

Elektrochemie und künstliche Photosynthese zur Spaltung von Wasser in seine Elemente: Über exzellente Wissenschaft, Versprechungen, und die Probleme des Transfers

Markus Antonietti*, Alexandr Savateev

Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Colloid Chemistry, Research Campus Golm, Am Mühlenberg 1, 14476 Potsdam (Germany)

Zusammenfassung: Die Spaltung von Wasser in seine Elemente Wasserstoff und Sauerstoff ist eines der meistbeschriebenen Themen der Materialwissenschaften und Elektrochemie unserer Tage, wohl bedingt durch die Umstellung auf neue Energiezyklen. Dieser Bericht analysiert ein paar der Probleme, diese Technik auch wirklich anzuwenden und berichtet über unsere Suche nach Alternativen mit höherer Wertschöpfung. Die Freisetzung von Sauerstoff, welche für die Aufnahme der Löcher bei den involvierten Redox-Ketten nötig ist, ist ein kinetisch komplizierter Prozess mit hohen Überpotentialen, während das Produkt buchhalterisch mit keinem Wert behaftet ist. Atmosphärischer Sauerstoff ist immer noch umsonst. Trotz der teilweise ausgezeichneten Forschung in Deutschland, Europa, und der ganzen Welt erscheint der Transfer in die industrielle Anwendung weitgehend unattraktiv, und die Versprechungen vieler Kollegen, mit der Finanzierung ihrer Forschung zu einer nachhaltigen Gesellschaft beizutragen, baut eine Last auf, die schwer abzubezahlen ist. Hier als ein Weg aus diesem Dilemma wird die Suche nach alternativen möglichen Zielen der (Photo)Elektrochemie beschrieben, welche Wege zu werthaltigeren Chemieprodukten entlang einfacher und verlustfreier Prozesse sind.

Das künstliche Blatt, aber Materialien für die menschengemachte Photosynthese im generellen sind im Fokus der modernen Materialchemie (als Beispiele siehe Refs. **1-3**). Ähnliches gilt für die alternative Nutzung von Überschussenergie, sogenannter „gestrandeter Energie“ aus Windkraft und Sonne zur elektrochemischen Spaltung von Wasser (für die weiterführende Lektüre siehe exemplarisch Refs. **4-7**). Auch hier entwickeln Wissenschaftler und Ingenieure mit größtem Enthusiasmus Katalysatoren zur Oxidation und Reduktion von Wasser, von denen viele aus unserem Blickwinkel Meisterstücke wissenschaftlicher Kreativität und Exzellenz sind. Aber viele (ja, auch unsere Arbeitsgruppe) versprechen als Ergebnis eine bessere Welt, wohl auch um die finanzielle Unterstützung zu rechtfertigen, und wir sollten eben auch die Möglichkeiten einer echten Anwendung ernst bedenken, oder: Können wir unsere Versprechen überhaupt halten?

Nach jetziger Sicht wäre aber der so erzeugte Wasserstoff ökonomisch einfach nicht wettbewerbsfähig mit den jetzigen fossilen Herstellungsverfahren, da aus dem Fracking gewonnenes Erdgas und andere Methanquellen gerade den Energiemarkt überschwemmen. Unter Annahme eines 2 Volt Elektrolyseurs und einem Preis von 1 kWh Ökostrom für 0.1 € kostet 1 kg so erzeugter grüner Wasserstoff 5.37 €/kg, nur die Energiekosten, und ohne Investitionen, Personalkosten oder andere Infrastrukturmaßnahmen. Methan für 120 -160 €/t kann „CO₂-Emissionsfrei“ durch thermische Zersetzung in fossilen Wasserstoff für etwa 0.8 €/kg überführt werden, ebenfalls ohne Berechnung von Sekundärkosten. Es ist klar, dass nur großzügigste öffentliche Subvention eine solche Lücke schließen kann, und aus unserer Sicht gibt es bessere Verwendungen für Steuergelder, als den „Zeitgeist“ in Form einer spezifischen Technologie für 20 Jahre einzusperren. Aus dieser Sicht wird kein Unternehmen selbst in eine perfekte Technologie in diese Richtung investieren, da der ökologische Mehrwert deutlich geringer als die hohen Zusatzkosten ist.

Eine ähnlich brutale Bilanzierung gilt auch für die ebenfalls oft diskutierte Nutzung von grünen Elektronen für die CO₂-Reduktion anstatt der Wasserstoff-Erzeugung. Auch hier ist der erzielbare Preis pro investiertes Elektron, was den Prozess in Frage stellt, und so lange

man günstig Wasserstoff aus Methan machen kann, wird der umgekehrte Prozess zu einem gewaltigen Verlustmanöver. Andere sehr prominente Forscher dieser Richtung argumentieren, dass der Preis für Solarenergie weiter fallen wird, ähnlich den empirischen Gesetzen zur Steigerung der Computerleistung **(8)**. Wir bezweifeln das zum einen in dieser Form (weil Energie mit einer Masse verknüpft ist, im Gegensatz zu Daten), aber selbst wenn man in einem idealistischen Ansatz Solarenergie für umsonst annimmt, wird die Wertschöpfung aus der Sonne immer durch die Solarkonstante beschränkt. Die Sonneneinstrahlung in Deutschland kann (für eine allgemein erhoffte 10%ige Umsetzung von Sonnenenergie in chemische Produkte) in 2 kg Wasserstoff pro m² und Jahr umgerechnet werden. Können wir mit diesem Ertrag 1 m² eines eher komplizierten Gerätes, voll mit Nano- und Mikrostrukturen und seltenen Elementen konstruieren und betreiben? Offensichtlich haben wir dafür dann nur 20 €/m² zur Verfügung, sehr lange Lebensdauern und Katalysatorzyklen größer als 10¹¹ bereits angenommen. Es gibt keinen Ausweg aus der Realität dieser Zahlen: je preiswerter die Energie, desto geringer der Spielraum für Investitionen in die APS-Maschine. Es ist eher so, dass hohe Energiepreise innovative Technologien erlauben, und nicht – wie beschrieben, das umgekehrte Szenario.

Unter Kenntnis all dieser Realitäten könnte jetzt ein Antagonist des Klimawandels all diese wissenschaftlichen Großprojekte als Chimären bezeichnen, und wir Wissenschaftler könnten nur leicht beschämt unsere Naivität zugeben, da wir die Welt der Ökonomie als auch die „Verdünntheit“ von Sonnenlicht ignoriert haben. Eine solche Niederlage der Vernunft – bei solch reicher Wissenschaft – ist aber nicht akzeptabel, und der Vorschlag ist, das Problem neu zu betrachten, allerdings unter Berücksichtigung von Ökonomie und realen Gegebenheiten. In unserer eigenen Arbeit haben wir uns in den letzten Jahren mit alternativen Zielen für die grüne Elektrochemie und die künstliche Photosynthese beschäftigt und Moleküle betrachtet, die eben lohnender als Wasserstoff und Sauerstoff sind.

Wenn man zum Beispiel auf der Kathodenseite die Sauerstoffreduktion betrachtet und sich auf den 2-Elektronen Transfer anstelle des üblicherweise betrachteten 4-Elektronen Übergang fokussiert, so erhält man das gut handelbare Wasserstoffperoxid als Produkt, und das noch als sichere wässrige Lösung. Unter Annahme der oben diskutierten Kostenlinien ergibt sich für die elektrochemische Synthese von 1 kg H₂O₂ über Photoelektrochemie zu 0.32 €/kg, das ist deutlich weniger als der jetzige Vollkosten-Marktpreis. Mit Metallkatalysatoren ist diese Elektrochemie praktisch unmöglich, als die meisten Katalysatormetalle eben auch H₂O₂ zersetzen, aber geeignete gewählte Kohlenstoff-Katalysatoren aus unserer Gruppe sind jedoch sehr selektiv und katalysieren nur den 2-Elektronen Reduktionsprozess, nicht aber die beiden Konkurrenzreaktionen **(9)**.

Der wahre Vorteil von einfacher Elektrochemie ist in diesem Fall, dass das Peroxid dezentral und in kleinen Dosen nach Bedarf hergestellt werden kann, z.B. für Desinfektions- und Bleichzwecke. Damit werden der Transport und die Speicherung dieses doch gefährlichen Produkts minimiert. Hierzu muss man wissen, dass Peroxide, Perborate und auch Percarbonate einen Großteil von Weißwaschmitteln konstituieren. Elektrochemie könnte in dieser Art ein Teil moderner Haushaltsgeräte werden und damit den Öko-Fußabdruck von privaten Waschprozessen minimieren helfen.

Auf der anderen Elektrodenseite ist die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff der Standardprozess, aber wie erwähnt ein „Flaschenhals“ von allen Licht-zu-Treibstoff, oder Strom-zu-Treibstoff Prozessen. Diese Reaktion ist eine wohl analysierte, sehr komplexe 4-Elektron Kaskade, ist mit einem Spin-Transfer Problem behaftet (da molekularer Sauerstoff üblicherweise im Triplett Zustand kommt) und daher sehr langsam. Selbst der beste nanostrukturierte Hybrid-Elektrokatalysator benötigt ein Überpotential von 0.20 – 0.30 Volt, d.h. zumindest 20 % der investierten elektrischen Energie geht schon vom Beginn für diese Halbreaktion verloren. Tarascon und Yang **(10)** rezensierten, dass in den meisten praktischen

Fällen die Oxidationsreaktion zudem zu langsam ist, was damit auch die Treibstoff-Produktivität auf der anderen Seite einschränkt. Viele moderne grüne Chemiker vergessen in diesem Kontext, dass die Elektrolyse auf der Megaskala die Chloralkali-Elektrolyse ist **(11)**, welche eben nicht nur ein Produkt, sondern drei wichtige Produkte generiert, nämlich Chlor, Natronlauge, und Wasserstoff, und das ist ein großartiger Nutzen von allen involvierten Komponenten. Dieser Prozess wäre auch als globaler Beitrag zum Klimawandel relevant: der Energieeintrag für die Chloralkali-Elektrolyse liegt zumindest auf der Skala der Zementindustrie, und Bundesländer wie Nordrhein Westfalen könnten ihre Ökobilanz maßgeblich verbessern. Da das Standard-Oxidationspotential von Chlor (1.36 Volt) recht nahe der Wasser-Oxidation (1.23 Volt) ist, ist es tatsächlich viel einfacher, Chlorchemie zu betreiben als Sauerstofferzeugung.

Erste Beobachtungen in künstlichen Photosynthese-Systemen **(12, 13, 14)** zeigten eine sehr starke Erhöhung der Effizienz der Wasserstofferzeugung, wenn die Reaktion in Modell-Salzwasser oder Phosphatpuffern durchgeführt wurde, und die Quanteneffizienz stieg auf Werte größer 50 %. Man muss betonen, dass damit der Gesamtprozess aus lichtgetriebenen Ladungsträgererzeugung, Wasserstofferzeugung sowie der Chlorgebundenen Oxidationsreduktion nicht allzu weit vom Ideal abläuft, und das alles in einem einfachen Becherglas! Das erzeugte Natriumhypochlorite ist ein verkäufliches Produkt, wird zu Desinfektionszwecken eingesetzt, und erzeugt, einmal angesäuert, molekularen (Singlett) Sauerstoff. Auch hier würde damit die Kombination einer Solarzelle und eines einfachen Elektrolyseurs dezentral und überall den Zugang zu einem Desinfektionsmittel und Wasserstoff erlauben.

Wir möchten zusammenfassen, dass die scheinbar einfachste Reaktion der Photosynthese, die Spaltung von Wasser, unserer Meinung nach eine Zielreaktion ist, die unnötig kompliziert ist, während gleichzeitig der erzeugte gesellschaftliche Nutzen gering bleibt. Das macht den Transfer von Wissenschaft in die Anwendung schwierig. Die moderne Chemie ist jedoch in der Lage, dies durch Berücksichtigung anderer „Bergauf-Photosynthesen“ zu kompensieren und Lösungen und Geräte jenseits des biologischen Vorbildes zu realisieren. Sehr ähnliche Argumente gelten auch für die Nutzung solaren Wasserstoffs zur CO₂ Fixierung: jede Machbarkeitsanalyse muss hier eben die ganze Kette betrachten und Werte und Kosten in Bezug setzen.

Von einem wissenschaftstheoretischen Punkt her ist es interessant zu fragen, warum wir eigentlich so sehr auf die Sauerstofferzeugung fixiert sind, um die Oxidationsäquivalente abzuarbeiten, und die Antwort ist natürlich, dass wir einfach davon ausgehen, dass die Natur schon das Optimale gemacht haben wird. In dem von uns am ganzen Institut betriebenen Feld der biomimetischen Materialwissenschaft ist es jedoch ein wertvoller Ansatz, ein in der Natur gefundenes Prinzip auch außerhalb der natürlichen Materialrestriktionen anzuwenden und zu generalisieren, d.h. wir dürfen den Probenraum der (vergleichsweise instabilen) Proteine verlassen und hin zu modernen Stickstoff-Kohlenstoff-Materialien übergehen, die einfachere, skalierbare und auch deutlich anwendungsbreitere Photoredox-Systeme erlauben.

Literaturhinweise

- (1) Chong Liu, Brendan C. Colón Marika Ziesack, Pamela A. Silver, Daniel G. Nocera**
Water splitting–biosynthetic system with CO₂ reduction efficiencies exceeding photosynthesis
Science 352, 1210-1213 (2016)
- (2) Nocera, Daniel G.**
The Artificial Leaf
Accounts of Chemical Research 45, 767-776 (2012)

- (3) **Joya, KS; Joya, YF; Ocakoglu, K.; van de Krol, R.**
Water-Splitting Catalysis and Solar Fuel Devices: Artificial Leaves on the Move
ACIE 52, 10426-10437 (2013).
- (4) **Joya, KS; de Groot, HJM**
Biomimetic molecular water splitting catalysts for hydrogen generation
International Journal of Hydrogen Energy 37 8787-8799 (2012)
- (5) **McCrory, CCL; Jung, S.; Peters, JC; Jaramillo, TF.**
Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction
J Am Chem Soc. 135, 16977-16987 (2013)
- (6) **Dau, H.; Limberg, C.; Reier, T. ; Risch, M. ; Roggan, S. ; Strasser, P.**
The Mechanism of Water Oxidation: From Electrolysis via Homogeneous to Biological Catalysis
ChemCatChem 2, 724-761 (2010)
- (7) **Liang Y., Li Y, Wang H, Dai H.**
Strongly Coupled Inorganic/Nanocarbon Hybrid Materials for Advanced Electrocatalysis
J. Am. Chem. Soc. 135 (6), 2013–2036 (2013)
- (8) **Chu, S.; Cui, Y.; Liu, N.**
The path towards sustainable energy
Nat. Mater. 16, 16-22 (2017)
- (9) **Fellinger TP, Hasché F, Strasser P, Antonietti M.**
Mesoporous Nitrogen-Doped Carbon for the Electrocatalytic Synthesis of Hydrogen Peroxide
J. Am. Chem. Soc. 134, 4072–4075 (2012)
- (10) **Yang P.; Tarascon JM**
Towards systems materials engineering
Nat.Mater. 11, 560-563 (2012)
- (11) **Centre for Industry Education Collaboration**
Chlorine
<http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/chlorine.html>
- (12) **Lin, L.; Ou, H.; Zhang, Y.; Wang, X.**
Tri-s-triazine-Based Crystalline Graphitic Carbon Nitrides for Highly Efficient Hydrogen Evolution Photocatalysis
ACS Catal. 6 (6), pp 3921–3931 (2016)
- (13) **Ye, C.; Li, JX; Li, ZJ; Li, XB; Fan, XB; Zhang, LP; Chen, B.; Tung, CH; Wu, LZ**
Enhanced Driving Force and Charge Separation Efficiency of Protonated g-C₃N₄ for Photocatalytic O₂ Evolution
Adv. Mater., 2017, 29, 1606009
- (14) **Zhang, G.; Li, G.; Lan, ZA; Lin, L.; Savateev, A.; Heil, T.; Zafeirotos, S.; Wang, XC.; Antonietti, M.**
Optimizing Optical Absorption, Exciton Dissociation, and Charge Transfer of a Polymeric Carbon Nitride with Ultrahigh Solar Hydrogen Production Activity
DOI: 10.1002/anie.201706870