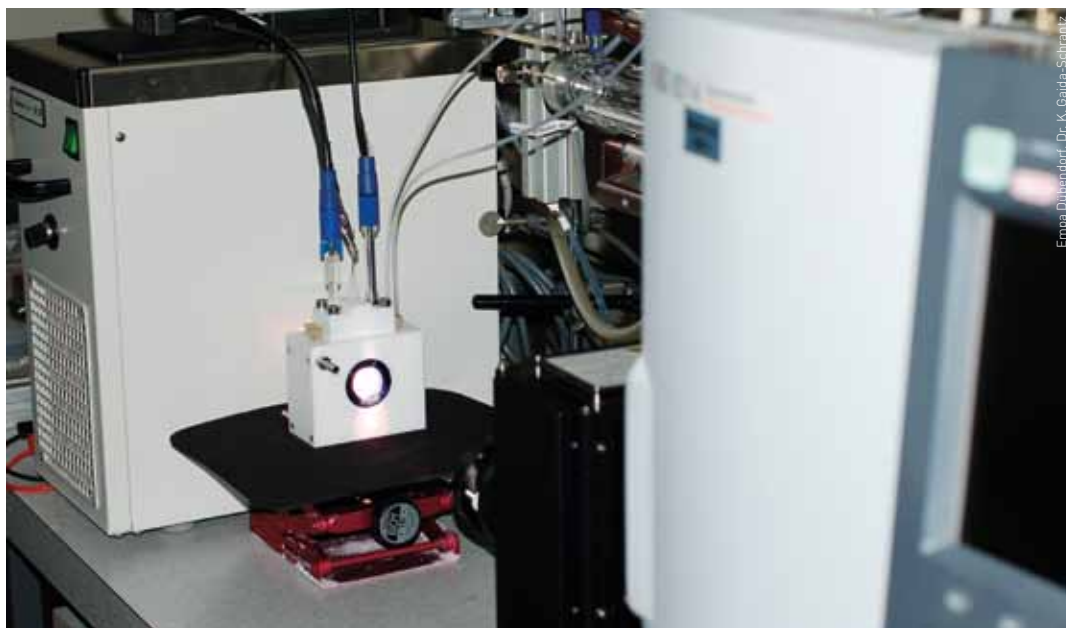


Solarer Wasserstoff und künstliche Photosynthese

Aus Sonnenlicht kann direkt Wasserstoff hergestellt werden, ohne den Umweg über Photovoltaik und Elektrolyse zu nehmen. Aktuelle Forschungsergebnisse zeigen, dass dies eine wirtschaftlich attraktive Alternative sein könnte für solare Treibstoffe.



Die photoelektrochemische Zelle enthält eine Hämatit-Elektrode in Kalilauge und wird mit einem Solarsimulator belichtet. Der Photostrom wird online gemessen und die entwickelten Gase Wasserstoff und Sauerstoff einem Gas-Chromatographen zugeführt.

Erdöl war der Hauptrohstoff für die individuelle Motorisierung und Mobilität der Gesellschaft des 20. Jahrhunderts. Vor 50 Jahren – im Raumfahrtzeitalter – wähnte man fossile Brennstoffe so unerschöpflich, dass man sie gar als Ausgangsstoffe für synthetische Lebensmittel benutzen wollte («Protein from Petroleum may help solve the world's food problem»; Scientific American, Oktober 1965); eine Vorstellung, die nicht weniger grotesk anmutet als der aktuell umstrittene umgekehrte Fall, nämlich Lebensmittel für die Herstellung von Treibstoff zu verwenden.

Technischer Fortschritt

Wenn grosse Ereignisse ihre Schatten vorauswerfen, dann sind die regelmässig eintreffenden Perioden von knappen Erdöl und Ölpreiserhöhungen («Ölkrisen») sichere Vorböten für das, was uns von der

Titelgeschichte «Die Welt nach dem Öl» in diesem Heft in Aussicht gestellt wird. Es gibt aber Grund zum Optimismus. Fortschritte in der Automobiltechnik wie Hybridmotoren, Biodiesel, Wasserstoffbrennstoffzellen und nicht zuletzt die Optimierung herkömmlicher Verbrennungsmotoren führen dazu, dass immer weniger Erdöl für die Motorisierung pro PS benötigt wird. Die geforderte Ablösung von flüssigen, mineralöl-basierten Treibstoffen durch Wasserstoff fand 1970 im Begriff Hydrogen Economy ihren Ausdruck und wurde etwa 30 Jahre später in den USA zum energiepolitischen Programm. Wasserstoff ist im Prinzip ein Treibhaus-neutraler Energieträger. Der überwiegende Teil des industriell hergestellten Wasserstoffs stammt aus fossilen Brennstoffen wie Erdgas und Kohle, der in einem Hochtemperaturprozess in der Wasser-

gas-Shift Reaktion hergestellt wird. Nur etwa 5 % werden durch direkte Elektrolyse von Wasser hergestellt.

Aus Sonne direkt Wasserstoff

Im Sinne einer möglichst umfassenden nachhaltigen Energieversorgung könnte man sich vorstellen, dass der für den mit Elektrolyse gewonnene Wasserstoff nötige elektrische Strom per Photovoltaik (PV) aus Solarzellen gezogen werden könnte. Das ist im Prinzip möglich. Zumal die Solartechnologie mittlerweile zu einem weltweit bedeutenden Industriezweig gewachsen ist, der ökologischen Strom zu vertretbaren Preisen liefern kann. Ich möchte hier ein alternatives solares Konzept zur Wasserstoffgewinnung vorstellen, das bereits seit langem bekannt ist und gegenwärtig wieder Aufmerksamkeit erfährt. Angesichts sicher zu Ende gehender Erdölvorräte hat

man bereits in den 70er-Jahren versucht, Wasserstoff durch Wasserspaltung mit Sonnenstrahlung durch photoelektrochemische Zellen (PEC, aus dem engl. photoelectrochemical cell) zu gewinnen. Eigentlich ist es die Natur, die uns die solare Wasserspaltung in der Photosynthese vormacht, aus der interessanterweise auch alle fossilen Brennstoffe in Millionen von Jahren entstanden sind. Auch Biomasse ist ein direktes Produkt der Photosynthese.

Halbleitertechnologie

Die PEC kann die Sonnenenergie direkt und ohne den Umweg über das PV-Konzept für die Wasserelektrolyse verwenden. Dem liegt folgender Mechanismus zugrunde: Trifft Licht auf eine Halbleiter-Anode in einem wässrigen Elektrolyten, wird in ihr ein Elektron-Loch-Paar gebildet, wobei das Loch an die Oberfläche driftet und ein Wassermolekül oxidiert und Sauerstoff freisetzt. An der Photokathode geschieht der gegenteilige Prozess unter Bildung von Wasserstoff. Demonstriert wurde dies erstmals in den 70er-Jahren an einer Photoanode aus Titanoxid, an der bei Bestrahlung mit UV-Licht Wasser gespalten und Sauerstoff entwickelt wurde. An der Gegenelektrode, z.B. einem Platinnetz, wurde der Wasserstoff freigesetzt. Für die Wasserspaltung durch Elektrolyse mittels Silizium-basierter Photovoltaik braucht man in der Praxis vier PV-Zellen in Reihe geschaltet; für die photoelektrochemische Wasserspaltung genügt eine einzige PEC-Zelle. Wie bei jeder Technologie steckt auch bei der photoelektrochemischen Wasserstoffgewinnung der Teufel im Detail, auch bei den dafür erforderlichen Materialien. Um das Sonnenlicht



Nanostrukturierung von Eisenoxid führt zu sternförmigen Mustern und zu einer Verdopplung der Photostromdichte (Bildnachweis: Empa Dübendorf, Dr. Rolf Erni).

optimal für solare Wasserstoffgewinnung zu nützen, braucht es als Photoelektroden Halbleiter, deren Bandlücken möglichst gut sowohl optisch auf das Sonnenspektrum wie auch elektronisch auf die Wasseroxidation abgestimmt sind, ohne daran zu korrodieren. Zudem müssen die Materialien und Komponenten so kostengünstig und zuverlässig sein, dass photoelektrochemische Wasserstoffgewinnung zu herkömmlichen Methoden in Konkurrenz treten kann. Titanoxid erfüllt die meisten dieser Voraussetzungen, nutzt aber nur einen geringen UV-Teil des Sonnenspektrums und scheidet damit für solare Anwendungen aus.

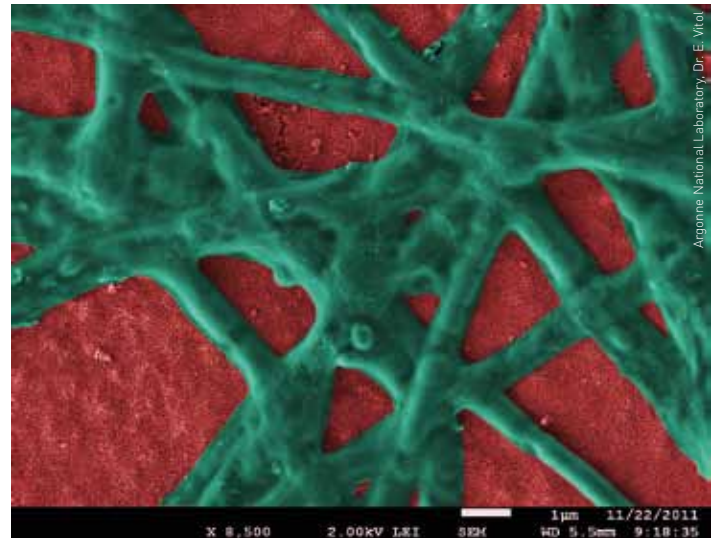
Eisen-Mineral als Anode

Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ein kostengünstiges, leicht verfügbares und nicht giftiges Eisen-Mineral, eignet sich vom Prinzip her gut als Photoanode. Doch erst eine Dotierung mit zum Beispiel Silizium ermöglicht es, die Photostromdichte von anfangs $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ um den Faktor 10 auf $2,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ zu steigern. Der offizielle Rekord im Labormassstab wird derzeit von der EPFL in Lausanne gehalten. Bei der Forschung an Elektrodenmaterialien stellt sich heraus, dass nicht nur die Wahl des Materials, sondern auch die Synthese- und Prozessbedin-

gungen eine massgebliche Rolle für die Funktionalität spielen. So konnten wir an der Empa in Zusammenarbeit mit der Universität Basel zum Beispiel mit einer einfachen hydrothermalen Nachbehandlung von undotierten Hämatitfilmen bereits eine Verdopplung der Photostromdichte erzielen. Bei komplexeren Elektroden spielt nicht nur die Wahl der chemischen Elemente, sondern auch die Architektur der Komponenten eine Rolle. Die Effizienz von Wolframoxid, einem weiteren Photoanodenmaterial, lässt sich zum Beispiel mit Dotierung von 5-wertigem Molybdän steigern; allerdings nur, wenn letzteres als dünne Schicht von Molybdänoxid auf die Wolframoxid-Elektrode aufgebracht wird. Die blosse Dotierung mit Molybdän im Volumen des Wolframoxids führt sogar zu einer Verminderung der Photostromdichte.

Proteine fangen Licht ein

Ein sich neu zeigender Trend ist die Funktionalisierung von Photoelektroden mit Proteinen, wie man sie aus der Photosynthese kennt. Wir konnten zeigen, dass sich die Photostromdichte einer undotierten Hämatit-Photoanode verdoppeln lässt, wenn man sie mit Phycocyanin behandelt, einem Protein aus blaugrünen Algen. Diese Algen sind ein günstiger und vor allem



Funktionalisierung von Eisenoxid(roter Untergrund) mit Phycocyanin (grünes Netzwerk) ermöglicht die Verdopplung der Photostromdichte.

nachwachsender Rohstoff. Die Chromophoren in diesen Algen wirken wie Licht-Trichter und verstärken den Photostrom des Hämatits, auf dem sie mit kovalenter Bindung aufgebracht sind. Man kann also durchaus mit einer geschickten Kombination von preisgünstigen, leicht verfügbaren Materialien und kostengünstigem Processing leistungsfähige Komponenten für Energiewandler herstellen. Dies erfordert ein detailliertes physikalisch-chemisches Verständnis der Zusammenhänge von Materialien, Synthese- und Prozessbedingungen, Betriebsbedingungen und auch Wechselwirkungen mit der Umgebung, und dies auf Grössenskalen bis hin zum molekularen Niveau, wie es im oben beschriebenen Projektpaket angestrebt worden ist.

Akzeptable Kosten

Dass diese Strategie erfolgversprechend ist, zeigt sich im in unserem jüngst abgeschlossenen Projekt NanoPEC des 7. EU-Förderrahmenprogramms, an dem sich die Empa beteiligt hat und welches von der EPFL Lausanne koordiniert wird. Bei NanoPEC wurde demonstriert, dass die Integration einer PEC-Zelle mit einer Tandem-Solarzelle die solare Gewinnung von Wasserstoff zu projizierten Herstellungskosten von 7 bis 14

Euro pro kg Wasserstoff erlaubt. Das von der European Hydrogen & Fuel Cell Technology Platform gesetzte Kostenziel von 5 Euro pro kg Wasserstoff rückt damit in greifbare Nähe. Wirklich neu für uns ist jedoch die Verbindung von belebter mit unbelebter Materie. Bei der künstlichen Photosynthese schliessen sich die Zweige von natürlicher Photosynthese und moderner Halbleiter-Photoelektrochemie. Die Ansätze hierzu sind vielfältig und dienen schlussendlich nicht nur der Herstellung von Wasserstoff aus Sonnenenergie, sondern auch von flüssigen Brennstoffen: solar fuels. In den USA soll das neue Joint Center for Artificial Photosynthesis für die nächsten 5 Jahre mit insgesamt 122 Mio. US \$ unterstützt werden. Deutschland engagiert sich mit einem Schwerpunktprogramm zur Photoelektrokatalyse und im Rahmen ihrer Helmholtz-Gesellschaft mit einem neuen Institut für Solare Brennstoffe und Energiespeichermaterialien. Auch in der Schweiz wird die Forschung und Entwicklung der photoelektrochemischen Wasserstoffgewinnung vom Bund unterstützt. 

Artur Braun
Labor für Hochleistungskeramik
Empa