



© Delphimages - Fotolia.com

Chemie unter der Sonne

Neue photoaktive Materialien für Energiekonversion und Umweltschutz

S. Neubert und R. Beránek

Praktisch das ganze Leben auf der Erde wird von der natürlichen Photosynthese ermöglicht und getrieben. Ermöglicht durch die Sauerstoffproduktion und getrieben allein durch die Umwandlung von Sonnenlichtenergie in chemische Energie. Diese Konversion möchte sich der Mensch jedoch auch in weiteren Gebieten zu Nutze machen.

Bei diesem chemischen Prozess, der in Pflanzen, Algen und einigen Bakteriengruppen abläuft, werden die aus der Oxidation von Wasser gewonnenen Elektronen zur Reduktion von CO_2 zu energiereichen Kohlenhydraten genutzt. Die Energie für diesen photochemischen Prozess kommt von der Sonne und die Sonnenenergiemenge, die auf die Erde in einer Stunde einfällt, würde praktisch den Jahresenergieverbrauch der ganzen Menschheit decken. Schon vor fast genau 100 Jahren hat Giacomo Ciamician vorgeschlagen, dass die Menschheit artifizielle photosynthetische Systeme entwickeln muss, in denen „die Sonnenenergie mithilfe von Photochemie künstlich für praktische Zwecke nutzbar gemacht werden sollte“ [1]. Diese Vision von Ciamician, der als Vater der Photochemie gilt, wird in der heutigen Wissenschaft aufgegriffen.

Die Vielfalt nützlicher photochemischer Prozesse ist groß. Der zugrundeliegende Mechanismus ist einfach darzustellen (Abb. 1): durch lichtinduzierte Anregung werden in einem Lichtabsorber Ladungen erzeugt, die in Anwesenheit von geeigneten Phasengrenzflächen durch Gradienten vom elektrochemischen Potentialen räumlich getrennt werden und Redoxreaktionen mit Elektronendonoren und Elektronenakzeptoren eingehen können. Dieses einfache Prinzip liegt sowohl der natürlichen Photosynthese zugrunde, wie auch der Funktion von Solarzellen. Da die Ladungstrennung an Phasengrenzen erfolgt, gehört vor allem die Entwicklung von photoaktiven Hybrid- und Kompositmaterialien, die verschiedene photochemische Prozesse katalysieren können, zu den heißesten Forschungsfeldern der heutigen Chemie und Materialwissenschaft.

Artifizielle Photosynthese von Wasserstoff

Eine der attraktivsten Strategien für die Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie ist die Entwicklung von photoelektrochemischen Zellen [2]. Bei dieser wird die

Sonnenenergie eingefangen, umgewandelt und auch direkt (im Vergleich zu Solarzellen) durch die Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gespeichert. Der gewonnene Wasserstoff kann entweder direkt als Brennstoff (in Brennstoffzellen) eingesetzt werden oder aber auch als Ausgangsstoff für weitere chemische Reaktionen genutzt werden, wie z.B. zur Herstellung kohlenstoffhaltiger flüssiger Brennstoffe.

Es ist vor allem die Wasseroxidation, die das größte Hindernis in der Wasserspaltung darstellt, da es sich um eine höchstkomplizierte Reaktion handelt, in der vier Elektronen zwei Wassermolekülen entzogen werden müssen, um ein Molekül Sauerstoff zu erhalten. Eine der größten Herausforderungen in der photoelektrochemischen Wasserspaltung wird die Entwicklung hochstabiler und effizienter Photoanoden mit geeigneten optischen (Absorption im sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums bei Wellenlängen > 400 nm), photoelektrochemischen und katalytischen Eigenschaften sein, die zugleich sehr kostengünstig sind. Materialien, die alle diese genannten Kriterien erfüllen, gibt es zurzeit nicht. Es bedarf der Entwicklung innovativer Materialien mit diesen neuen Eigenschaften.

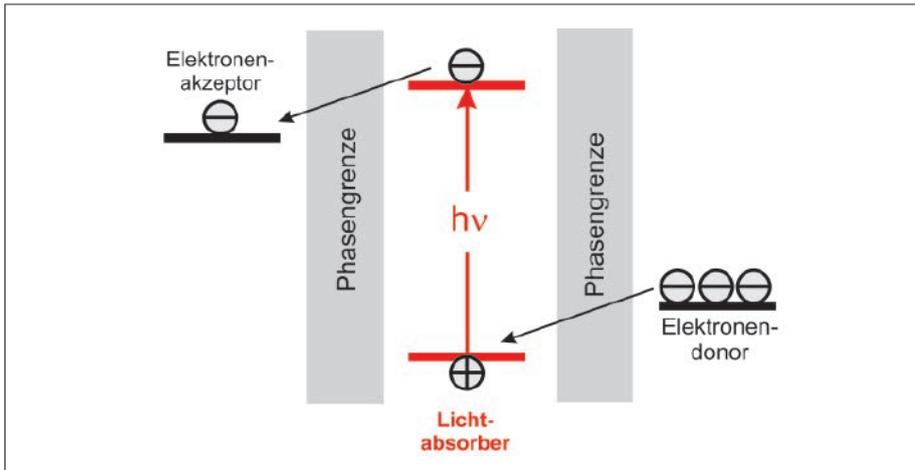


Abb. 1: Das allgemeine Prinzip der Sonnenenergiekonversion: durch Anregung eines Lichtabsorbers (ein Molekül oder Halbleiter) wird die Strahlungsenergie der Sonne in die chemische Energie von Elektron-Loch-Paaren umgewandelt. Diese kann entweder direkt für Redoxreaktionen genutzt werden (Photokatalyse) oder aber durch Ladungstransport in eine Richtung in die elektrische Energie umgewandelt werden (Solarzellen).

In der Forschungsgruppe Beránek an der Universität Bochum werden gezielt neuartige Photoelektroden untersucht, die auf Titandioxid(TiO_2)-Polyheptazin-Hybridmaterialien basieren (Abb. 2) [3]. TiO_2 und Polyheptazin (PH) zeichnen sich durch eine hohe Stabilität aus und sind damit als besonders gute Kandidaten für die Herstellung von Photoanoden für die Wasseroxidation prädestiniert.

Interessanterweise kommt es im Hybrid zur Bildung eines interfazialen Charge-Transfer-Komplexes zwischen Polyheptazin (Donor) und TiO_2 (Akzeptor), der für eine signifikante Rotverschiebung der Absorption und der Photostromantwort des Hybrids im Vergleich zu den einzelnen Komponenten verantwortlich ist. Der direkte optische Elektronenübergang vom HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) von Polyheptazin in das Leitungsband von TiO_2 führt zur Absorption im sichtbaren Bereich (2,3 eV; 540 nm). Das Potenzial der lichtinduzierten Löcher ermöglicht die Photooxidation von Wasser durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 420 \text{ nm}$). Dies konnte durch die Entwicklung von Sauerstoff bewiesen werden, nachdem die Hybrid-elektrode mit Iridiumoxid- oder Cobaltoxid Nanopartikeln als Co-Katalysatoren modifiziert wurde (Abb. 2b).

Photokatalytische Wasser- und Luftreinigung

Viele nützliche photochemische Redoxreaktionen lassen sich auch durch Photokatalysatoren in Form kleiner Halbleiterpartikel (z.B. aus Titandioxid) in einer wässrigen Suspension oder an der Luft durchführen. So können zum Beispiel or-

ganische Schadstoffe auf der Oberfläche von TiO_2 -Partikel leicht zu unschädlichen Substanzen wie Wasser und Kohlendioxid oxidiert werden (Abb. 3a) [4]. Um organische Schadstoffe aus Wasser oder Luft zu entfernen, braucht es dann prinzipiell nur Licht, Luftsauerstoff und einen Photokatalysator.

In vielen Ländern der Welt kommen große Mengen an Pestiziden zum Einsatz. Diese kontaminieren durch eingebrachte giftige, organische Schadstoffe das Trink- und Nutzwasser. So gelangten zum Beispiel während des Vietnam-Krieges besonders in den ländlichen Regionen sehr beständige Herbizide und Dioxine in den Wasserkreislauf, die Krebserkrankungen sowie Fehlbildungen bei Neugeborenen begünstigen. Seit Anfang 2013 unterstützt die Arbeitsgruppe Beránek deswegen im EU-finanzierten Projekt „4G-Photocat“ Untersuchungen, um kostengünstige Photokatalysatoren mit einer stark verbesserten Abbaurate zu entwickeln.

Dazu werden neuartige Kompositmaterialien aus TiO_2 und nanostrukturierten Metalloxiden hergestellt. Die nanostrukturierten Metalloxide dienen als Co-Katalysatoren für die für den photokatalytischen Abbau notwendige Sauerstoffreduktion und verbessern dadurch die Ladungstrennung und die Gesamteffizienz des photokatalytischen Abbauprozesses. So konnte z.B. für 4-Chlorphenol (4-CP) gezeigt werden, dass die Modifizierung von TiO_2 - mit FeO_x - oder CuO_x -Clustern zur Steigerung der Abbauraten um ein Vielfaches führen kann (Abb. 3b) [5]. Ultimatives Ziel ist es, diese neu entwickelten Photokatalysatoren in Form einer anstreichbaren Beschichtung herzustellen. Auf diese Weise angestrichene

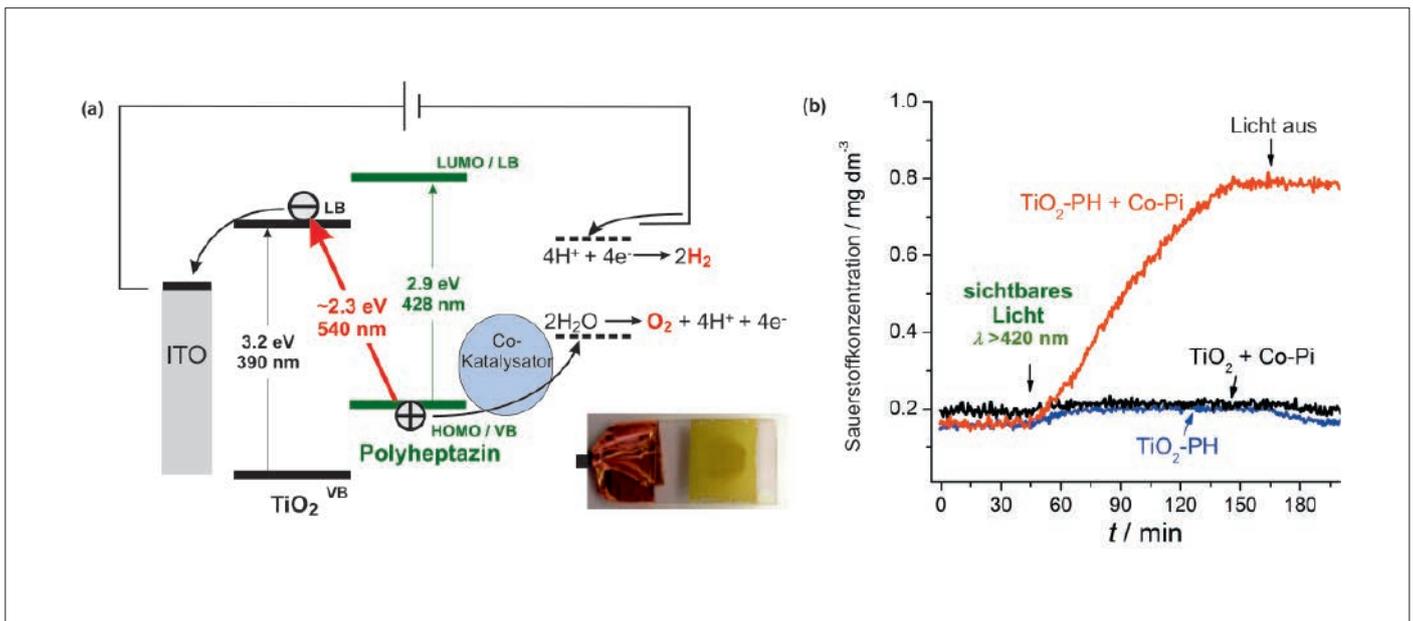


Abb. 2: (a) Schema einer TiO_2 -Polyheptazin-Hybridphotoanode (auf leitfähigem ITO-Glas), die mit einem Co-Katalysator für Sauerstoffentwicklung modifiziert ist; (b) Sauerstoffentwicklung unter Belichtung einer Hybridelektrode mit sichtbarem Licht ($\lambda > 420 \text{ nm}$).

Photoreaktoren könnten bei der Wasser-Dekontamination in den ländlichen Gebieten wie in Vietnam Einsatz finden.

Photochemische Synthese von Photokatalysatoren

Abgesehen von den photokatalytischen Abbaureaktionen, wurde in den letzten Jahren auch das große Potenzial der Halbleiterphotokatalyse für chemische Synthesereaktionen erkannt [6]. Vor kurzem wurde an der Uni Bochum ein interessantes Beispiel für eine erfolgreiche Verbindung dieser beiden Konzepte gefunden. Überraschenderweise konnte beobachtet werden, dass die Bestrahlung von TiO_2 in Benzol und Toluol mit sichtbarem Licht ($\lambda > 455$

nm) zur Braunfärbung von TiO_2 führt, die auf Bildung von kohlenstoffhaltigen polymerartigen Ablagerungen auf der Titandioxidoberfläche zurückzuführen ist (Abb. 4a).

Interessanterweise stellte sich ebenfalls heraus, dass das so hergestellte modifizierte TiO_2 aktiver im photokatalytischen Abbau von 4-Chlorphenol (Testschadstoff) als unmodifiziertes TiO_2 ist (Abb. 4b), was vor allem durch die verbesserten Oberflächenadsorptionseigenschaften erklärt werden konnte [7]. Diese Studien zeigen die große Bedeutung der Optimierung der Oberflächeneigenschaften von photoaktiven Materialien auf und öffnen zugleich den Weg für lichtinduzierte Synthesen weiterer oberflächenmodifizierter Photokatalysatoren.

Fazit

Die Entwicklung von künstlichen Systemen, die die Sonnenenergie umwandeln, um nützliche chemische Reaktionen hervorzurufen, ist eine der wichtigsten Herausforderungen für die Wissenschaft im 21. Jahrhundert. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Photochemie, die auf der Schnittstelle zwischen der synthetischen Chemie, Materialwissenschaft und Katalyse agiert, eine sehr entscheidende Rolle dabei spielen wird.

Danksagung

Für die finanzielle Unterstützung danken die Autoren dem MIWFT-NRW (Projekt

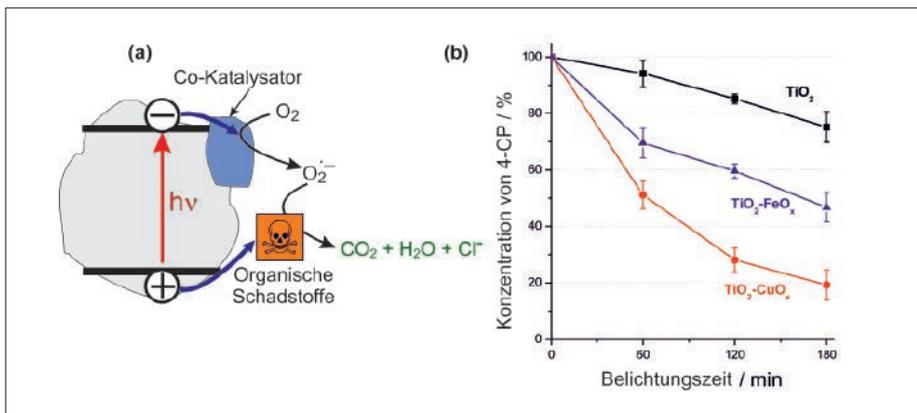


Abb. 3: (a) Photokatalytischer Abbau von Schadstoffen: auf der Oberfläche von TiO_2 -Partikel werden unter Belichtung organische Moleküle entweder direkt (durch photoinduzierte Löcher) oder indirekt (durch hochreaktive Sauerstoffspezies wie OH-Radikale oder Superoxid) oxidiert; (b) Einsatz von kleinen Metalloxdcluster als Co-Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion steigert die Abbauraten von 4-Chlorphenol.

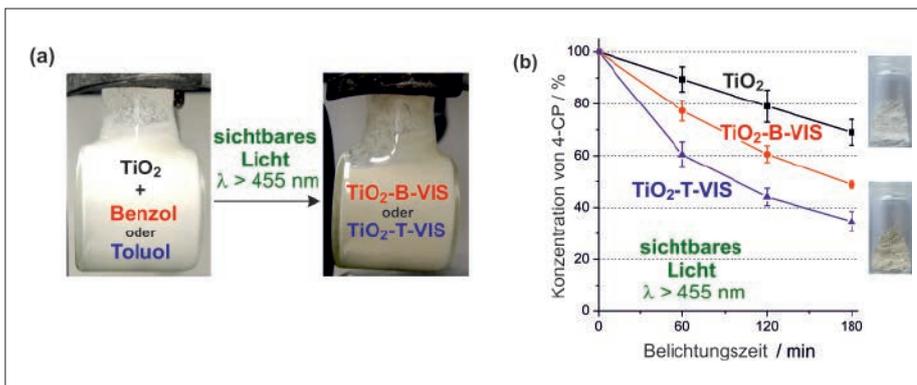


Abb. 4: (a) Benzol oder Toluol können auf TiO_2 mit sichtbarem Licht aktiviert werden, was zur Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen führt; (b) die modifizierten Photokatalysatoren sind aktiver im Abbau von 4-Chlorphenol als reines TiO_2 .

“Anorganische Nanomaterialien für Anwendungen in der Photokatalyse“) und der Europäischen Kommission (EU-FP7-Projekt „4G-Photocat“; Grant No. 309636).

Literatur

- [1] Ciamician G.: Science 36, 385-394 (1912)
- [2] Walter M. G. et al.: Chem. Rev. 110, 6446-6473 (2010)
- [3] a) Bledowski M. et al.: Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 21511-21519 (2011); b) Wang L. et al.: J. Electrochem. Soc., 159, H616-H622 (2012) c) Bledowski M. et al.: ChemPhysChem, 13, 3018-3024 (2012) d) Bledowski M. et al.: J. Mater. Res. 28, 411-417 (2013)
- [4] Hoffmann M. R. et al.: Chem. Rev. 95, 69-96 (1995)

- [5] Neubert S. et al.: Catal. Today DOI: 10.1016/j.cattod.2013.11.046. (2013)
- [6] Kisch H.: Angew. Chem. 125, 842-879 (2013)
- [7] a) Ramakrishnan A.: Chem. Commun. 48, 8556-8558 (2012) b) Neubert S. et al.: ChemPlus Chem, 79, 163-170 (2014)

KONTAKT |

Jun.-Prof. Dr. Radim Beránek
 Fakultät für Chemie und Biochemie
 Ruhr-Universität Bochum
 Tel.: 0234/32-29431
 radim.beranek@rub.de
 www.rub.de/photochem