

Neue Brennstoffe durch Photosynthese

G. Calzaferri

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. Ist es sinnvoll, photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie in künstlichen Prozessen anzustreben? Welches sind die Möglichkeiten heute? Welche photochemische Forschungsarbeit ist zu leisten? Wie wird ein grosstechnischer Prozess aussehen?

Les processus photochimiques primaires dans les plantes accumulent de l'énergie solaire sous forme de féculé, graisses, huiles, protéines et bois, constituant ainsi la base de la vie sur terre. Est-il judicieux de chercher une conversion photochimique et accumulation de l'énergie solaire par des processus artificiels? Quelles en sont actuellement les possibilités? Quelles sont les recherches à entreprendre en photochimie? Comment un processus technique de grande ampleur se présentera-t-il?

Vortrag anlässlich der SEV-Informationstagung «Energiespeicherung in Grossanlagen» vom 20. März 1986 in Bern.

Adresse des Autors

PD. Dr. G. Calzaferri, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, 3000 Bern 9.

1. Einleitung

Da den meisten Ingenieuren der Begriff Photochemie wenig geläufig sein dürfte, soll dieses Gebiet zuerst in einer allgemeinen Einleitung umschrieben werden. In den folgenden Kapiteln werden dann Möglichkeiten zur photochemischen Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie besprochen.

Die Photochemie befasst sich mit der Untersuchung chemischer Reaktionen, die nach Anregung von elektronischen Zuständen in Molekülen, Verbänden oder Festkörpern beobachtet werden. Bei der Erwärmung von Materie werden, nach den Gesetzen der Statistik, wahllos Bewegungszustände der Kerne angeregt, die bei höheren Temperaturen in der Regel zu unspezifischen Reaktionen führen und bei ganz hohen Temperaturen eine Zerlegung in die Elemente zur Folge haben. Bei elektronischer Anregung – d.h. bei spezifischer Absorption von Lichtquanten im sichtbaren und nahen UV-Bereich – von Molekülen, Verbänden oder Festkörpern gelingt es sehr oft, spezifische Elektronenbewegungen anzuregen und so chemische Reaktionen auszulösen, die auf andere Art nicht bewerkstelligt werden können. Weil jedes System in einen oder mehrere elektronisch angeregte Zustände versetzt werden kann, ist die Vielfalt der Photochemie sehr gross. Schon seit langer Zeit ist es nicht mehr möglich, photochemische Forschung zu betreiben, ohne quantenchemische Modellvorstellungen zu Hilfe zu nehmen. Da eine quantitative theoretische Beschreibung in den wenigsten Fällen zur Verfügung steht, wird in der Regel eine Kombination von spektroskopischen Beobachtungen und semiempirischen Modellrechnungen verwendet.

Die Vielfalt der photochemischen Prozesse sei anhand einiger Beispiele vorgeführt:

Es sind photochemische und photo-physikalische Prozesse, die sich in etwa 100 km Höhe abspielen und die

an der Entstehung der Polarlichter und des Himmelsleuchtens beteiligt sind. Neben vielen anderen Reaktionen in der Atmosphäre gehört auch das zurzeit oft diskutierte Stickoxid/Ozon-Problem in den Bereich der Photochemie. Selbstverständlich sind die Primärprozesse bei der Photosynthese der Pflanzen zu nennen. Sie stellen den Ausgangspunkt des Lebens auf der Erde dar. Die noch weitgehend unbekanntesten lichtinduzierten chemischen Reaktionen anorganischer, organischer und biochemischer Art auf der Erd- und Wasseroberfläche werden in Zukunft wohl vermehrte Beachtung finden. Photochemische Prozesse auf der Haut, die wir am liebsten zur Bräunung derselben verwenden, stossen in der pharmazeutischen Industrie auf zunehmendes Interesse. Man kann auch den Sehprozess anfügen, der nach heutiger Erkenntnis durch eine photochemisch ausgelöste cis-, trans-Isomerisierung und eine damit verbundene Änderung der Proteinstruktur eingeleitet wird.

Bei der Aufzählung der mehr technischen Aspekte sei zuerst die Silberphotographie genannt, welcher die sensibilisierten Photoredoxreaktionen zuzuordnen sind. Für Reproduktionsverfahren, die weniger hohe Empfindlichkeiten verlangen, kennt man andere photosensitive Systeme als Silberhalogenide. Man kann u. a. Photoinitalisierung von Polymerisations- oder Vernetzungsreaktionen verwenden, wie sie für die Herstellung von elektronischen Schaltungen oder Fernsehbirnen ein beachtliches Marktpotential aufweisen. Als eine schöne Anwendung photochromer Eigenschaften von Materialien sei die Helligkeitsadaptation von Sonnenbrillengläsern erwähnt. Sie ist dank den Eigenschaften kolloidaler Silbersalze in Gläsern möglich. Technisch von grosser Bedeutung ist die in der Regel weniger erfreuliche Photodegradation von Kunststoffmaterialien und Farbstoffen auf Geweben, Gemälden, Hausfassaden usw.

Abgesehen von zahlreichen Laborversuchen hat die Photochemie als Synthesemethode von Substanzen noch immer eine geringe Bedeutung. Zwar sind sehr schöne photochemische Syntheseverfahren bekannt, doch sind Photonen aus einer Lampe in den meisten Fällen zu teuer. Für die Herstellung von einem Mol einer Substanz benötigt man im Idealfall ein Einstein Photon¹. Dass ihr Preis zu hoch ist, liegt unter anderem daran, dass bei den meisten dieser photochemischen Synthesen die Energiebilanz miserabel ist. Die Energie der Photonen wird in der Regel thermalisiert. Das heisst, dass das Photon nur die Rolle eines Katalysators spielt, zur Überwindung einer Energiebarriere. Dies ist nur dann unwichtig, wenn hochwertige Substanzen gewonnen werden. Tatsächlich haben sich die Photochemiker über die Thermodynamik der von ihnen untersuchten Reaktionen wenig oder gar keine Rechenschaft abgelegt. Eine Energiebilanz war gar nicht gefragt. Hinzu kommt, dass lange Zeit fast ausschliesslich Photochemie mit ultraviolettem Licht bis etwa 360 nm betrieben wurde.

Erst mit einsetzender Energiediskussion wurde das Thema *Photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie* aktuell und damit die Photochemie mit sichtbarem Licht und die Energiebilanz photochemischer Reaktionen. Obwohl bereits im vergangenen Jahrhundert interessante Beobachtungen gemacht worden sind, kann man den eigentlichen Anfang dieser Forschungsrichtung irgendwo zwischen 1970 und 1975 ansetzen. Dass nach 10- bis 15jähriger Forschungsarbeit auf einem so anspruchsvollen Gebiet noch keine schlüsselfertigen Ergebnisse vorgewiesen werden können, ist fast selbstverständlich. Es sind jedoch sehr wesentliche Fortschritte erzielt worden, die darauf hinweisen, dass gegen Ende dieses Jahrhunderts mit ersten Anwendungen photochemischer Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie gerechnet werden darf.

2. Warum chemische Umwandlung und Speicherung?

Es ist bekannt, dass in unseren Breiten eine der wesentlichen Be-

grenzungen zur Anwendung von Sonnenenergie in grossem Massstab darin besteht, dass im Sommer mehr Sonneneinstrahlung 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 man mit Kurzzeit-Energiespeichern allein nicht auskommt. Die Produktionsrate von chemischer Energie in Photosyntheseprozessen liegt in der Grössenordnung von $4 \cdot 10^{13}$ W oder 0,023% des solaren Energieflusses auf der Erde, der bei etwa $1,7 \cdot 10^{17}$ W anzusetzen ist. Das heisst, dass im natürlichen Photosyntheseprozess etwa 3- bis 4mal mehr Energie gespeichert wird, als die Menschheit zurzeit verbraucht. Diese Energie kann allerdings zum Teil nur schwer oder mit einem schlechten Wirkungsgrad geerntet werden. Wenn man 10 Milliarden Menschen mit der komfortablen Leistung von 4 kW pro Kopf mit Hilfe eines photochemischen Speicherprozesses beliefern will, wird in der Zone zwischen dem nördlichen und südlichen 30. Breitengrad eine Fläche benötigt, die bei einem 10%igen Speicherwirkungsgrad 18% der Sahara beträgt und bei einem 20%igen Wirkungsgrad 9%. Bei dieser bildhaften Abschätzung ist zu bedenken, dass nur etwa 12% der Landfläche der Erde für konventionelle landwirtschaftliche Nutzung gut bis sehr gut geeignet sind und dass auch photochemische Speicherprozesse denkbar sind, die man vorteilhaft auf eine Wasserfläche verlegen würde.

Schlussfolgerung: Ein photochemischer Speicherprozess mit 10- bis 20%igem Wirkungsgrad würde unser Energieproblem für immer lösen, vorausgesetzt, dass die Erdbevölkerung die 10^{10} -Grenze nicht wesentlich überschreitet (was zu hoffen ist!).

Warum chemische Energiespeicher? Schon immer haben chemische Ener-

Energiedichten einiger Brennstoffe Tabelle II

Substanz	kWh/kg	kWh/m ³
Wasserstoff	34-40	3,3 Gas 2300 flüssig
Methan	18-20	10-11 Gas
Äthanol	7,5-8,3	$6 \cdot 10^3$ - $6,6 \cdot 10^3$
Benzin	11,7-12,8	$8,4 \cdot 10^3$
Anthrazit	9,1-9,7	20 000
Steinkohle	7,6-9,8	
Holz trocken	4-5	5000

giespeicher für die Energieversorgung der Menschen die dominierende Rolle gespielt, und es ist zu erwarten, dass sich diese Situation auch nicht ändern wird. Die wichtigsten Primärenergieträger sind Erdöl, Erdgas, Kohle und Holz. Weshalb chemische Energiespeicher so wichtig sind, kann man den Tabellen I und II entnehmen.

Die in Tabelle II angegebenen Brennstoffe werden mit dem Sauerstoff der Luft in Flammen oder Explosionsmotoren verbrannt. Es wäre viel wirtschaftlicher, einen grossen Teil davon in Brennstoffzellen zu nutzen.

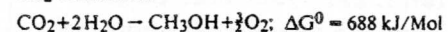
3. Die wichtigsten Möglichkeiten der Photochemie

Die wichtigsten Energiespeicherprozesse sind²:

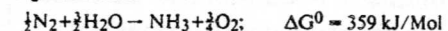
Wasserspaltung:



CO₂-Reduktion:



N₂-Reduktion:



² ΔG^0 freie Enthalpie
CH₃OH Methanol
NH₃ Ammoniak

10⁴ kWh Energie, in verschiedenen Systemen gespeichert

Tabelle I

Chemisch:	1 m ³ Öl 3 m ³ NH ₃
Elektrochemisch:	600 m ³ Bleiakku 40 m ³ Zn/Luft; ähnliche Werte werden für Na/S erreicht
Latente Wärme:	10 m ³ NaF/CaF ₂ /MgF ₂ bei 800 °C
Wärme:	250 m ³ warmes Wasser bei 90 °C, das bei 60 °C eingesetzt wird
Mechanisch:	Schwungrad: 3 t, 10 ⁴ U/min, R = 5 m Hydroelektrisch: 3600 m ³ , Höhendifferenz 1000 m

¹ 1 Einstein Photonen = 1 Mol Photonen

Methoden	a) Substanzklassen 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% sind bereits demonstriert worden
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% wurden in Langzeitexperimenten bereits gemessen
Photogalvanische Zellen	a) Homogene oder heterogene Photoredoxsysteme in Lösungen b) Photochemie, Elektrochemie c) Homogene Systeme haben bis heute geringe Bedeutung heterogene Systeme werden besser unter 2A (Tab. IV) eingereiht

In jeder dieser Reaktionen muss Sauerstoff aus Wasser freigesetzt werden. Die photochemische Sauerstoffproduktion mit sichtbarem Licht ohne Verwendung von Elektroden bereitete sehr grosse Mühe. Es ist uns an unserem Institut gelungen, zu diesem schwierigen Schritt einen wichtigen Beitrag zu leisten. Bevor jedoch eine der oben angegebenen Schlüsselreak-

tionen mit hoher Quantenausbeute einsatzbereit sein wird, ist noch viel Grundlagenforschung notwendig.

Eine Möglichkeit, die bereits heute offensteht, ist die Produktion von elektrischer Energie, z. B. mit Hilfe von Solarzellen, und anschliessender Elektrolyse von Wasser, CO₂ oder Systemen, wie sie zur Speicherung von Bandenergie (Kernenergie) zurzeit studiert werden.

4. Zielsetzungen, Methoden, Substanzklassen

Berichte über Versuche zur photochemischen Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie sind über viele Publikationen verstreut. In den Tabellen III, IV und V wurde versucht, diese Arbeiten in einen einfachen Rahmen zu stellen, dessen Lesbarkeit nicht allzu viele Spezialkenntnisse erfordert.

5. Maximaler Wirkungsgrad

Zur Berechnung des maximalen Wirkungsgrades eines photochemischen Reaktors kann man zunächst einen rein thermodynamischen Carnot-Zyklus heranziehen, der jedoch mit 71% einen viel zu optimistischen Wert liefert.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, den unteren Grenzwert zu finden, zu dessen Berechnung man auf gleiche Art vorgehen kann wie zur Bestimmung des bestmöglichen Wirkungsgrades in Halbleiterzellen. Die erste grundsätzliche Arbeit über den Wirkungsgrad von p-n-Halbleiterzellen wurde von *W. Schockley* und *H.J. Queisser* [1] publiziert. Diese Arbeit beruht auf der Beobachtung, dass Photonen, deren Energie kleiner ist als

2. Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie

Tabelle IV

Zielsetzung	Methoden	a) Substanzklassen b) Beiträge der Chemie c) Bemerkungen
A) Systeme, bei denen die gespeicherte Energie in einem Verbrennungsprozess oder elektrochemisch als elektrische Energie abgerufen werden kann.	Photoelektrochemische Prozesse, Photoredoxreaktionen in Systemen ohne makroskopische Elektroden (Lösungen, Suspensionen, Dispersionen)	a) Grosse Variation von vorwiegend anorganischen Photoredoxsystemen. 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 +½ O ₂ , Stickstoff-Fixierung, Zersetzung von AgCl in Ag+½ 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. Zu bezweifeln ist jedoch, ob ein solches System je als Wärmespeicher dienen wird; dazu sind die eingesetzten Substanzen zu kostbar.
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 und wurde nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

Zielsetzung	Methoden	a) Substanzklassen b) Beitrag der Chemie / c) Bemerkungen
3. 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 2B, optisch reine Verbindungen (stereospezifische Reaktionen), Isotopentrennung b) Organische, anorganische und physikalische Photochemie c) Zuwenig erforschtes Gebiet mit grossem Anwendungspotential
4. Photochemische Reaktionen zur Beseitigung oder zur sinnvollen Verwertung von Abfallprodukten.		a) b) c) Kaum erforscht
5. Herstellung von Lichtsammleinheiten 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, besonders zu 1 (Tab. III).
6. Herstellung von sichtbarem Licht aus Infrarotphotonen	Zwei- und Mehrphotonenprozesse	a) Seltene Erden-Systeme; evtl. andere Kristalle b) Physikalisch-chemisch c) Nichtlineare optische Systeme werden zur Frequenzverdopplung in Lasern seit langem verwendet.
7. Bessere Produktion und Nutzung von Biomasse	Chemikalien und Brennstoffe aus Mikroalgenkulturen. Neue Art der Landwirtschaft, Celluloseabbau	a) Mikroalgen, aus denen Proteine, Fette, Kohlehydrate gewonnen werden können. b) Biochemie, technische Chemie c) In einer Welt, in der $\frac{1}{3}$ der Menschen an Unterernährung leiden, scheint mir eine neue Landwirtschaft zur Herstellung von Dieselöl sehr fragwürdig. Landwirtschaftlich nutzbare Zonen sollen in erster Linie zur Nahrungsmittelproduktion eingesetzt werden. <i>Abfallprodukte</i> als Brennstoff. Die Aufgabe der Biologen und Biochemiker besteht darin, die Mikroalgenbildung in diese Richtung zu bringen. Pilotstudien werden durchgeführt.

die Energie des Bandkantenabstandes $h\nu < h\nu_g$, nicht absorbiert werden und dass für energiereiche Photonen die ganze Überschussenergie in Wärme umgewandelt wird (Fig. 1). Für Siliziumzellen wurde auf dieser Grundlage ein maximaler Wirkungsgrad von etwa 26% berechnet, ein Wert, der für die besten bekannten Si-Zellen mit

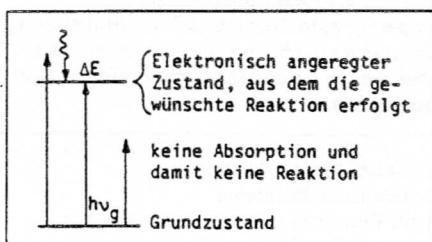


Fig. 1 Bedingung, dass nur Photonen der Energie $h\nu > h\nu_g$ absorbiert werden und dass die Überschussenergie $\Delta E = h\nu - h\nu_g$ in Wärme umgewandelt wird

20% fast erreicht werden konnte. Die thermodynamische Limite, unter Annahme einer Energieschwelle, wie sie in Figur 1 dargestellt ist, liegt für Einstufenprozesse bei 29%.

Die «mechanistische Annahme», die den erwähnten Berechnungen zugrunde liegt, besteht darin, dass ΔE in jedem Fall thermalisiert wird. Diese Annahme ist auf kinetische Überlegungen gestützt und kann deshalb in Frage gestellt werden. In Zweistufenprozessen ist dieser Verlust bereits viel kleiner, und der maximale Wirkungsgrad steigt auf 41%.

Der thermodynamisch grösstmögliche Wirkungsgrad von 71% und jener für Einstufenprozesse von 29% sind mit dem Wirkungsgrad der Photosynthese zu vergleichen, der in der Regel unter 1% liegt (über das Jahresmittel) und der unter ganz besonders günstigen Bedingungen an einigen Stellen der Erde etwa 2% erreichen kann.

6. Wie wird ein grosstechnischer Prozess aussehen?

Abiotische photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie ist eine neue Form der Landwirtschaft, die dort zur Anwendung gelangt, wo konventionelle Anbaumethoden nicht oder nur mit schlechtem Wirkungsgrad realisiert werden können. Eine derartige Technologie dürfte einen gewaltigen Beitrag zur Verminderung von Hunger und Elend leisten, unter der Bedingung, dass das Wachstum der Erdbevölkerung gestoppt werden kann.

Zur Frage «Wie wird ein grosstechnischer Prozess aussehen?» gibt es keine globale Antwort, ausser dass man den Flächenbedarf abschätzen kann, der, wie gezeigt wurde, erstaunlich gering ist. Er beträgt für hochindustriali-

sierte Kulturen in günstigen Gebieten zwischen 80 und 200 m² pro Kopf. In industrialisierten Gegenden wird ein Teil dieser Fläche am sinnvollsten auf Dächern von Fabrikanlagen, überdachten Grossverkehrsnetzen und ähnlichem gesucht. In Wüstengebieten kann man sich vorstellen, dass neue Lebensräume geschaffen werden, indem man grossflächig schattenspendende Überdachungen anbringt, die den Vorteil einer Klimaverbesserung zusammen mit einer Energieproduktionsanlage verbinden würden.

Der lichtabsorbierende Teil eines Photoreaktors wird je nach System einige µm dick oder bei wässrigen Dispersionen einige mm dick sein und sich voraussichtlich zwischen zwei Glasplatten befinden. Das Aussehen wird ähnlich sein wie jenes von modernen Silizium- oder Warmwasserkollektoren, und grossflächige Anlagen

können die Form von wohlgestalteten südlich gerichteten Dächern aufweisen, wobei ein Speichertank hinzugefügt werden muss, den man vorteilhaft in Vertiefungen anbringen wird. Der Speicher weist andere Form und Dimension auf, je nachdem ob man Wasserstoff, Ammoniak, Methanol, Aluminium oder andere Chemikalien produziert. In Wüstengebieten muss das Wasser über Pipelines vom Meer her, wo es in solarbetriebenen Wasseraufbereitungsanlagen entsalzt wird, zugeführt werden. Der Wasserbedarf eines abiotischen Photosynthesystems ist um ein Vielfaches geringer als jener der natürlichen Photosynthese, weil in geschlossenen Systemen gearbeitet wird.

Eine andere Art von Energieproduktionsanlage kann man sich auf seichten Wasserflächen vorstellen. Neben abiotischen Prozessen wird hier

die gezielte Algenproduktion und die industrielle Aufarbeitung der Produkte wichtig werden.

Literatur

- [1] *W. Shackley and H. J. Queisser*: Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics* 32(1961)3, p. 510...519.
- [2] *E. Schumacher*: Photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie. *Chimia* 32(1978)6, S. 193...211.
- [3] *G. Porter*: Transfer and storage of chemical and radiation potential. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions Part II* 79(1983)3, p. 473...482.
- [4] *G. Calzaferri*: Photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie. Bericht zuhanden der Eidgenössischen Fachkommission für die Nutzung von Sonnenenergie. Bern, Bundesamt für Energiewirtschaft, 1984.
- [5] *G. Calzaferri*: Photoredoxreaktionen. *Chimia* 40(1986)3, S. 74...93.
- [6] *G. Calzaferri and W. Spahn*: Self-sensitization of photo-chlorine evolution in aqueous dispersions of silver zeolites. *Journal of Photochemistry* 32(1986)-, p. 151...155.