujishima und Honda. Die Zahlen und Buchstaben haben folgende Bedeutung: 1 = Rutil-Einkristall, 2 = Platinelektrode, 3 = Quarzfenster, 4 = Glasfritte, 5 = Kathodenraum, 6 = Anodenraum, V = Voltmeter, i = Amperemeter.

Zeolithe, bei denen ein Teil der Kationen durch Ag^+ ausgetauscht worden ist, wollen wir als Silberzeolithe bezeichnen und zur Vereinfachung der stöchiometrischen Gleichungen als $[(\text{Ag}^+)_n, m\text{H}_2\text{O}]Z$ abkürzen, wobei Z das negative Zeolithgitter symbolisiert. Beim Belichten einer wäßrigen Dispersion eines Silberzeoliths werden die in den Gleichungen (8) und (9) formulierten Reaktionen beobachtet.



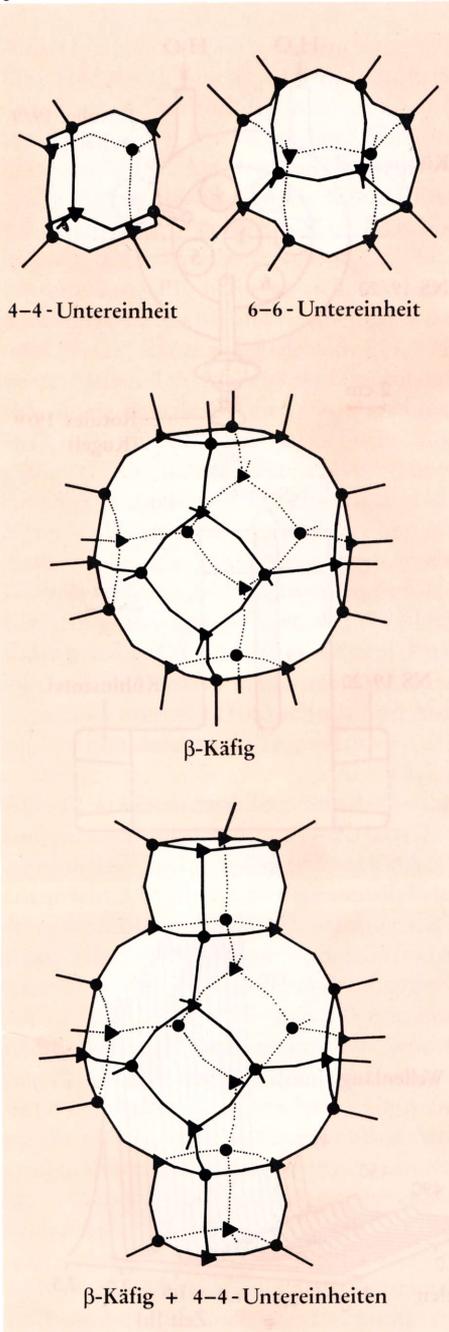
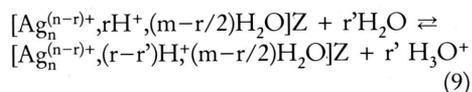
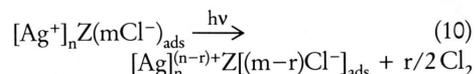


Abb. 10. Einige Bausteine, aus denen Zeolithe aufgebaut sind. Dargestellt sind die 4-4-Untereinheit, die 6-6-Untereinheit, der β-Käfig sowie der β-Käfig mit zwei 4-4-Untereinheiten. Sauerstoffatome bilden die Brücken. Die Si- und Al-Atome sitzen in der Mitte der Tetraeder (die kleinen Kreise symbolisieren Silicium, die Dreiecke Aluminium).



Dabei hängt die Quantenausbeute der Sauerstoffentwicklung wesentlich vom pH-Wert ab; diese pH-Abhängigkeit ist allerdings nicht für alle Zeolithe gleich groß [20].

Gibt man Chlorid-Ionen hinzu, z. B. in Form von Natriumchlorid, so kommt es zur Chlorentwicklung (Gleichung 10). In diesem Fall

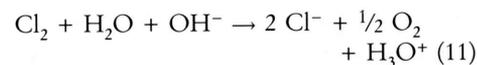


kann zwischen einer Graphitelektrode und einem Silberblech, die in die Dispersion eintauchen, nach dem Belichten eine Potentialdifferenz von mehr als 1 Volt gemessen werden. Am Silberblech stellt sich das Ag/AgCl-Potential ein, während die Graphitelektrode als Chlorelektrode wirkt. Trotz der großen treibenden Kraft ($[\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{HCl} (1\text{M}) | \text{Cl}^-, 1/2 \text{Cl}_2]$; $E^0 = 1,14 \text{ V}$) ist die Rekombination $1/2 \text{Cl}_2 + \text{Ag} \rightarrow \text{AgCl}$ langsam, so daß Chlor bequem abgetrennt werden kann. Wir haben mit Hilfe dieser Reaktion eine photoelektrochemische Zelle mit einer Leerlaufspannung von etwas mehr als 1 Volt aufgebaut. Ein wichtiger Teil unserer Forschungsarbeit bestand zunächst darin, eine geeignete Meßapparatur zu entwickeln, mit der reproduzierbare und möglichst quantitative photochemische Experimente an wässrigen Dispersionen durchgeführt werden können (Abbildung 11).

Ein Reaktionsgefäß, das über genügend Anschlußmöglichkeiten für pH-, O_2 -, Cl_2 -, H_2 -Sensoren, Mikrobüretten, z. B. für die Zugabe von Natronlauge oder Schwefelsäure, sowie Elektroden usw. verfügt, wird von unten mit monochromatischem Licht genau bekannter Leistung belichtet. Lichtintensität, Monochromatoreinstellung, Kantenfilter und pH-Wert der Dispersion werden von einem Klein-Computer aus gesteuert, der auch alle Meß-Signale erfaßt. Mit unserer Experimentiertechnik konnten wir nachweisen, daß sowohl die photochemische Sauerstoffentwicklung (Gleichung 8) als auch die photochemische Chlorentwicklung (Gleichung 10) einer Eigensensibilisierung unterliegen [10, 20–22]. **Eigensensibilisierung** bedeutet, daß ein System, das zunächst gegen Belichtung bei einer bestimmten Wellenlänge unempfindlich ist, nach Belichten mit Photonen größerer Energie auch im langwelligen Bereich

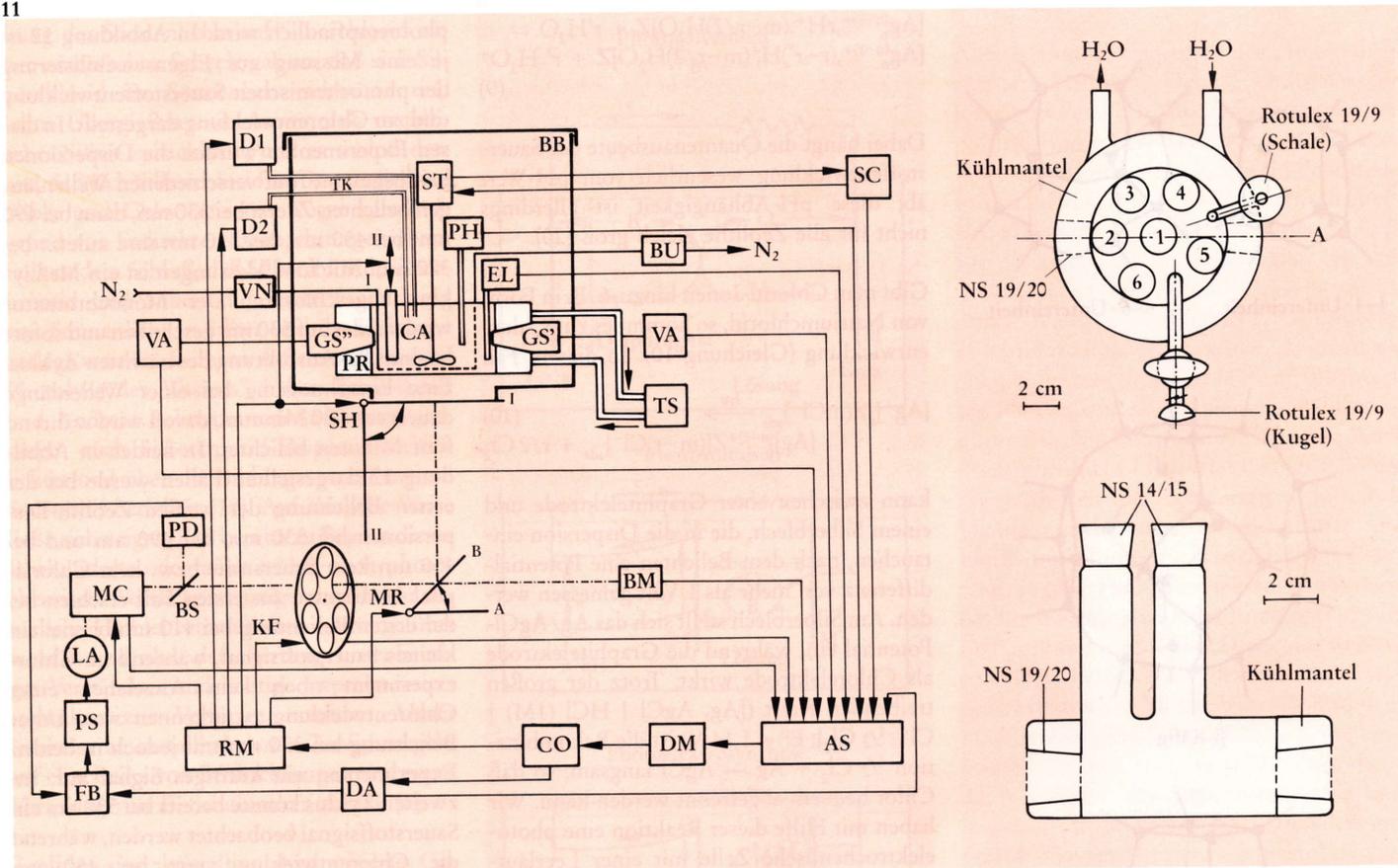
photoempfindlich wird. In Abbildung 12 ist je eine Messung zur Eigensensibilisierung der photochemischen Sauerstoffentwicklung und zur Chlorentwicklung dargestellt. In diesen Experimenten wurden die Dispersionen bei insgesamt fünf verschiedenen Wellenlängen belichtet. Zuerst bei 530 nm, dann bei 490 nm, bei 450 nm, bei 410 nm und zuletzt bei 370 nm. Mit fünf Messungen ist ein Meßzyklus abgeschlossen. Der Monochromator wird wieder auf 530 nm geschoben und sofort beginnt die Ausführung des nächsten Zyklus. Eine Einzelmessung bei einer Wellenlänge dauert etwa 30 Minuten, davon wird während fünf Minuten belichtet. In beiden in Abbildung 12 dargestellten Fällen wurde bei der ersten Belichtung der weißen Zeolith-Dispersionen bei 530 nm, bei 490 nm und bei 450 nm kein Sauerstoff- bzw. kein Chlorsignal beobachtet. Im ersten Fall erschien bei der ersten Belichtung bei 410 nm bereits ein kleines Sauerstoffsignal, während im Chlorentwicklungsexperiment noch kein Anzeichen einer Chlorentwicklung zu erkennen war. Unter Belichtung bei 370 nm trat jedoch in beiden Experimenten ein kräftiges Signal auf. Im zweiten Zyklus konnte bereits bei 530 nm ein Sauerstoffsignal beobachtet werden, während die Chlorentwicklung erst bei 450 nm schwach einsetzte. Nach dem dritten Zyklus erstreckte sich die Photoempfindlichkeit aber in jedem Fall bis 530 nm und nach noch längeren Wellenlängen. Wir stellten fest, daß auf die Belichtung bei 370 nm ganz verzichtet werden kann, wenn die Reaktion einmal weit genug fortgeschritten ist. Die Photoempfindlichkeit erstreckt sich dann über den ganzen sichtbaren Spektralbereich.

Weil Chlor nur in saurem Milieu thermodynamisch stabil ist und oberhalb von pH 4 mit Wasser zu Hypochlorit reagiert und in alkalischen wässrigen Lösungen je nach Bedingungen mehr oder weniger schnell nach Gleichung (11) zerfällt, ist es interessant, die pH-

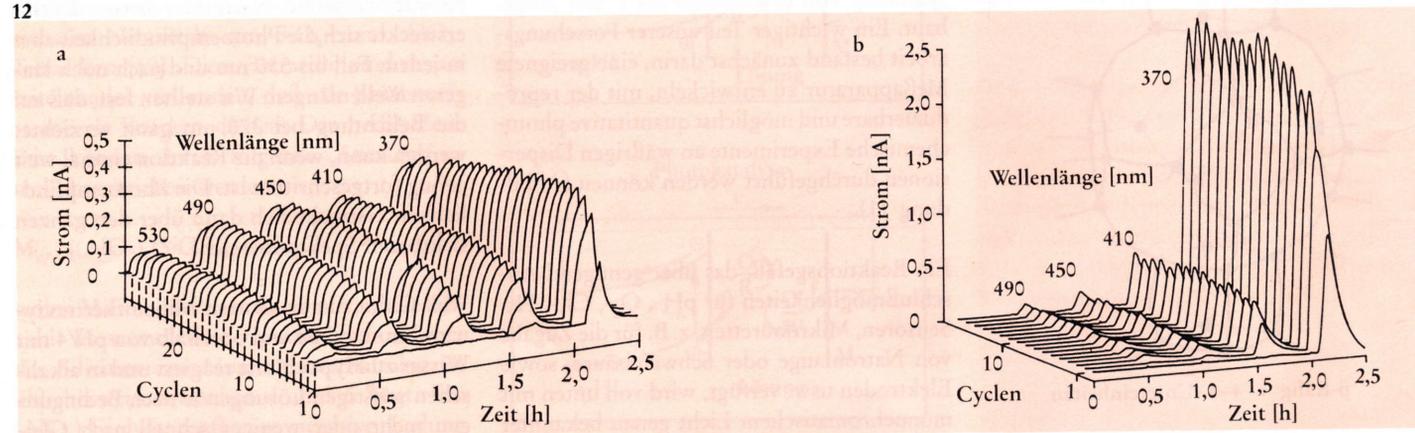


Abhängigkeit der Photoreaktion der Silberzeolithe in Gegenwart von Chlorid-Ionen zu untersuchen. Das Ergebnis dieser Experimente mit einer Silberzeolith-A-Dispersion ist in Abbildung 13 dargestellt [23]. Bei pH 4,1 erscheint ein kräftiges Chlorsignal, das mit zunehmendem pH-Wert rasch abnimmt, aber erst im stark alkalischen Bereich ganz verschwindet. Ein signifikantes Sauerstoffsignal wird erst bei pH 9,4 beobachtet. Wird

11



12



13

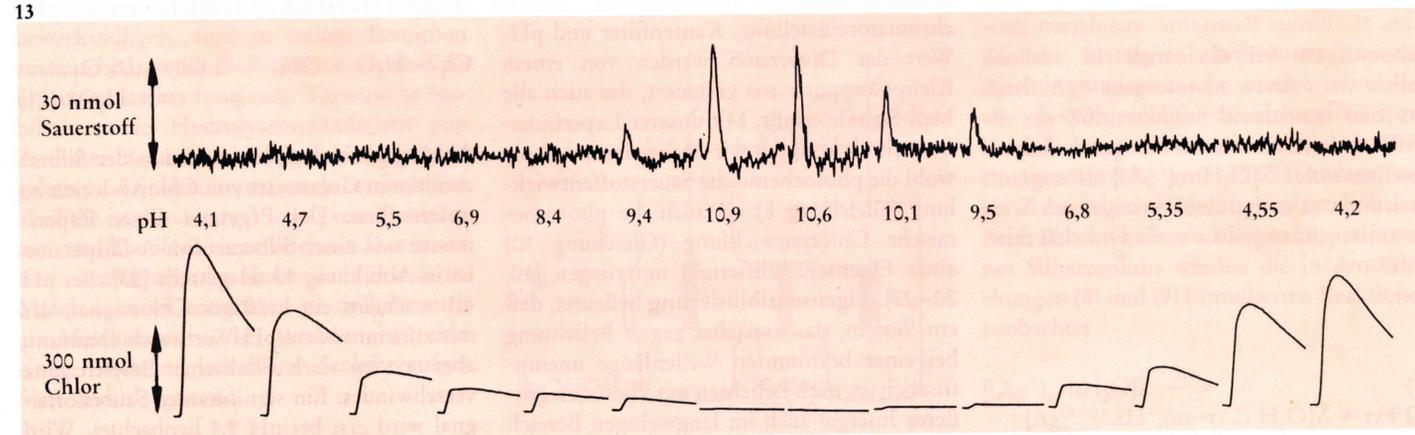
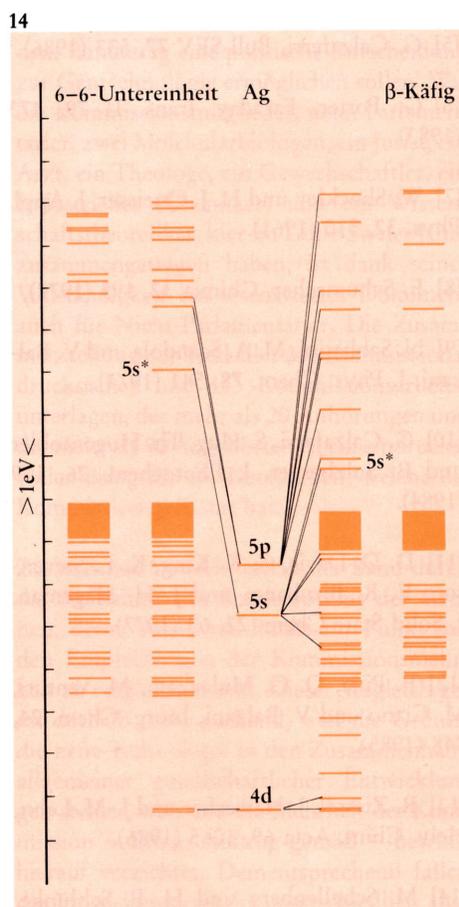


Abb. 11. Apparatur zur Untersuchung von Photoredoxreaktionen. Als Lichtquelle dient eine Xenonhochdrucklampe LA mit Speisegerät PS, Rückkopplung FB und Photodiode PD. Auf den Monochromator MC folgt ein Strahlteiler BS, Kantenfilter KF, ein drehbarer Spiegel MR und das Bolometer BM oder der Verschuß SH. Der Photoreaktor PR befindet sich in einem schwarzen Kasten BB und ist mit Gassensohren GS', GS'', einer pH-Elektrode PH, weiteren Elektroden EL, einem Graphitstab CA, einem Rührer ST und zwei Anschlüssen TK für die Mikrodosimetern D1, D2 ausgerüstet. Der Stickstoffstrom N₂ wird über ein Doppelnadelventil VN und ein „Bubble Meter“ BU geregelt. Die elektrischen Signale werden via Analogscanner AS an ein Digitalvoltmeter DM gegeben und in den Kleincomputer CO geführt, der über eine Relaismatrix RM und einen Digital-Analogwandler DA das Experiment steuert. Auf der rechten Seite sind Schnitt und Aufriß des Photoreaktors PR gezeichnet.

Abb. 12. a) Eigensensibilisierung der Sauerstoffentwicklung aus einer wäßrigen Silberzeolith-Dispersion bei pH 6 (1 nA · s entspricht 3,94 nl O₂). b) Eigensensibilisierung der Chlorentwicklung aus einer wäßrigen Silberzeolith-Dispersion in Gegenwart von Cl⁻ bei pH 3,8 (1 nA · s entspricht 2,0 nl Cl₂). Die Signale bei 530 nm sind nicht eingezeichnet, entsprechen jedoch ungefähr jenen bei 490 nm. Das Integral unter einem Signal entspricht der Gasmenge, die während der ca. fünf Minuten dauernden Bestrahlung entstanden ist. Die gesamte eingestrahelte Lichtleistung betrug in beiden Fällen 9 mW.

Abb. 13. pH-Abhängigkeit der Photosauerstoff- und der Photochlorentwicklung aus einem Silberzeolith in Gegenwart von Cl⁻ bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 370 nm. Die Meßkurven sind so gezeichnet, daß die momentane Sauerstoff- und Chlorkonzentration in der Dispersion direkt abgelesen werden kann.

Abb. 14. Auf der linken Seite ist das Korrelationsdiagramm zwischen einer leeren 6-6-Untereinheit und einer 6-6-Untereinheit mit einem Ag⁺ im Zentrum dargestellt, und die rechte Seite zeigt das Korrelationsdiagramm zwischen einem leeren β-Käfig und einem β-Käfig, der [Ag₃(H₂O)₃]³⁺ enthält. Der farbige Balken repräsentiert in



jedem Fall den höchsten besetzten Bereich (HOMO-Bereich), der im Fall der 6-6-Untereinheit aus 52 und im Fall des β-Käfigs aus 107 Niveaus besteht, die auf den Sauerstoffatomen lokalisiert sind.

die Lösung dann allmählich wieder angesäuert, so steigt das Chlorsignal wieder an. Wir vermuten, daß im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich Hypochlorit gebildet wird, das mit unseren für Sauerstoff und Chlor selektiven Sensoren nicht registriert werden kann.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen also, daß mit sichtbarem Licht photochemische Sauerstoffentwicklung aus einer wäßrigen Silberzeolith-Dispersion in einer thermodynamisch günstigen Reaktion möglich ist. Der nächste Schritt – an dem zur Zeit bei uns ge-

arbeitet wird – besteht darin, das photochemisch gebildete, sehr fein verteilte Silber in einer günstigen Reaktion wieder zu oxidieren. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß das elektrochemische Potential von sehr fein verteiltem Silber ganz anders sein kann, als das von normalem festem Silber (Bulksilber).

Wir wollen uns hier noch die Frage stellen, wie es kommt, daß durch Belichtung von Silberzeolith-Dispersionen in Abwesenheit von Chlorid-Ionen Sauerstoff gebildet werden kann. Grundsätzlich ist die Beschreibung eines heterogenen Photoredoxsystems komplex. Man kann jedoch versuchen, mit einer idealisierten Betrachtungsweise die für eine Fragestellung wichtigsten Elemente zu erfassen. In diesem Sinn haben wir eine Reihe von quantenchemischen Rechnungen an Zeolithsystemen ausgeführt und dabei gefunden, daß beim Einführen von Ag⁺ in den Käfig einer 6-6-Zeolithuntereinheit (vgl. Abbildung 10) zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) zwei neue Orbitale – ein 5s*- und ein 5p*-Niveau – erzeugt werden. Dieser Befund geht aus dem in Abbildung 14 links dargestellten Korrelationsdiagramm zwischen einer leeren und einer mit einem Ag⁺ besetzten 6-6-Untereinheit hervor. Der oberste Orbitalbereich ist als Balken skizziert. Er setzt sich aus 52 Orbitalen zusammen, die überwiegend an den Sauerstoffatomen lokalisiert sind. Die Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffatomen ist so gering, daß man diesen Bereich als Ansammlung von lokalisierten Zuständen auffassen muß und nicht als Bandstruktur. Bei der elektronischen Anregung vom HOMO des Zeolithgerüsts in das 5s*-Orbital wird ein Elektron von dem Zeolithgerüst auf das Metallkation übertragen [24]. Bei jedem dieser Charge-Transfer-Übergänge wird das Zeolithgerüst oxidiert, so daß letztendlich Sauerstoff freigesetzt wird. Da sich die Oxidationszahlen von Si⁴⁺ und Al³⁺ dabei nicht ändern, muß der Sauerstoff aus dem Wasser stammen. In unseren Experimenten werden die Dispersionen im Verlauf der Sauerstoffproduktion saurer, so daß der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge laufend nachkorrigiert werden muß.

Hydratisiertes Ag⁺ absorbiert kein Licht der Wellenlänge 370 nm. Das heißt, daß nur jene Ag⁺-Ionen aktiv sein können, die zumindest teilweise durch das Zeolithgerüst koordiniert werden. Auf der rechten Seite der Abbildung 14 ist das Korrelationsdiagramm

zwischen einem leeren β -Käfig und einem mit $[\text{Ag}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ gefüllten Käfig dargestellt, dessen Struktur von Kim und Seff [25] bestimmt worden ist.

Hydratisierte Silberzeolithe A sind weiß, werden durch Dehydratisierung im Vakuum jedoch gelb. Dehydratisierung bei höherer Temperatur kann zu rot gefärbten Proben führen. Erneute Zugabe von Wasser läßt die Farbe wieder verschwinden. Das von uns berechnete MO-Diagramm für einen mit $[\text{Ag}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ gefüllten β -Käfig (vgl. Abbildung 10) liefert zwanglos eine Erklärung für diese Farben, die als Sauerstoff \rightarrow Silber-Charge-Transfer-Übergänge interpretiert werden können [26].

Zusammenfassung

Die wichtigsten Ziele der Versuche zur photochemischen Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie sind die Wasserspaltung, die Kohlendioxidreduktion und die Stickstoffreduktion. Wenn wir von indirekten Möglichkeiten, wie sie in Abbildung 1 zusammengestellt sind, absehen, so gilt, daß noch keine dieser Reaktionen vollständig gelungen ist. In Anbetracht der Relevanz der Fragestellung, den Schwierigkeiten, die zu überwinden sind, und der Faszination, die von dem Problem ausgehen kann, ist allerdings bis heute recht wenig Forschungsarbeit geleistet worden. Anhand der von uns studierten Photoredoxeigenschaften von metallbeladenen Zeolithen haben wir einen Weg gezeigt, wie an diesem Problem gearbeitet werden kann und einige andere Möglichkeiten angedeutet.

Literatur

- [1] METEONORM Theorie für den Solarplaner, Bundeseamt für Energiewirtschaft der Schweiz, Infosolar, Ch-5200 Brugg 1985.
- [2] W. L. Borst und F. Fricke, Phys. unserer Zeit **10**, 35 (1979).
- [3] R. Sizmann, Solar Energy **85** ESA SP-240 **1985**, 5.
- [4] J. F. Reber und M. Rusek, J. Phys. Chem. **90**, 824 (1986).
- [5] G. Calzaferri, Bull SEV **77**, 533 (1986).
- [6] G. Porter, Faraday Trans. II **79**, 473 (1983).
- [7] W. Shockley und H. J. Queisser, J. Appl. Phys. **32**, 510 (1961).
- [8] E. Schumacher, Chimia **32**, 193 (1978).
- [9] N. Sabbatini, M. A. Scandola und V. Balzani, J. Phys. Chem. **78**, 541 (1974).
- [10] G. Calzaferri, S. Hug, Th. Hugentobler und B. Sulzberger, J. Photochem. **26**, 109 (1984).
- [11] D. D. Davis, G. K. King, K. L. Stevenson, E. R. Birnbaum und J. H. Hageman, J. Solid State Chem. **22**, 63 (1977).
- [12] F. Pina, Q. G. Mulazzani, M. Venturi, M. Ciano und V. Balzani, Inorg. Chem. **24**, 848 (1985).
- [13] R. Ziessel, J. Hawecker und J.-M. Lehn, Helv. Chim. Acta **69**, 1065 (1986).
- [14] M. Schellenberg und H. P. Schlunke, Chem. unserer Zeit **10**, 131 (1976).
- [15] The Sixth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 21. – 25. Juli 1986, Paris; Abstracts.
- [16] A. Fujishima und K. Honda, Nature **238**, 37 (1972); A. Fujishima, K. Kohayakawa und K. Honda, J. Electrochem. Soc. **122**, 1487 (1975).
- [17] H. W. Vogel, Ann. Phys. **CXIX**, 407 (1863).
- [18] E. Baur und A. Rebmann, Helv. Chim. Acta **IV**, 256 (1921).
- [19] L. Puppe, Chem. unserer Zeit **20**, 117 (1986).
- [20] G. Calzaferri, Chimia **40**, 74 (1986).
- [21] G. Calzaferri und W. Spahni, J. Photochem. **32**, 151 (1986).
- [22] B. Sulzberger und G. Calzaferri, J. Photochem. **19**, 321 (1982).
- [23] G. Calzaferri und W. Spahni, Chimia **40**, 435 (1986).
- [24] G. Calzaferri und L. Forss, Helv. Chim. Acta **69**, 873 (1986).
- [25] Y. Kim und K. Seff, J. Phys. Chem. **82**, 1071 (1978).
- [26] G. Calzaferri und L. Forss, Helv. Chim. Acta **70**, 465 (1987).

Dr. W. Spahni, geb. 1955 in Zürich, studierte Chemie an der Universität Bern mit Diplomabschluß 1981 und promovierte 1986 bei G. Calzaferri mit „Photoredoxreaktionen mit metallbeladenen Zeolithen und Vorarbeiten mit Charge-Transfer-Komplexen“. Anschließend Mitarbeit an einem Projekt zum Aufbau einer photoelektrochemischen Silber/Chlorzelle. Seit 1. Mai 1987 Forschungschemiker bei der Typon AG für photographische Industrie in Burgdorf/Schweiz.

Lars Forss, geb. 1956 in Stockholm, studierte Chemie an der Universität Bern mit Diplomabschluß und promovierte 1987 bei G. Calzaferri mit der Arbeit „Elektrochemische Struktur von Kupfer- und Silber-Zeolithen“.

PD Dr. G. Calzaferri, geb. 1941 in Ilanz/Schweiz, 1957 bis 1961 Drogistenlehre, Laborantenpraktikum in den Emser Werken, 1962 bis 1965 Chemiestudium mit Diplomabschluß am Technikum Winterthur. Berufstätigkeit auf dem Gebiet der Textilchemie bei der Triatex AG, Zürich. Chemiestudium an der Université de Fribourg, Arbeiten zur Dissertation in den Forschungslaboratorien der Ciba-(Geigy) AG in Marly, Promotion 1971. „Post-doc“ am Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel. Physikalisch-chemische Untersuchungen im Zusammenhang mit der Arzneimittelforschung bei der Ciba-Geigy AG, Basel. Im Juli 1973 Oberassistent mit Lehrauftrag am Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Universität Bern. 1978 Venia Docendi für spezielle Gebiete der anorganischen und physikalischen Chemie. Seit 1981 Mitglied der Eidgenössischen Kommission zur Nutzung von Sonnenenergie (KNS).