

Forschung, Wissenschaft

Photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie *

Ernst Schumacher **

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bern

Abstract

A world-wide renaissance of interest in photochemical processes with visible light is gaining momentum. It is stimulated by the prospects of achieving storage of solar energy in chemical compounds whose usable energy density, life-time and economics is by far superior to storage of heat. A realistic maximum storage efficiency of the total incident radiation power of $\lesssim 16\%$ can be expected. This is about 20 to 100 times better than the production of wood or cane-sugar per equally irradiated surface. However, the processes to be designed, must meet stringent economical boundary conditions because of the small average power density of the sun's radiation. Only a sophisticated solution will be acceptable. The present status and future activities in this field are discussed.

Einleitung

In der Diskussion über die Energieversorgung spielen «alternative» Energiequellen seit einiger Zeit eine erhebliche Rolle. Wir wissen, dass die Erdöl- und Erdgasvorräte bei gleichbleibendem Verbrauch und Verbrauchswachstum in einem Vierteljahrhundert erschöpft sein werden. Die Kohlevorräte sind zwar erheblich grösser, aber in etwa 200 Jahren ebenfalls verbraucht. Beide fossilen Energieträger erzeugen bei der Verbrennung Immissionen in die Atmosphäre, welche nachgewiesenermassen schädlich sind: CO_2 (Klimaveränderung), SO_2 (Pflanzenschädigung), Staub (Klimaveränderung, cancerogen). Während sich die Bevölkerung bisher kaum für die Energieversorgung interessierte, ist bei der Nutzung der Kernspaltungsenergie in den freien Demokratien eine Kontroverse weltweiten Ausmasses entstanden. Ihre Ursachen sind komplexer Natur und in vielen Aspekten nicht rational fassbar. Eine Komponente mag der Wunsch nach «natürlicheren» Lebensumständen sein. Die Sonne, welche die Nahrungskette der ganzen Biosphäre antreibt, scheint sich – so hofft man – als natürlicher Energiespender auch für die weiteren Bedürfnisse der menschlichen Gesellschaft anzubieten: Heizung, Warmwasser, industrielle Energie, Transport, Recyclisierung von Rohstoffen, Umweltschutz.

In Äquator-nahen Gegenden hat man schon seit langem von der Sonnenwärme Gebrauch gemacht: Salz-

gewinnung, Wasserdestillation, Warmwasser-Erzeugung, Wärmespeicherung zum Ausgleich der Nachttemperatur in Häusern. Bei gemässigtem Klima und in den polnahen oder hochgelegenen Gebieten ist die Heizung der Häuser in zivilisierten Gegenden der weitaus grösste Energiekonsument (Schweiz: 80% für Heizung und Warmwasser). In südlicheren Ländern ist die Hauskühlung im Sommer etwa ebenso aufwendig. Es liegt deshalb nahe, für diese beiden Bedürfnisse die Sonnenstrahlungsleistung heranzuziehen. Für die Hauskühlung sind die Randbedingungen optimal, da hohe Leistung anfällt, wenn sie gebraucht wird, für die Hausheizung sind sie offensichtlich gerade gegenphasig. Bei kalter Aussentemperatur und bedecktem Himmel, eine oft langdauernde Wettersituation im Winterhalbjahr, kann auch in gut isolierten Häusern ein angenehmes Klima nicht ohne Heizung aufrechterhalten werden. Die dazu notwendige Wärme könnte einem im Sommerhalbjahr aufgeladenen Speicher entnommen werden. Denkt man an Wärmekapazitäts- oder Latentwärmespeicher, im ersten Fall an einen Wassertank, im zweiten z. B. an einen Behälter mit einem Salzhydrat, so ist man mit der Lage konfrontiert, dass man Wärme prinzipiell nicht ohne Verluste aufbewahren kann und dass bei kleinem Temperaturunterschied grosse Volumina nötig sind. Die in den Kernbewegungen der Materie speicherbare Energie – mittleres bis fernes Infrarot – ergibt unter ökonomisch tragbaren Bedingungen nur eine bescheidene Energiedichte des Speichers (Grössenordnung 100 kcal/Liter). Viel höhere Energiedichten sind in der Bewegung der Elektronen speicherbar. Das Spektrum der Sonnenstrahlung auf dem Erdboden reicht vom fernen Infrarot bis ins nahe Ultraviolett. Etwa die Hälfte der Strahlungsleistung fällt in den sichtbaren Bereich, in dem sich photochemische Prozesse, also Änderungen der Elektronenbewegungen, erzwingen lassen. Unser Sehvermögen und die pflanzliche Photosynthese sind Manifestationen solcher Vorgänge.

Es hat seit den dreissiger Jahren immer einige Photochemiker gegeben, die sich mit der Erzeugung energiereicher Stoffe durch Sonnenstrahlung beschäftigten, wohl am nachhaltigsten Farrington Daniels, dessen 1964 erschienenes Buch: "Direct Use of the Sun's Energy" seit 1974 zum Bestseller geworden ist. Bisher ist es hoffnungslos, Sonnenleistung in Konkurrenz zu ölthermischer Leistung verkaufen zu können. Dies

* Nach Vorträgen (Chemische Gesellschaft Basel 20.5.76, Physik-Kolloquium ETH-Z 24.11.76, Naturforschende Gesellschaft Thun 8.2.77) und einem Bericht an das Eidgenössische Amt für Energiewirtschaft (Oktober 1977).

** Prof. Dr. E. Schumacher, Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Freie Strasse 3, CH-3000 Bern 9

wird sich ändern. Die wissenschaftliche Problematik, mit sichtbarem Licht gute chemische Speicher aufzubauen, ist aber derart faszinierend, dass seit etwa vier Jahren eine weltweite Aktivität mit rasch zunehmendem Impuls eingesetzt hat. Darüber soll im folgenden berichtet werden.

1. Grundsätzliche Überlegungen zur photochemischen Speicherung der Sonnenenergie

1.0 Charakterisierung der Prozesse

Chemische Energieträger, z. B. Benzin, Wasserstoff, Trinitrotoluol besitzen eine Volumen- oder Massenspeicherdichte für *Exergie* [1] von etwa 10 kWh/l oder 12–14 kWh/kg, vgl. *Tabelle 1*. Dies ist etwa 5000mal mehr als die potentielle Energiedichte eines Stausees von 1000 m Nutzhöhe [2]. Es ist demnach bequem möglich, grosse Energievorräte chemisch zu lagern oder für dezentrale und mobile Verbraucher in kleinen Speichern genügende Reserven bereitzustellen. Die Exergie chemischer Energieträger wird selten direkt genutzt (Batterien, Brennstoffzellen), da die dazu notwendigen reaktionskinetischen und verfahrenstechnischen Voraussetzungen merkwürdigerweise noch immer ungenügend erforscht und beherrscht werden.

Tabelle 1: Exergie- und Wärmeinhalt chemischer Energieträger bei vollständiger Verbrennung mit Sauerstoff [3]

Substanz	Formel	Exergie [kWh/kg]	Wärme [Mcal/kg]	Exergie/ Wärme									
Wasserstoff	H ₂	33.0	34.2	0.83									
Aluminium-tris-tetrahydridoborat	Al(BH ₄) ₃	21.8	19.7	0.95									
Methan	CH ₄	14.2	13.3	0.92									
Isooctan	C ₈ H ₁₈	12.9	11.5	0.96									
cyclo-Hexan	C ₆ H ₁₂	12.3	11.0	0.97									
Äthanol	C ₂ H ₅ OH	8.00	7.09	0.97									
Methanol	CH ₃ OH	6.10	5.40 </tr <tr> <td>Ammoniak</td> <td>NH₃</td> <td>5.54</td> <td>5.38</td> <td>0.89</td> </tr> <tr> <td>Schwefelkohlenstoff</td> <td>CS₂</td> <td>3.86</td> <td>3.38</td> <td>0.98</td> </tr>	Ammoniak	NH ₃	5.54	5.38	0.89	Schwefelkohlenstoff	CS ₂	3.86	3.38	0.98
Ammoniak	NH ₃	5.54	5.38	0.89									
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	3.86	3.38	0.98									

(1 kWh = 0.86 Mcal)

Nach *Tabelle 1* ist etwa 95% der bei vollständiger Verbrennung freisetzbaren Energie wahlweise als mechanische Arbeit oder als Wärme gewinnbar. Praktisch wird jedoch nur der *Wärmeinhalt* genutzt, der über die ingenieurmässig beherrschten quasi-Carnot-Maschinen mit einem thermodynamischen Wirkungsgrad von 20–35% in thermo-mechanischen Wandlern in andere Energiearten umgesetzt wird. Der Exergiewirkungsgrad ist meist weit unter 10%, für ein Auto mit durchschnittlicher Fahrweise ist er etwa 3%. D. h. wir machen wegen mangelhafter Technologie und fehlendem ökonomischen Anreiz sehr schlechten Gebrauch vom Potential vorhandener chemischer Energieträger. Vollends unsinnig ist natürlich deren Gebrauch als Wärmequellen für Raumheizung (vergleichbar, aber selten so betrachtet, zur Degradation elektrischer Energie in Wärme).

Elektromagnetische Strahlung ist im Prinzip reine Exergie. Da die Erdoberfläche eine mittlere Temperatur von 14°C besitzt, steht sie im thermischen Gleichgewicht mit Strahlung von etwa 50 μm Wellenlänge. Strahlung mit $\lambda \gtrsim 50 \mu\text{m}$ kann deshalb nicht nutzbar gemacht werden. Das Maximum der spektralen Leistungsdichte der Sonnenstrahlung liegt bei 550 nm, also bei einer 90mal kleineren Wellenlänge. Photochemisch wirksam im hier interessierenden Sinn (s. u.) ist nur der Spektralbereich kürzerwellig als 720 nm. In diesem liegen 52% der Leistungsdichte des Standard-Tageslichtspektrums D6500. Die längerwellige Strahlung $720 \text{ nm} < \lambda < 50 \mu\text{m}$ kann thermisch genutzt und mit den bekannten Wärmespeichern gesammelt werden.

Photochemische Prozesse sind immer Folgeprozesse einer Licht-Materie Wechselwirkung. Ein materieller elektronischer Oszillator, z. B. ein Farbstoffmolekül, wird durch die elektromagnetischen Wellen resonant in Schwingungen versetzt und geht dabei vom *Grundzustand* in einen *angeregten, energiereichen Zustand* über. Die absorbierten Lichtquanten $h\nu$ (Photonen) müssen dazu eine *Schwellwertenergie* überschreiten, die durch den kleinsten Energieunterschied ΔE_1 zwischen angeregtem S_1 und Grundzustand S_0 gegeben ist, *Abb. 1*. Lichtquanten, für welche $h\nu > \Delta E_1$ ist, sind wirksam, doch wird die überschüssige Energie $h\nu - \Delta E_1$ als Wärme dissipiert. Der angeregte Zustand S_1 hat eine Lebensdauer in der Grössenordnung von 10 nsec bis 1 μsec. Er kann seine Energie durch *thermische Desaktivierung* ①, durch Aussenden eines Photons $h\nu_2$, d. h. *Fluoreszenz* ②, durch Übergang in einen optisch nicht erreichbaren Zustand T_1 ③ (der seinerseits mit Prozessen ⑤ und ⑥ desaktiviert wird), oder durch *photochemische Folgeprozesse* ④ wieder verlieren. Die Kunst der photochemischen Energiespeicherung besteht darin, alle Prozesse ausser ④ zu unterdrücken, d. h. ein photochemisches Reaktionssystem

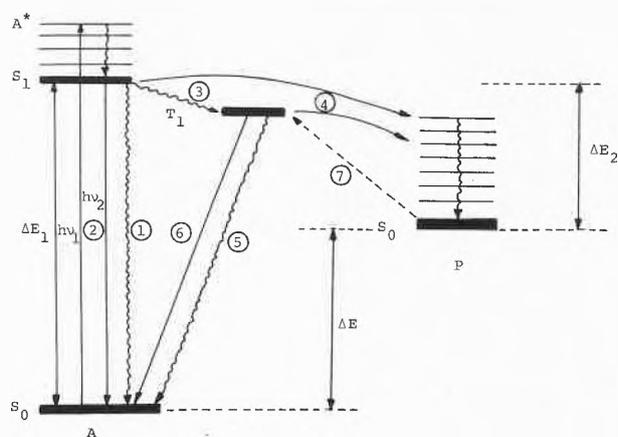


Abb. 1: Schema der optischen Anregung des Stoffs A. Angabe der Umwandlungsprozesse des angeregten Zustands A^* (siehe Text) und Bildung des photochemischen Produkts P mit der Energiespeicherung ΔE .

an die angeregten Zustände S_1 oder T_1 (weniger gut) möglichst gut anzukoppeln. Das *photochemische Produkt* P wird notwendigerweise eine tiefere Exergie als S_1 besitzen, weil zu seiner Entstehung dissipative Vorgänge unvermeidlich sind. Ferner muss die Energiedifferenz ΔE_2 so gross sein, dass P thermisch lagerfähig ist, also sich nicht durch thermische Prozesse ⑦ via T_1 oder S_1 oder andere Reaktionswege unter Abgabe der gespeicherten Energie ΔE in A zurückverwandelt.

1.1 Umwandlungs- und Speicherwirkungsgrad [4]

Gemäss dem letzten Abschnitt und Abb. 1 kann man die Verlustfaktoren für irgendeinen photochemischen Speicherprozess, der durch Sonnenlicht angetrieben wird, gut abschätzen. Daraus ergibt sich eine verlässliche Prognose des zu erwartenden Speicherwirkungsgrades.

1. Licht mit einer Wellenlänge grösser λ_{\max} , wobei $h\nu_{\min} = hc/\lambda_{\max} = \Delta E_1$ (Abb. 1), kann vom Speichersystem nicht absorbiert werden und ist deshalb nicht in der Lage, einen photochemischen Prozess zu treiben.
2. Licht mit $\lambda \leq \lambda_{\max}$ kann absorbiert werden. Thermische Desaktivierung vibratorischer (oder phononischer) Anregung ② führt sehr rasch zum Zustand S_1 von A^* ; die Überschussenergie des Photons wird in Wärme verwandelt.
3. Die Reaktion $A^* \rightarrow P$ muss exotherm oder mindestens exergonisch sein, damit der umgekehrte Vorgang $P \rightarrow A^*$ eine genügend grosse Aktivierungsenergie ΔE_2 (Abb. 1) braucht, um P thermisch lagerfähig zu machen.

Nehmen wir zunächst an:

- jedes absorbierte Photon trägt zur Produktion von P aus A bei;
- alle Photonen mit $\lambda < \lambda_{\max}$ werden absorbiert;
- $\lambda_{\max} = 700$ nm, weil nur sehr wenige photochemische Reaktionen mit längerwelligem Licht bekannt sind (die neuerdings mit Laser ausführbare Infrarotphotochemie geht nur in etwa 10^6 mal grösseren Strahlungsfeldern, wo Mehrphotonen-Prozesse möglich werden);
- das Energiespektrum entspricht dem Standard-Tageslichtspektrum D6500;
- der Lichtumwandlungsgrad bei $\lambda_{\max} = 700$ nm in freie Produktenthalpie von P sei 70%, was eine genügende Lagerfähigkeit von P ergibt.

Durch Integration über D6500 erhält man dann für die Verlustterme:

- 1): 48 %
- 2): 13,5 %
- 3): 11,8 %

Total Verluste: $\frac{73,3\%}{}$ gegenüber der totalen Einstrahlung.

Es lassen sich *maximal* 27% der auf dem Erdboden eingestrahlenen Sonnenenergie *photochemisch speichern*.

Ein praktisch verwirklichtbares Speichersystem zeigt zusätzliche Verlustfaktoren:

- unvollständige Absorption des Lichts $\lambda \leq \lambda_{\max}$; 0.75 ist eine vernünftige Annahme für den integralen Absorptionskoeffizienten eines realen Absorbers für $\lambda \leq 700$ nm (wobei dieser möglicherweise aus mehreren molekularen Absorbieren besteht, s. u.)
- Verluste durch Fluoreszenz ②, strahlungslose Desaktivierung ① (Abb. 1) und photochemische Nebenreaktionen lassen sich nach allgemeinen photochemischen Erfahrungen in einem zweckmässig gewählten System auf $\lesssim 10\%$ reduzieren
- der Wirkungsgrad des Verlustmechanismus 3 (oben) ist in einem realistischen System wahrscheinlich etwas tiefer als 70%. Systeme mit $\gtrsim 60\%$ sind bekannt [5].

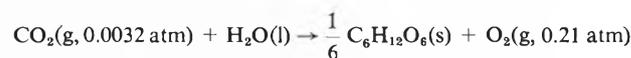
Daraus ergibt sich ein auf 15–16% verkleinerter *praktisch realisierbarer Wirkungsgrad* für die langfristige, unbeschränkt dauernde, Energiespeicherung der Sonnenstrahlung als freie Produktenthalpie (Exergie). Von den damit nicht genutzten 84–85% der Sonnenstrahlung können etwa 60% in den gleichen Reaktoren als Wärme gewonnen und evtl. kurzfristig in Wärmespeichern aufgenommen werden.

Unter Berücksichtigung der mittleren Globalstrahlung (direkte und diffuse Sonnenstrahlung, die photochemisch voll genutzt werden können) von ~ 1000 kWh/m²a, können mit einem photochemischen Speicherprozess von 15,5% Wirkungsgrad auf 3,2% (1320 km²) der Fläche der Schweiz jährlich 200 Terawattstunden gesammelt werden (Gesamtenergieverbrauch von 1973). Dies entspricht einer Ernte von z. B. 12 kg Kohlenwasserstoff/m²a.

1.2 Wirkungsgrad der pflanzlichen Photosynthese und der davon abgeleiteten Land- und Forstwirtschaft

Die unter 1.1 anvisierten abiotischen Speicherprozesse können mit dem Wirkungsgrad der photobiologischen Vorgänge verglichen werden, die den grössten Teil unserer «Nutzfläche» für Nahrungs- und Holzproduktion einnehmen.

Der Photosynthespeicherprozess kann mit folgender chemischer Reaktion hinreichend präzise beschrieben werden [6]:



$$\Delta H_{298} = 467 \text{ kJ/Mol} \quad \Delta G_{298} = 496 \text{ kJ/Mol}$$

Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{\text{Chem. freie Enthalpiespeicherung als d-Glucose (Wm}^{-2}\text{)}}{\text{Sonneneinstrahlung (Wm}^{-2}\text{) } \perp \text{ auf grünes Blatt}} \times 100\%$$

$$\eta = 100 \int_{360}^{720} E_{\lambda}(\text{rel.}) \chi_{\lambda} \alpha_{\lambda} \Phi_{\lambda} \epsilon_{\lambda} d\lambda$$

Zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ gilt:

- E_λ (rel.) = relative spektrale Leistungsdichte des D 6500 [7] Spektrums, siehe Abb. 1a, 1b
 χ_λ = Bruchteil der Photonenenergie, welche für die Photochemie bei der effektiven Wellenlänge λ^* bei der Photosynthese nutzbar ist
 α_λ = Absorptionskoeffizient eines grünen Blatts (oder für eine Algensuspension)
 Φ_λ = Quantenausbeute der Photosynthese
 ε_λ = ΔG obiger Reaktion dividiert durch die Energie von einem Mol Photonen (= 1 Einstein) bei $\lambda = \lambda^*$.

Alle diese Grössen sind als Funktion von λ bekannt:

- $\lambda^* = 690$ nm, Mittelwert für die Maxima der Absorptionskurven der beiden Photosysteme P700 und P680; somit ist
 $\chi_\lambda = \lambda/690$
 $\alpha_\lambda(\lambda)$ und $\Phi_\lambda(\lambda)$ sind aus der Photosyntheseforschung bekannt [8]
 ε_λ bei $\lambda^* = 690$ nm ist 2.862 und sonst $\varepsilon_\lambda = \frac{690}{\lambda} \cdot 2.862$.

Die Auswertung des Integrals ergibt:

$$\eta = 9.6 \pm 0.8\% \text{ für die Photosynthese grüner Pflanzen.}$$

Dieser Wert ist nicht weit entfernt vom maximalen, praktischen Wirkungsgrad von 15–16% eines abiotischen Prozesses. Der Wirkungsgrad der Land- und Forstwirtschaft ist jedoch viel kleiner als dieser Maximalwert, der unter optimalen Laboratoriumsbedingungen und unter Vernachlässigung von Verlusten experimentell gesichert ist.

Die Pflanzen erreichen wegen verlustbehafteten Dunkelprozessen, z. B. verstärktes Atmen während der Bestrahlung, optimale Photosyntheserate bei nur 20% der maximalen Sonnenintensität (Fluoreszenz bei höherer Intensität zur Verhinderung von Photooxidation des Chlorophylls), nicht \perp Einstrahlung auf die meisten Blätter, Begrenzung durch Bodenbeschaffenheit, Dünger und vor allem Wasserzufuhr im Mittel nur $\eta = 0.1$ –0.2%, bei sogenannten 4C-Pflanzen (Mais, Zuckerrohr und einigen Wüstenpflanzen) bis $\sim 1\%$ statt 9.6% [9].

Nutzt man diese pflanzliche Rohproduktion zur Herstellung von Fleisch, so beträgt der Wirkungsgrad weniger als 0.01%. Milch- und Viehwirtschaft ist vom Standpunkt der Sonnenenergiegewinnung ganz unwirtschaftlich. Es ist relativ leicht möglich, auf der gleichen Fläche eine 10^3 - bis 10^4 mal grössere Energiespeicherung zu erhalten (wobei die Energieaufwendungen der Landwirtschaft noch nicht berücksichtigt sind). Selbstverständlich werden jedoch abiotische Prozesse, welche nahrungsproduzierende Bodenfläche beanspruchen würden, kaum in Betracht gezogen werden können.

1.3 Realistische Erwartungen und Zielsetzungen

Wirkungsgrad: Ein Speicherwirkungsgrad der Sonnenenergie von 10–16% ist ein erstrebenswertes Ziel und wäre ein sehr gutes Ergebnis. Umwandlungswirkungsgrade von 10–15% werden mit Siliziumsonnenzellen erreicht [10], während die billigeren aus Cadmium-

sulfid/selenid oder Galliumarsenid/phosphid nur 6–10% umzuwandeln vermögen. Beim Versuch, die mit diesen Vorrichtungen umgewandelte Leistung zur Entkopplung des variablen Leistungsangebots von der Nachfrage zu speichern sind heute Wirkungsgrade von $\lesssim 60\%$ (z. B. für Wasserelektrolyse oder Pumpspeicherwerke) einzusetzen, so dass man mit Siliziumsonnenzellen auf höchstens 6–9% Speicherwirkungsgrad kommt.

Energieökonomie: Gute Wirkungsgrade sind bei der Sonnenenergiegewinnung scheinbar nicht so wichtig, weil die Primärleistung ja «gratis» anfällt. Dieses immer wieder kolportierte Missverständnis kommt von der Nichtbeachtung der folgenden Sachverhalte her [11]:

Umgewandelte Sonnenenergie (und nur darum geht es) ist weder «gratis» noch unerschöpfbar. Zu ihrer Gewinnung ist Bodenfläche nötig (Satellitensegel sind noch viel teurer), deren Nutzungsoptionen bewertet werden müssen; grundsätzlich ist die nutzbare Fläche beschränkt. Die Strahlungskollektoren und Hilfseinrichtungen müssen aus einer Reihe von Werkstoffen (Eisen, Aluminium, Glas, Kunststoffe usw.) unter Arbeits-, Rohstoff- und Energieaufwand gefertigt werden. Die Rohstoffe sind unter ökonomischen Randbedingungen begrenzt. Arbeitskapazitäten sind Optionen unterworfen und begrenzt. Energie möchte man netto gewinnen und speichern. Abiotische (wie biologische) «Kollektoren» sind der Witterung ausgesetzt und nur begrenzte Zeit funktionstüchtig (z. B. Korrosion). Während der Lebensdauer eines Kollektors muss der brutto für Herstellung und Betrieb aufgewendete Energiebetrag mit einem möglichst hohen *Erntefaktor* F zurückbezahlt werden. Dieser ist dem Wirkungsgrad der Energieumwandlung und -Speicherung direkt proportional, falls er als Quotient

$$F = \text{Energieertrag} / \text{Energieaufwand}$$

definiert wird. Sinnvoller ist der Begriff: *Relativer netto Energiegewinn* F_r :

$$F_r = \frac{\text{Energieertrag} - \text{Energieaufwand}}{\text{Energieaufwand}} = F - 1$$

Es gibt einen minimalen Wirkungsgrad η_{\min} , unterhalb dessen $F_r \leq 0$. Daraus folgt, dass es äusserst wichtig ist, η zu optimieren. Wegen der kleinen mittleren solaren Leistungsdichte von etwa 110 W/m² in unserem Land wird nur eine *höchst sophistische technische Lösung energieökonomisch* akzeptabel sein. In F_r muss auch der Wert der gewonnenen und aufgewendeten Energie eingehen. Da die photochemische Gewinnung und Speicherung zu $> 90\%$ *Exergie* betrifft (die aber heute technisch noch kaum genutzt wird), ist sie der Erzeugung von Warmwasser (bei ungefähr vergleichbaren Kollektorkosten pro m²) weit überlegen. Eine

ins Einzelne gehende Exergie- und Energiebilanz-Kalkulation setzt einen konkreten Prozess voraus.

Ökonomie: Ein photochemischer Kollektor-Reaktor und die eingesetzten Chemikalien oder/und Katalysatoren müssen ferner sehr billig sein. Die Chemikalien sollten sich möglichst vollständig zyklisieren lassen oder praktisch nichts kosten (Wasser, Luft). Falls man die (gespeicherte) Sonnenenergie für Raumheizung verwenden möchte, so drängt sich der Vergleich mit den gegenwärtigen Ölpreisen von Fr. 37.-/100 kg auf. Wie in Abschnitt 1.1. erwähnt, bedeutet ein Speicherwirkungsgrad von 16% das Äquivalent einer photochemischen Produktion von 12 kg Kohlenwasserstoff = Öl/m²a. Es braucht somit über 8 m² Kollektorfläche, um für Fr.37.-/Jahr Öl zu erzeugen. Angenommen, der m² Kollektorfläche sei nicht teurer als das billigste Ziegeldach (Fr.23.-/m²), so sind doch rund 5 Jahre nötig, um die Investition zu amortisieren. Da die Kollektorkosten für *thermische* Kollektoren heute 5- bis 10mal höher sind, so ist offensichtlich, dass sich die Anlage innerhalb ihrer Lebensdauer, die kaum mehr als 25 Jahre beträgt, nicht amortisiert.

Eine kombinierte thermisch/photochemische Sonnenenergie-Heisanlage gepaart mit einem gut isolierten Haus könnte aber ohne weiteres von Brennstoffzufuhr völlig unabhängig werden. Dies ist mindestens für Einfamilienhäuser der Fall, bei denen relativ grosse Dach- und Fassadenflächen bezogen auf den zu heizenden Rauminhalt zur Verfügung stehen. Die photochemische Produktion ergäbe bei 100 m² Kollektorfläche ($\eta_s = 16\%$) etwa 1400 Liter Öläquivalent vor allem im Sommerhalbjahr. Diese werden zur Überbrückung von Schlechtwetter- und Kälteperioden im Winterhalbjahr eingesetzt und sind bei Sonnenschein kaum beansprucht, da dann die thermische Sonnenheizung mit-hilft. Der photochemische Speicher wächst übrigens auch bei kleiner Lichtintensität weiter, da keine Intensitätsschranken bestehen (Zimmerpflanzen gedeihen im diffusen Tageslicht ohne direkte Sonne). In diesem Fall wäre eine Gesamtinvestition von etwa Fr. 30000.- für konventionelle Ölheizung, Speichertank für das Photoprodukt (2 ÷ 3000 l) und etwa 100 m² Kollektorfläche mit zugehörigem Betriebssystem (inkl. kleiner Wassertank von 3 m³) eine durchaus gerechtfertigte Investition. Sie entspricht dem Brennstoff-Aufwand von etwa 20 Jahren bei heutigen Ölpreisen (die exergiemässig etwa 4mal zu klein sind).

Ökologische Randbedingungen: Anvisierte photochemische Reaktionen sollten mit ungiftigen und unschädlichen Chemikalien und in der Nähe von Atmosphärendruck ausgeführt werden können. Dies trifft mindestens für eine dezentrale Nutzung (Beispiel Einfamilienhaus), nicht aber gleichstreng für ein Sonnenenergie-werk mit kompetentem Engineering zu. Die Absorption von Sonnenenergie und Umwandlung in Speicherstoffe wird gelegentlich als Gefährdung für Umwelt und Klima hingestellt. Dies ist ein Irrtum: Die Speicher werden ja aufgebaut, um genutzt zu wer-

den, d.h. die gespeicherte Energie kommt mit einer Zeitverzögerung (die nicht wesentlich ist, s. u.) wieder «in Umlauf». Sie wird letzten Endes wie alle Sonnenenergie, die nicht direkt in den Weltraum gestrahlt wird (Albedo), in langwellige Infrarotstrahlung zwischen 10–15 μm umgewandelt und als solche in den Weltraum abgestrahlt. Die bevorzugte Wärmedissipation aus unseren Häusern relativ zur Umgebung im Winter geschieht mit und ohne Sonnenenergienutzung. Es ist zweckmässig, bei solchen Argumenten *eine* Relation zu beachten: Die gesamten geschätzten fossilen Brennstoffreserven der Erde entsprechen nur 14 Tagen der in einem Jahr erzielten Sonneneinstrahlung. Energiemässig können wir diesem «Umsatz» nichts antun. Wir können aber klimatische Änderungen durch kleine Störungen mit Verstärkerwirkung erzwingen, etwa durch Verkleinerung des Infrarotalbedos bei Zunahme des atmosphärischen CO₂. Es muss daher ein Anliegen der photochemischen Sonnenenergiegewinnung sein, die CO₂-Freisetzung zu vermindern [12].

Mittlerweile haben wir eine ganze Reihe technischer

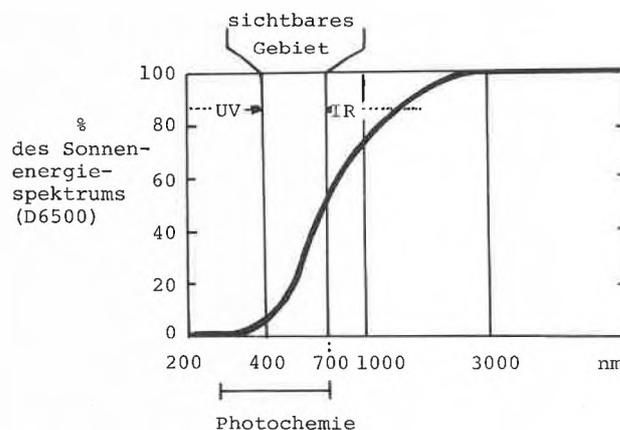


Abb. 1a: Integrale Leistungsdichte des D6500 Tageslichtspektrums.

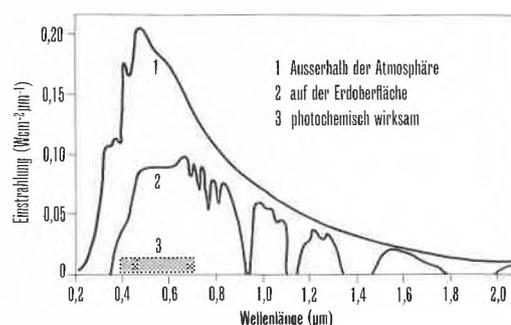


Abb. 1b: Spektrale Leistungsdichte der Sonnenstrahlung.

und ökonomischer Randbedingungen aufgestellt, die in den folgenden Abschnitten auf bekannte oder potentielle Prozesse angewendet werden sollen.

Zusammenfassung:

Photochemisch nutzbarer Bereich des Spektrums der Sonne.

1.4 Literatur

- 1 P. Grassmann: Energie-Exergie-Entropie, NZZ Nr. 81, 6.4.77, S. 57.
- 2 E. Schumacher: Photochemische Speicherung der Sonnenenergie, NZZ Nr. 114, 21.5.75, S. 49; in diesem Artikel sind viele, hier nicht wiederholte, grundsätzliche Überlegungen zum Thema zu finden.
- 3 Daten zur Bestimmung dieser Werte aus Rossini et al.: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, NBS Circ. 500, repr. 1966; JANAF Thermochemical Tables, Michigan; US Dept. of Commerce/NBS 1965-68; I. Barin und O. Knacke: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer, 1973.
- 4 vgl. J. R. Bolton: Photochemical Storage of Solar Energy, paper presented at the Joint Solar Conference "Sharing the Sun", Aug. 15-20, 1976, Winnipeg, Manitoba, Canada.
- 5 N. J. Turro: Molecular Photochemistry, Benjamin 1967; J. G. Calvert, J. N. Pitts: Photochemistry, John Wiley, 1966; S. L. Murov: Handb. of Photochemistry, M. Dekker, 1973; V. Balzani, V. Carassiti: Photochemistry of Coordination Compounds, Acad. Press, 1970; A. W. Adamson, P. D. Fleischauer: Concepts of Inorganic Photochemistry, J. Wiley, 1975; J. B. Birks: Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley, 1970; J. W. McGowan ed.: The Excited State in Chemical Physics, Wiley, 1975; G. M. J. Schmidt et al.: Solid State Photochemistry, Verlag Chemie, 1976.
- 6 J. R. Bolton: Int. Conf. on the Photochem. Conv. and Storage of Solar Energy, Aug. 24-28, 1976, London, Ontario, Canada, paper A8.
- 7 S. T. Henderson: Daylight and its Spectrum, Hilger, London, 1970, p. 181.
- 8 K. J. McCree: Solar Energy 15 (1973) 83; R. Govindjee, E. Rabinowitch and Govindjee, Biochem. Biophys. Acta 162 (1968) 539.
- 9 M. Calvin: Science 184 (1974) 375; der normale Einbau des assimilierten Kohlenstoffs über den Calvin-Benson-Zyklus erfolgt über eine C₃-Verbindung; die 4 C-Pflanzen verwenden einen anderen, wesentlich effizienteren Zyklus, der das CO₂ besser ausnutzt; Zuckerrohrplantagen haben 0.23% Wirkungsgrad.
- 10 vgl. Solarzellen aus amorphem Silizium, NZZ Nr. 239, 12.10.77, S. 67.
- 11 vgl. dazu W. Seifritz: Sonnenenergie unrentabel, Der Bund Nr. 167, 20.7.77, S. 3. Seifritz hat die thermische Nutzung, vor allem den sogenannten «Heizöl-Sparplan», im Visier. Erwähnt am Schluss des Artikels, dass eine photochemische Speicherung mit ca. 20% Wirkungsgrad eine sinnvolle Nutzung wäre.
- 12 H. Oeschger and U. Siegenthaler: 9th Int. Radiocarbon Conf. Univ. Calif. Los Angeles and San Diego, June 20-26, 1976; The Global Carbon Dioxide Problem, Oak Ridge Natl. Lab. 5194, ERDA (1976); W. A. Reiniers and H. E. Wright Jr.: p. 121-135 in Global Chemical Cycles and Their Alterations by Man, ed. W. Stumm, Berlin: Dahlem Konferenzen, 1977.

2. Photochemische Speicherung mit abiotischen Prozessen

2.0 Übersicht photochemischer Speichermethoden

Die Grundvorgänge lassen sich als Ergänzung zu Abb. 1 wie folgt darstellen:

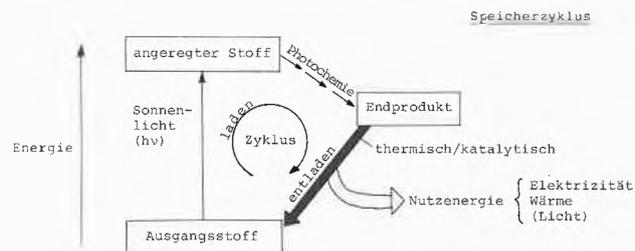
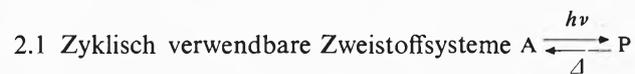
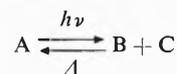


Abb. 2: Ladung und Entladen eines photochemischen Speichers (ohne Verlustprozesse, s. Abb. 1).

Die Einteilung der Prozesse kann nach einer Reihe einfacher Kriterien erfolgen. Ihre Menge spannt einen morphologischen Kasten auf [1]. Gegenwärtig existieren erst wenige seiner Elemente, so dass der Übersichtlichkeit halber auf eine erschöpfende Systematik verzichtet wird:



2.2 Zyklisch verwendbare Dreistoffsysteme



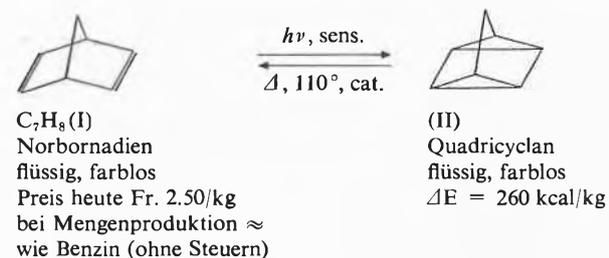
2.3 Photoredoxprozesse

- 2.3.1 homogene
- 2.3.2 heterogene

2.4 Wasserphotolyse



① Typisches Beispiel [2]:



Photochemie:

Norbornadien kann in Gegenwart von Sensibilisatoren (fest) photochemisch mit über 90% Ausbeute und 40% Quantenausbeute zu Quadricyclan valenzisomerisiert werden. Dieses Produkt lässt sich beliebig lange speichern.

Energiegewinnung:

Die Energierückgewinnung geschieht mit Hilfe eines an einen Polymerträger gebundenen Übergangsmetall-

komplexes, z. B. Molybdän-, Rhodium-, Palladium-, Platinkomplexe, der nur in äusserst kleiner Menge benötigt wird. Kommt (II) damit in Berührung, so erhitzt es sich spontan auf den Siedepunkt um 110° von (I), das abdestilliert. Die Umwandlungs- und Kondensationswärme kann zur Heizung/Warmwasserbereitung verwendet werden.

System-Schema:

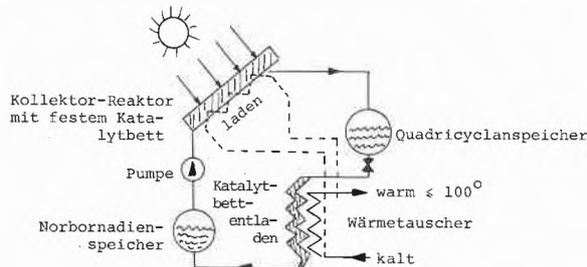


Abb. 3: Schema der photochemischen Speicherung in Norbornadien (Quadricyclan).

Anwendungsüberlegungen:

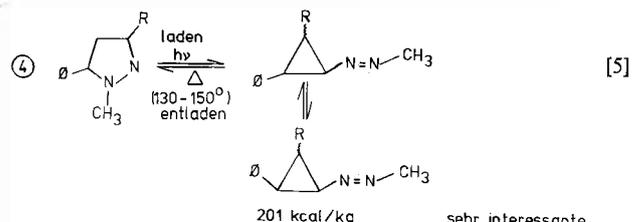
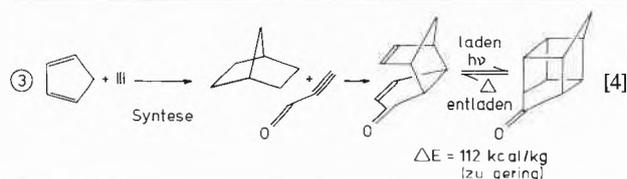
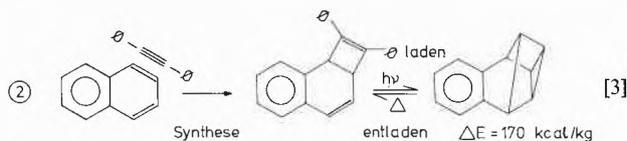
Die Speicherdichte ist etwa 4 mal höher als diejenige eines Warmwasserspeichers und etwa 1.5- bis 2 mal höher als jene von Latentwärmespeichern. Zur Speicherung von z. B. 250 kg Heizöläquivalent braucht man

$$\frac{250 \cdot 11.5}{0.26} = 11060 \text{ kg Norbornadien} \quad (\text{siehe Tabelle 1})$$

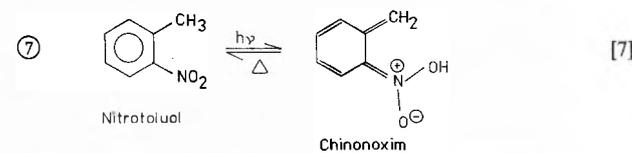
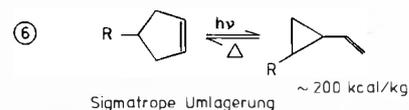
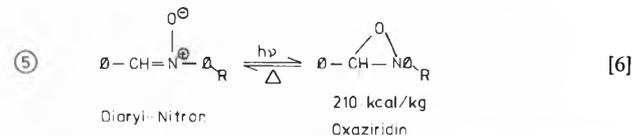
und zwei etwa 8000 l grosse Heizöltanks (keine Isolierung nötig!). Die Investition für das photochemische Arbeitsmedium beträgt etwa Fr. 6000.-. Die Anzahl Arbeitszyklen ist vermutlich sehr gross, da die Reaktionen vollständig ablaufen und bisher Nebenprodukte in vernachlässigbarem Ausmass gefunden wurden. Während der photochemischen Speicherung wird zusätzlich Warmwasser gewonnen (gestrichelt in Abb. 3). Nach vieljährigem Gebrauch kann der Arbeitsstoff mit Ölbrenner normal verheizt werden.

Probleme: Für eine gute Ausnützung des sichtbaren Spektrums sind bessere Sensibilisatoren zu finden. Die bisher verwendeten Cu(I)-Komplexe oder Derivate von Michler's Keton (p,p'-Dimethylaminobenzophenon), je auf einem Polymerträger eingesetzt, absorbieren nur blau und ultraviolett.

Weitere Beispiele:



sehr interessante schweizer Arbeit



Valenzisomerisierung:



Cycloaddition:



Kritik:

Es ist seit kurzem eine grosse wissenschaftlich-technische Aktivität auf diesem Gebiet festzustellen. Die bisher gefundenen Systeme und photochemischen Reaktionen sind noch begrenzt, vor allem durch den zu kurzweilig liegenden Absorptionsbereich der Ausgangsstoffe. Die Photochemie ist erst durch den Anreiz der Sonnenenergiegewinnung aus dem ultravioletten in den sichtbaren Spektralbereich vorgestossen. Dieser war bis anhin völlig vernachlässigt (mit Ausnahme der Photosyntheseforschung). Sobald eine etwas systematischere erste Übersicht vorliegt (in etwa zwei Jahren), wird es sich zeigen, dass die heute bekannten Reaktionen, unter denen ① die beste ist, Zufallstreffer sind. Obwohl die jetzt erreichte Speicherdichte etwa 4 mal besser als jene von Warmwasserspeichern ist, ist sie 20- bis 40 mal kleiner als in Tabelle 1 für chemische Speicher (Brennstoffe) angegeben. Dies ist für reversible, in geschlossenem Kreislauf brauchbare, Einquanten- und Zweistoffsysteme jedoch nicht schlecht. Für diese Art Speicherung sind notwendigerweise

relativ grosse Moleküle nötig (Norbornadien 96 g/Mol), so dass selbst bei einem Photonenwirkungsgrad (auf die Energie der absorbierten Photonen bezogene Energieausbeute) von etwa $Q > 0.5$ (wie bei ①) keine höheren Speicherdichten zu erwarten sind. Diese Situation ist ähnlich wie bei Adam-Eva-Prozessen zum Transport thermischer Energie in einem chemischen System, z. B. $3\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, bei dem nur 22% der Verbrennungswärme von CH_4 «umgesetzt» werden, dafür aber zyklisch. Kleinere Moleküle absorbieren normalerweise noch kürzerwellig oder sind zu reaktiv für Langzeitlagerung und daher in einem geschlossenen Kreislauf nicht verwendbar (siehe 2.2).

Empfehlung:

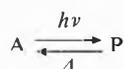
In der Schweiz sind kreative organische Photochemiker tätig. Es lohnt sich durchaus, diese Problemstellung in eine Auftragsforschung aufzunehmen.

Anforderungen:

Es sind energiereiche organische Verbindungen zu finden, die photochemisch entstehen und mindestens 0.12–0.3 Mcal/kg speichern mit einem Gesamtwirkungsgrad von $> 8\%$. Die Verbindung soll mindestens zwei Jahre lagerfähig, möglichst ungiftig und sehr billig (< 1 Fr./kg) sein. Die Photochemie und die thermische Rückreaktion sollen mit so geringen Nebenreaktionsausbeuten ablaufen, dass 100–1000 Zyklen möglich sind. Zur Energierückgewinnung sollen Temperaturen um $100 \pm 20^\circ\text{C}$ nicht überschritten werden.

Zusammenfassung:

Reversible Photochemische Speicher



- 1) A farbig $\lambda_{\text{max}} < 700$ nm
P farblos endotherm/endergonisch gegenüber A
- 2) Intramolekular oder einheitliche Additions/Eliminationsrkt. hoher Quantenausbeute ($\text{A} + \text{C} \rightleftharpoons \text{P}$)
- 3) Enthalpieänderung $> +120$ cal/g (Speicherdichte)
d. h. > 12 kcal/Mol M = 100 }
 > 36 kcal/Mol M = 300 } g/Mol
- 4) Rückreaktion genügend stark «verboten», dass P lagerfähig
- 5) Sensibilisierbar zwischen $380 < \lambda < 720$ nm
- 6) Grosse Zahl von Zyklen (sehr geringe Nebenreaktionen)
- 7) Billig, leicht erhältlich, nicht toxisch, nicht korrosiv, einfache Lagerhaltung

2.2 Zyklisch verwendbare Dreistoff-Systeme

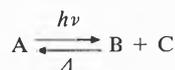


Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht schon länger bekannter Systeme.

Kritik:

Während man früher [15] grosse Hoffnungen auf den einfachen Prozess 2 legte, ist dieser heute praktisch aufgegeben. Die Umwandlungsrate ist vorzüglich: NOCl absorbiert über den ganzen sichtbaren Bereich < 637 nm mit der Quantenausbeute ~ 1 und kann leicht in

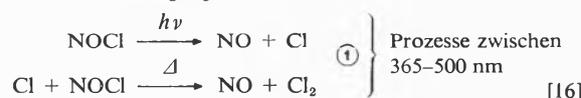
Tabelle 2.1: Zyklisch verwendbare photolytische Dreistoffsysteme

endotherme photochemische Reaktion	Effektive Wellenlänge nm	Q % Effizienz *	Literatur
1 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	< 435	< 8.8	[8]
2 $\text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	< 637	21.8	[9]
3 $\text{BiOCl(s)} \rightarrow \text{BiO(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	sichtbar	~ 10	[10]
4 $\text{AgCl(s)} \rightarrow \text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	< 405	37.1	[11]
5 $\text{AgBr(s)} \rightarrow \text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{Br}_2$	< 440	37.0	[12]
6 $\text{AgI(s)} \rightarrow \text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{I}_2$	< 460	24.3	[13]
7 $\text{Ag}_2\text{O(s)} \rightarrow 2\text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	sichtbar	~ 10	[14]

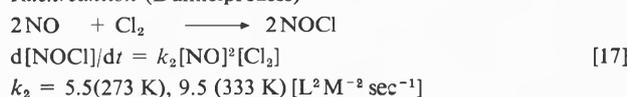
* Q bezieht sich hier nur auf das Absorptionsband des betreffenden Absorbers und ist ein Mass für den Prozentsatz umgewandelter Sonnenenergie bezüglich der absorbierten Quanten. Um den früher definierten Speicherwirkungsgrad zu erhalten, muss Q mit dem integralen relativen Absorptionskoeffizienten (< 1) multipliziert werden. Dieser ist von der Ordnung 0.2–0.7, kann aber durch zweckmässige Kombinationen mehrerer Systeme, falls chemisch verträglich, erhöht werden.

Schichtdicken verwendet werden, bei denen eine vollständige Absorption erfolgt. Leider sind alle drei Komponenten giftig und hoch korrosiv (Glasapparaturen nötig). Dies liesse sich unter geeigneten Sicherheitsvorkehrungen bewältigen. Schwieriger ist die hohe Reaktivität zu meistern. Die Speicherrate hängt von der Rückreaktionskonstante und von den Vorrichtungen für die Produktseparation ab:

Photochemische Zerlegung:



Rückreaktion (Dunkelprozess)



Diese termolekulare Reaktion ist bei 300 K so rasch, dass in 30 sec 7%, in 1 min 13% und in 2 min 22% der Produkte (bei Atm.-druck) zurückreagiert haben. Man muss NO und Cl_2 daher äusserst rasch trennen, worauf sie dann beliebig haltbar sind (mit Einschränkungen für NO, das allmählich disproportioniert: $3\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}$). Die beste bisher gefundene Methode ist die Verwendung einer NOCl-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff. Das photolytisch produzierte NO-Gas ist darin praktisch völlig unlöslich und entweicht. Zur Energierückgewinnung wird das NO-Gas mit der Cl_2 -Lösung (im Dunkeln) zusammengebracht, worauf sich unter Entwicklung von 0.14 Mcal/kg NOCl zurückbildet.

Der Prozess ① bei kürzerwelligem Licht ist mit einem kleineren Speicherwirkungsgrad als ② verbunden. Die Assoziationsenergie zweier Cl-Atome pro zwei photolytierte NOCl-Moleküle wird in Wärme verwandelt und nicht gespeichert, nicht so bei ②.

Trotz schnellem Trennen bleibt ein kinetischer Verlust, der durch die Gleichung

$$\frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = -\Phi I_A (1 + k_1 [\text{NOCl}]) + k_2 [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

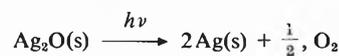
gegeben ist und bei grosser Lichtintensität I_A zu einem photostationären Zustand mit Speicherrate = 0 führt. Φ = Quantenausbeute = ~ 1 .

Bemerkung: Dieses System wird ausführlich besprochen, weil es evtl. wieder in Erwägung kommt, wenn neue Ideen auftauchen, wie die erwähnten Probleme gelöst werden können. Ferner ist die Problematik typisch für die in Tabelle 2.1 erwähnten Systeme.

Aussichten: Ein Prozess, der aus einem festen farbigen Oxid photochemisch Sauerstoff abspaltet und thermisch (dunkel) wieder bindet, ist bei genügender Endothermie sehr interessant.

Beispiel:

Reaktion 7 (Tabelle 2.1)



Die Rückreaktion geht hier aber spontan (in Nähe RT) nicht. Es ist kein geschlossener Zyklus nötig. Der photolytierte Sauerstoff wird einfach über ein Ventil an die Luft abgegeben und bei der Dunkelreaktion zur Energierückgewinnung aus ihr nach Öffnen des Ventils wieder aufgenommen. Dies ist mit einfachsten Vorrichtungen verbunden und daher eine billige Lösung.

Auftrag: Es ist ein billiges, farbiges Oxid zu suchen, das bei Sonnenbestrahlung seinen Sauerstoff photochemisch abgibt und dabei in einer genügend reaktiven Feinteiligkeit anfällt, derart, dass die Rückreaktion beim Zuströmen von Luft spontan und reversibel erfolgt. Speicherwirkungsgrad > 8%.

2.3 Photoredoxprozesse (z. B. Wasserphotolyse)

2.3.0 Diese wichtigste Kategorie, zu der auch die pflanzliche Photosynthese gehört, ist eigentlich die Umkehrung der spontanen Verbrennung und hat einen besonders hohen Speicherwirkungsgrad.

Grundsätzlich ist bei einem Photoredoxprozess das auf Abb. 1 gezeigte Schema wie folgt zu ergänzen:

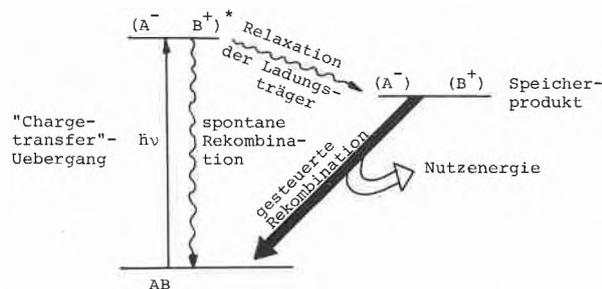


Abb. 4: Photoredoxprozess durch charge-transfer Anregung.

Falls es sich um einen festen Absorber, Isolator oder Halbleiter mit Energielücke handelt, so gilt das Schema auf Abb. 5:

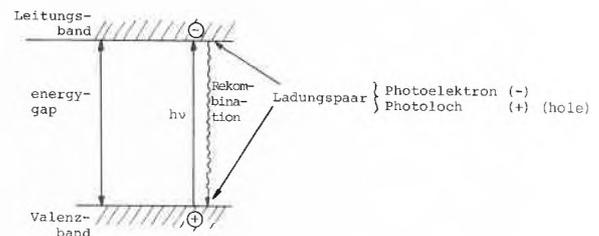


Abb. 5: Lichtabsorption in einem Halbleiter unter Photoproduktion.

Das während der Belichtung auftretende Photoelektron im Leitungsband erzeugt bei angelegter Spannung Photoleitung, die ergänzt wird durch die Löcherleitung (in umgekehrter Richtung) im Valenzband; d. h. beide Ladungsträger sind beweglich. Ihre Rekombinationswahrscheinlichkeit wird dadurch beeinflussbar. Der Umwandlungs- und Speicherwirkungsgrad solcher Vorrichtungen hängt von der Effizienz ab, mit der die Ladungspaar-Rekombination verhindert werden kann. Photochemie und Rekombinationsverminderung werden ausgelöst durch folgende schematische Vorgänge:

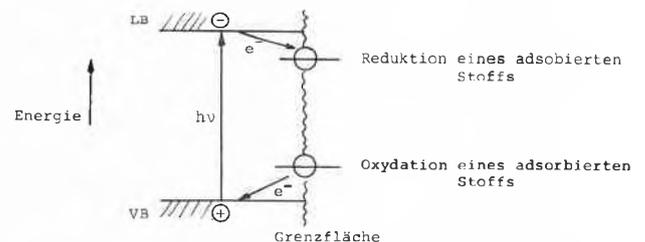


Abb. 6: Photoredoxprozesse an der Oberfläche eines Halbleiters.

Hauptproblem: Die Kunst der Beherrschung von Photoredoxprozessen besteht in der Kontrolle der Ladungspaar-Separation. Man könnte die bearbeiteten Reaktionen nach den Vorrichtungen einteilen, welche

Tabelle 2.2: Photopaar-Ladungstrennung mit verschiedenen Vorrichtungen

Vektorielle Membranen (< 100 Å dick)	
- Thylakoid der photosynthetisierenden Organellen der grünen Pflanzen (Chloroplasten)	[18]
- pigmentierte Lipid-Doppelschichten	[19]
- Monomolekulare Schichtsysteme	[20]
- Mizellsysteme	[21]
Vektorielle Grenzschichten in und an festen Körpern	
- p-n Übergang in photovoltaischen Elementen (Siliciumzellen etc.)	[22]
- Bänderverzerrung an Halbleiteroberflächen durch Adsorption, Fehlstellen oder Oberflächenzustände	[23]
- Ankopplung von Donator- oder Akzeptormolekülen an Halbleiteroberflächen	[24]
- Charge transfer Übergänge zwischen festen Polyelektrolyten und ihren Gegenionen	[25]
- Photoelektrolyte, unterstützt durch externe Spannungsquelle	[26]

4. Radikalbildungen als Zwischenstufen, z. B. H-Atome, OH-Radikale, sind zu vermeiden, weil die $H + H + M \rightarrow H_2$, $2OH \rightarrow H_2O_2$ -Rekombinationen Verluste ergeben.

5. Zweiphotonenprozesse mit verschiedenen kritischen Wellenlängen sind wirksamer als Einphotonenprozesse.

6. Bi- oder grössere polynukleare Übergangsmetallkomplexe sind die wahrscheinlichsten Kandidaten für gute Systeme.

2.3.2 Heterogene Photoredoxsysteme

Wie die Aufstellung der Tabelle 2.2 zeigt, gibt es hier sehr viele Spielarten. Da fast alle bisherigen Arbeiten die Photolyse von Wasser zur Gewinnung von Wasserstoff (und Sauerstoff) oder die Bildung eines anderen *Brennstoffs* zum Ziel haben, sollen hier die energetischen Randbedingungen dafür zusammengestellt werden [25, 37-39]:

Photochemische Bildung eines Brennstoffs

Die geringste Umstellung in der Technik der Nutzung chemischer Energieträger (die jedoch weit weg vom Optimum liegt!) ergäbe sich, wenn das photochemische Umwandlungsprodukt der Sonnenenergie ein Brennstoff wäre, mit dem auf gewohnte Art Heizung, Verbrennungsmotor, thermisches Kraftwerk usw. betrieben werden könnten. Dazu wären Wasserstoff, Methan und höhere Kohlenwasserstoffe, Methanol und höhere Alkohole und vielleicht noch einige wenige andere Stoffe wie Kohlenmonoxid und Ammoniak geeignet. Zur Herstellung dieser Stoffe aus billigen Rohstoffen wie Wasser, Luft und Abfallstoffen wie Kohlendioxid (das es zu binden und verwerten gilt) sind *Reduktionsprozesse* nötig. Da keine photochemischen Primärprozesse bekannt sind, die mehr als *ein Elektron pro absorbiertes Photon* transferieren können, ist bei gegebenen Edukten und gewünschten Produkten aus der Stöchiometrie sofort angebar, wie viele Photonen mindestens nötig sind. Da ferner die freie Enthalpieänderung bekannt ist, kann man die maximale Wellenlänge, welche noch ausreicht, um die endotherme und endergonische Reduktion anzutreiben, sehr gut abschätzen:

Es gilt:

$$\bar{\omega}_{\min} = \frac{1}{\lambda_{\max}} \geq \Delta G^0 / np$$

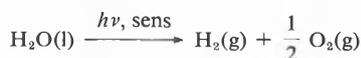
ΔG^0 Standard freie Enthalpieänderung für die Bildung des Brennstoffs aus den Edukten

n Anzahl nötiger Einsteins (= Mol Lichtquanten) pro Mol Produkt

p Bruchteil der Photonenenergie bei λ_{\max} , der in chemische freie Energie umgewandelt wird.

Beispiele:

1. Wasserphotolyse:



$$\Delta G_{298}^0 = 237.2 \text{ kJ Mol}^{-1} = 19.9 \text{ kK} \quad (1 \text{ kK} = 1000 \text{ cm}^{-1})$$

$$n = 2$$

$$p \cong 0.7 \text{ vgl. 1.1.}$$

Daraus folgt

$$\bar{\omega}_{\min} = 19.9 / (2 \cdot 0.7) = 14.2 \text{ kK}; \lambda_{\max} = 703 \text{ nm}$$

Wasser absorbiert jedoch im ganzen solaren Wellenlängenbereich des D6500/AM2-Spektrums (D6500 Tageslichtspektrum bei AM2 = Air mass 2, d.h. bei schrägem Einfall, so dass die atmosphärische Absorption gegenüber dem \perp Einfall gerade verdoppelt wird) nicht, so dass obige Reaktion nur mit spektralem Sensibilisator möglich ist. Dies ist ein Lichtabsorber, der innerhalb des gegebenen Spektralbereichs absorbiert und über maximal etwa 50 Å Distanz seine Anregungsenergie auf ein Substrat, hier Wasser, übertragen kann [40]. Da der Energieübergang unter Entropiezunahme vor sich geht, ist er grundsätzlich mit Verlusten verbunden. Es wird daher nicht mehr die volle absorbierte Energie beim H_2O -Molekül wirksam. Ein $p \approx 0.4$ ist erreichbar. Dann bekommt man für

$$1 \text{ Photon/e}^-: \bar{\omega}_{\min} \cong 25 \text{ kK}; \lambda_{\max} = 400 \text{ nm},$$

was praktisch nicht mehr möglich ist, da $< 400 \text{ nm}$ nur noch eine geringe Leistungsdichte verfügbar ist, Abb. 1 a, b. Wählt man jedoch zwei photochemische Schritte hintereinander, so kann ungefähr mit der doppelten Wellenlänge gerechnet werden:

$$2 \text{ Photonen/e}^-: \bar{\omega}_{\min} \cong 12.5 \text{ kK}; \lambda_{\max} = 800 \text{ nm}$$

In diesem Fall steht der ganze photoaktinische Bereich des Sonnenlichts, also $\approx 52\%$ der Leistungsdichte zur Verfügung. Der Prozess ist jedoch recht kompliziert geworden. Zwei aufeinanderfolgende photochemische Schritte erfordern einen (kurzfristigen) Quantenspeicher (z.B. angeregter Zustand des ersten Schritts), ferner meist drei Energietransferschritte, wie in Abb. 8 schematisch dargestellt ist. Insgesamt müssen 4 Photonen mitwirken, um ein H_2 -Molekül zu bilden:

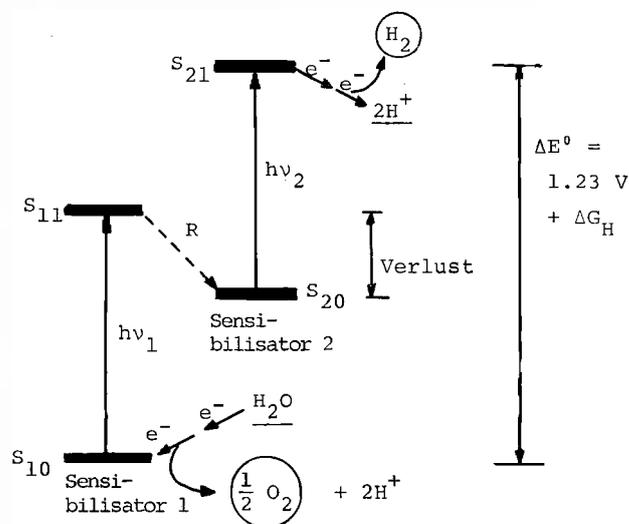
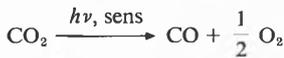


Abb. 8: Sensibilisierte Wasserspaltung, angetrieben von zwei Photonen $h\nu_1, h\nu_2$ sichtbaren Lichts. S_{10}, S_{20} sind die beiden Lichtabsorber (Sensibilisatoren), S_{11}, S_{21} deren angeregte Zustände. R ist ein Relaxations- und Elektrontransferprozess vom ersten Photosystem auf das zweite. ΔG_H sind freie Enthalpiebeiträge zur Nukleation und Desorption von H_2, O_2 .

Dieses Schema ist sehr ähnlich dem heute akzeptierten Verlauf der Photosynthese (s. auch Abb. 13). Auch die Randbedingungen sind fast die gleichen: Für die Photosynthese gilt $\Delta E^0 = 1.28 \text{ V}$, also ist ebenfalls ein Zweiphotonensystem mit Sensibilisierung (Chlorophyll) nötig. Die Redoxpartner sind $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-2e^-} 1/2\text{O}_2$; $\text{CO}_2 \xrightarrow{+4e^-} \text{CHOH}$, und es sind 4 Elektronen statt zwei zu übertragen, insgesamt also 8 Photonen für die Assimilation eines CO_2 -Moleküls nötig.

2. Kohlendioxid-Reduktion:

Dieser Vorgang



($\text{CO}_2 \rightarrow \text{C} + \text{O}_2$ kommt kaum in Frage, da kondensierter Kohlenstoff = Graphit für weitere Reaktionsschritte viel zu träge ist) ist abiotisch noch nicht überzeugend nachgewiesen worden (s.u.). Er käme technisch nicht in Frage, wenn man von der Luft mit einem Kohlendioxidgehalt von nur 0.035% ausgehen müsste wie die Pflanzen. Ein System aus einem grossflächigen, steuerbaren Kohlendioxidabsorber/Sonnenlichtkollektor samt nachgeschalteter Zuckerfabrik, wie es ein Baum mit grünen Blättern darstellt, wäre technisch viel zu teuer und heute auch nicht realisierbar. Es kann sich deshalb nur darum handeln, aus der Verbrennung oder thermisch aus Kalk gebildete hohe CO_2 -Konzentrationen zu verwenden, also z.B. einen organischen Brennstoff mit Sonnenenergie zu rekuperieren und dabei einen geschlossenen Kohlenstoffzyklus zu verwirklichen.

Die energetischen Bedingungen für eine direkte CO_2 -Photolyse sind:

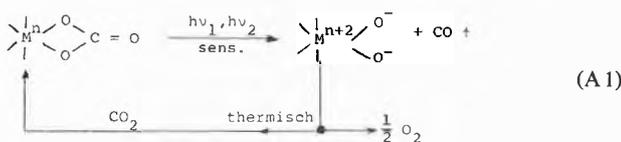


$$\Delta G^0 = 257.1 \text{ kJ/Mol} = 21.5 \text{ kK}$$

Es ist ebenfalls Sensibilisierung nötig:

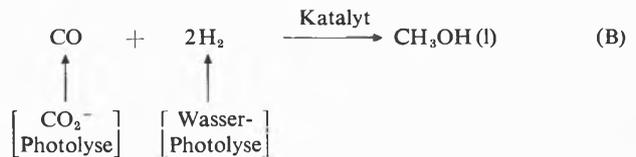
$$\left. \begin{array}{l} 2 \text{ Photonen} \\ 2 \text{ Elektronen} \end{array} \right\} \tilde{\omega}_{\text{min}} = 13.4 \text{ kK}; \lambda_{\text{max}} = 744 \text{ nm}$$

In kondensierter Materie, Lösung oder Adsorbat, ist die sensibilisierte Reaktion mit Carbonatokomplexen von Übergangsmetallen anscheinend gelungen [29]:



Sie besteht darin, dass z. B. $h\nu_1, h\nu_2$ in einem binuklearen Komplex in Charge-Transfer-Banden absorbiert werden. Da die Randbedingungen bezüglich der Ausnützbarkeit des sichtbaren Spektrums fast gleich sind wie im Falle der Wasserphotolyse, wird die CO_2 -Photolyse besondere Vorteile aufweisen müssen (die heute noch nicht bekannt sind), damit sie konkurrenz-

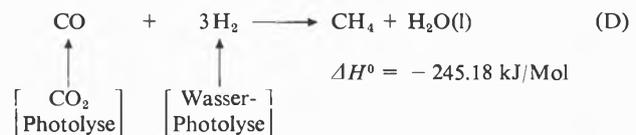
fähig ist; denn die Speicherung von Kohlenmonoxid CO wirft die gleichen Probleme auf wie jene von Wasserstoff. Beides sind permanente Gase und Adsorptions- oder Chemisorptionsspeicher vorläufig noch teuer. (Für H_2 : Hydridspeicher wie $\text{MgH}_2, \text{TiFeH}_x, \text{LaNi}_5\text{H}_2$ und NH_3 (s.u.); für CO: $\text{Ni}(\text{CO})_4, \text{CuCl}$ -Lösungen u. a. m.). Daher wird man in beiden Fällen günstige thermische Folgereaktionen anschliessen, um ein gutes Speichermaterial zu erhalten, z. B. die Methanolsynthese. Diese lässt sich auf bekannte Weise [41] wie folgt bewerkstelligen:



Wenn aber die Wasserphotolyse für diesen Prozess herangezogen werden muss, so lässt sich auch der CO_2 -Reduktionsschritt damit ausführen:

		kJ/Mol
CO_2 -Reduktion:	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	{ ΔG^0 19.91
Methanol-Synthese:	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	{ ΔH^0 - 2.89
		{ ΔG^0 - 28.95
		{ ΔH^0 - 128.03
Total	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	(C)

In beiden Fällen hat man für die Bequemlichkeit eines gut lagerfähigen Speicherproduktes Verluste zu bezahlen. Sie betragen für Reaktion (B) bei Verbrennung von zuerst synthetisiertem CH_3OH gegenüber der direkten Verbrennung von CO und 2H_2 : 15%, bei Reaktion (C) 15.3%. Energetisch sind (B) und (C) daher fast gleichwertig. Man wird die Wahl somit von der günstigeren verfahrenstechnischen Lösung abhängig machen, falls der photochemische Prozess (A) oder (A1) etwa gleichzeitig mit der Wasserphotolyse befriedigend verwirklicht werden kann. Es gibt noch einen dritten, verfahrenstechnisch gelösten Weg – die Methansynthese:



Gleichung (D) repräsentiert die schon erwähnte Adam-Eva-Reaktion, die nach rechts Wärme liefert, nach links Wärme speichert. Da CH_4 ebenfalls ein permanentes Gas ist, Chemisorptionsspeicher dafür jedoch nicht bekannt sind und die Wärmespeicherverluste gegenüber $\text{CO} + 3\text{H}_2$ hier 21.1% betragen, besteht kein Vorteil gegenüber (B) und (C).

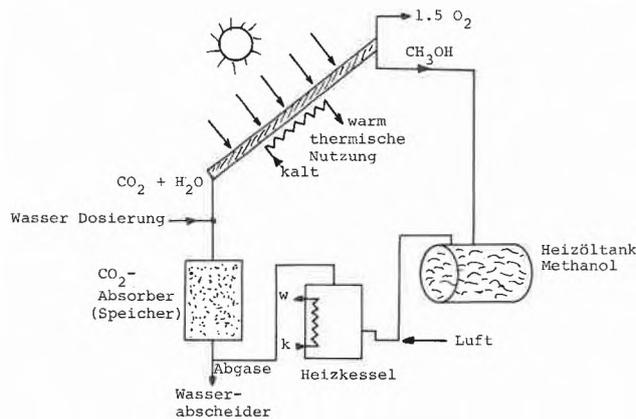
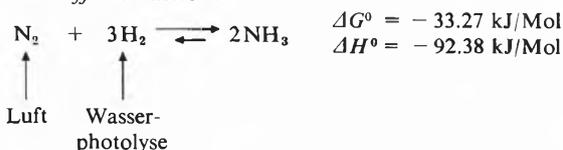


Abb. 9: Schema einer photochemisch-thermischen Heizung mit geschlossenem CO₂-Kreislauf.

3. Stickstoff-Reduktion:



Die Ammoniaksynthese ist bei NP (Normaldruck = 1 Atm) bis 180 °C exergonisch und weit darüber hinaus exotherm. Sie kann somit nicht zur primären Sonnenenergiespeicherung dienen. Trotzdem muss sie in diesem Zusammenhang betrachtet werden: Die katalytische grosstechnische Haber-Bosch-Synthese (und die davon abgeleiteten Verfahren) ist wegen der Reaktionsträgheit des Stickstoffs und der kleinen Bildungsgleichgewichtskonstante bei hohen Temperaturen ein sehr erheblicher Energiekonsument: 1975 sind 36 Mio t NH₃ hergestellt worden, wovon etwa 30 Mio t bei 500 °C/200 Atm, woraus eine nichtgenutzte Abwärme (Reaktionsenthalpie, Kompressionsarbeit, Wärmeverluste) von etwa 100 TWh = 50% des Schweizerischen Energiekonsums (1973) entstanden ist. Diese Energie wird zu 2/3 in Form von Wasserstoff zugeführt, der heute aus Erdgas (CH₄ + H₂O → CO + 3 H₂, siehe (D), oben), Leichtbenzin, Koks (C + H₂O → CO + H₂; CO₂ + C → 2 CO; CO + H₂O → CO₂ + H₂) oder durch Wasserelektrolyse gewonnen wird, zu 1/3 als elektrische Energie (aus therm. Kraftwerken). Man könnte somit versuchen, mit Wasserstoff aus der Wasserphotolyse sowie durch photochemische Aktivierung der Umsetzung, die dann bei NPT (Normaldruck, -temperatur: p = 1 Atm, t = 25 °C) mit ausgezeichnetem Wirkungsgrad (Bildungs-Gleichgewichtskonstante bei 25 °C: 6.7 · 10⁵) stattfinden könnte, Energie einzusparen. Dafür sind noch Forschungsarbeiten nötig. In den letzten 15 Jahren sind auf dem Gebiet der abiotischen Stickstoff-Fixierung erhebliche Anstrengungen gemacht und auch Erfolge erzielt worden. Einige Labor-Modelle für NPT-NH₃-Synthesen existieren [42]. In bezug auf photochemische Aktivierung sind noch kaum Arbeiten bekanntgeworden.

Ammoniak ist ein sehr brauchbarer Wasserstoffspeicher (17.6% H-Gehalt, Speicherdichte 0.136 kg Wasserstoff/L entsprechend etwa 1700 atm H₂), der sich leicht flüssig lagern und transportieren lässt (10 Atm bei 26 °C). Nicht sensibilisiert wird NH₃ erst im kurzwelligen UV, sensibilisiert auch im Sichtbaren photolytisiert. Es wird thermisch bei ≥ 300 °C zu über 90% in die Elemente gespalten. Das gebildete Wasserstoff/Stickstoffgemisch dient z.B. als Brenn- oder Kraftstoff, der gegenüber der chemisch äquivalenten Menge reinen Wasserstoffs eine nur um 10.8% (Dissoziationsenthalpie des NH₃) geringere Verbrennungswärme aufweist. Dieser Weg der Nutzung des Wärmeinhalts von NH₃ ist viel besser als seine direkte Verbrennung, welche giftige Stickoxide liefert (ausser bei sehr hoher Temperatur, Verwendung von reinem Sauerstoff und Flammenbildung). Man kann mit Ammoniakgas nach Verheizen auf 300 °C einen Otto-Motor betreiben und mit einem Tank üblicher Grösse nahezu die gleiche Reichweite erreichen wie mit Benzin [43] (vgl. jedoch Unfallsituation mit flüssigem Ammoniak).

Zusammenfassung:

Die ausführliche Besprechung der drei Beispiele ergibt folgendes: Die Beherrschung der Wasserphotolyse mit gutem Wirkungsgrad ist der entscheidende Schritt zur photochemischen Gewinnung eines Brennstoffs. Anschliessend lässt sich die CO₂-Rückgewinnung durch Methanol-Synthese oder die photochemisch aktivierte Ammoniak-Synthese anschliessen.

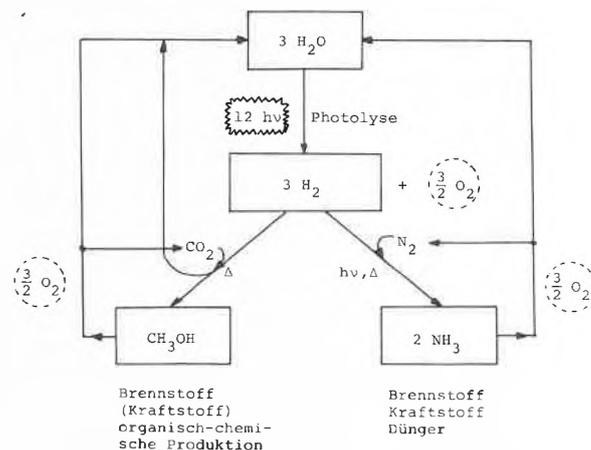


Abb. 10: Vollständig regenerativer, auf der Wasserphotolyse aufgebauter Materialzyklus. Er liefert Brennstoff für Heizung, Kraftstoff für Elektrizitätserzeugung, Dünger für die Landwirtschaft und ein Rohprodukt für die Erzeugung sämtlicher Güter der organisch-chemischen Industrie. Ausgangsprodukte sind Wasser, Luft und Kalk. Angetrieben wird der Zyklus durch Sonnenenergie.

Die gesamte Kette ist vollständig regenerativ, indem erstens der bei der Wasserphotolyse erzeugte Sauerstoff bei der Verbrennung von Methanol/Ammoniak gerade wieder verbraucht und dabei zweitens auch Wasser, Stickstoff und CO₂ zurückgewonnen werden. Somit verschwindet die Umweltbelastung mit chemischen Abfallstoffen. Sie verschwindet auch bezüglich Abfallenergie, da ja lediglich auf dem Weg der spon-

tanen Degradation der Sonneneinstrahlung eine vergleichsweise äusserst geringfügige Verzögerung eintritt, welche die hochorganisierten Lebewesen als dissipative Strukturen erhält, und keine zusätzlichen Energien (fossile Brennstoffe, Kernenergie) in das Ökosystem gepumpt werden. Da schliesslich als Ausgangsmaterialien nur Wasser, Luft und Kalk (für CO_2) – regenerativ! – nötig sind, wird die *Wasserphotolyse mit grosser Wahrscheinlichkeit die endgültige Lösung der Energieversorgung unserer Spezies* bei einer unvermeidlichen Schrumpfung und Plafonierung der Bevölkerung sein. Über Methanol wird auch ein für die gesamte organisch-chemische Produktion brauchbarer organischer Rohstoff erzeugt.

Als Randbemerkung sei angefügt, dass die Material- und Energiekette über die grünen Pflanzen ganz genau dieses Schema benutzt (vertausche Methanol mit Glucose). Wäre die Population unserer Spezies mit dieser Kette im Gleichgewicht, so wäre dieser Bericht und vieles andere unnötig. Da der Mensch heute einen Energieverbrauch hat, der 25% der jährlichen globalen Photosyntheserate entspricht, ist es ausgeschlossen, dass die Pflanzenkette den durch fossile Brennstoffe unterhaltenen Verbrauch decken könnte. Es ist auch zeitlich und vielleicht prinzipiell ganz unmöglich, in den nächsten 25 Jahren die pflanzliche Rohproduktion um 25–30% zu steigern. Ebensovienig ist denkbar, dass die abiotische Wasserphotolyse in dieser Zeit einen genügenden Beitrag zum Energiebedarf liefern könnte. Somit ist es ohne jeden Zweifel notwendig, im nächsten Vierteljahrhundert, während die Ölreserven versiegen, neben Kohle (aber CO_2 -Problem!) vor allem *Kernenergie* bereitzustellen. Diesem Schluss kann sich sine ira et studio niemand entziehen, der nicht, mit Tabus belastet, in die durch Energiemangel bewirkte Katastrophe ziehen will.

Da die Kernenergie ebenfalls erschöpfbar ist (hierbei ist das Prinzip im Vergleich zum Zeitraum biologischer Evolution wichtig [44]) und langlebige intensive Radioaktivität auch bei guter Technologie ihrer Abschirmung («Beseitigung» gibt es nicht) der schlimmste Feind lebender Organismen ist, sollte sie nur vorübergehend und mit Mass eingesetzt werden. Dasselbe trifft für die noch nicht funktionierende Kernfusion zu. Beide Energiequellen produzieren nichtsolare Abwärme, welche bei genügendem Ausmass klimatische Veränderungen bewirkt. Der wohl wichtigste Grund für eine mit Umsicht zu entwickelnde Kernenergie ist der Umstand, dass ein damit weiterhin ermöglichtes unkontrolliertes Wachstum der menschlichen Population von diesem Planeten und unserer Natur nicht verkraftet werden kann und demnach zu einer durch Energieüberfluss produzierten Katastrophe führen würde. Es gilt, eine rationale Strategie zwischen Mangel und Überfluss zu finden, welche beide nach alter biologischer Tradition zum Untergang einer Spezies führen können.

Die Wasserphotolyse ist somit nicht eine Alternative zu jetzt genutzten Energiequellen, sondern die einzige, langfristig unschädliche Lösung des Energieproblems. Sie kann abiotisch oder photobiologisch erfolgen. In 2.4. folgt die Übersicht der abiotischen, in 3. der photobiologischen Prozesse.

2.4. Wissenschaftlich-technischer Stand der abiotischen Wasserphotolyse

Zum Vergleich wird im Schema Abb.11 der Begriff Photolyse auf «Wasserzerlegung durch Sonnenenergie» erweitert [45]:

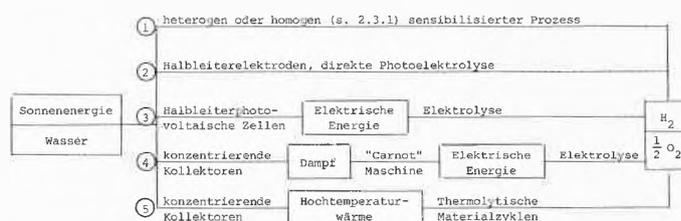


Abb. 11: Fünf Vorschläge für die Wasserzerlegung durch Sonnenenergie.

Unter diesen sind bestimmt ④ und wahrscheinlich auch ⑤ nur für grosse Sonnenenergiezentralen geeignet. ① bis ③, vor allem ① und ② sind in dezentralen (Hausdach) wie in zentralen Anlagen einsetzbar. ③ kann noch um die *photogalvanischen Prozesse* erweitert werden. Wir streben keine ingenieurmässige Vergleichskalkulation an. Diese wäre heute noch auf weitgehende Spekulationen angewiesen. Wir besprechen im folgenden nur ① und ②. Die Methode ③ ist gelöst. Ihre Einsetzbarkeit hängt von den Fortschritten ab, die in der ökonomischen Herstellung grosser Flächen polykristalliner Siliziumzellen erzielt werden [46]. Gelingt es, ihren Wirkungsgrad und jenen der Wasserelektrolyse (Überspannungsproblem) erheblich zu verbessern, so ist ③ eine vernünftige Technologie [46a]. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass sie ebenso billig wie ① sein kann.

2.4.1 Heterogene sensibilisierte, direkte Wasserphotolyse

1. *Metall-Zeolithe* [47,48]: Die Wasserspaltung ist erfolgreich mit Silberzeolithen. Die photochemische Sauerstoffproduktion ist praktisch quantitativ. Die Wasserstoffproduktion ist vorläufig noch thermisch, braucht Wärmezufuhr und ist erst bei etwa 500 bis 600°C quantitativ. Forschungsprobleme in Bearbeitung: Bessere Anpassung der Redoxpotentiale der Sensibilisatoren (Metallcluster) an das Substrat, Verhinderung der Cluster-Agglomeration, Erleichterung der H_2/O_2 -Nukleation und Desorption. Der Prozess muss und kann bei NPT ablaufen (Beobachtungen in [47]). [Ladungstrennung durch elektrische Felder zwischen Kationen und Gitteranion].

2. *Ruthenium-Komplex Monoschichten* [20]: Mono-

molekulare Schichten aus substituierten tris-bipyridino-Ru(II)-Komplexen, wobei die Substituenten grosse Kohlenwasserstoffreste sind (z. B. 1,1'-distearyl-4,4'-dipyridino), werden evtl. zusammen mit Hilfsschichten auf Glasflächen aufgezogen. Ohne Wasser zeigen sie die unter 2.3.1. beschriebene orange Phosphoreszenz, die mit Wasser gequencht erscheint. Dabei soll sich nach *D. G. Whitten* et al. (1976) Wasserstoff und Sauerstoff mit guter Quantenausbeute entwickeln. Diese Arbeit ist seit einem Jahr vielfach nachvollzogen worden, s. *H. Kuhn* [20] (auch von Ciba-Geigy AG und General Electric, Schenectady [49]). Sie ist bisher nicht reproduzierbar gewesen. *Whitten* et al. [20] vermuten, dass eine nicht identifizierte Verunreinigung evtl. katalytisch wirksam sei. Der gegenwärtige Stand der Forschung ist somit unklar. Es ist fraglich, ob sich die Monolayer-Technik je für industrielle Produktion eignen wird. (Ladungstrennungsmechanismus unklar; das kooperative Verhalten ganzer orientierter Schichtdomänen scheint dafür verantwortlich zu sein.)

3. *Mizellare Systeme* [21, 50]: In den letzten Jahren ist die Idee häufig beschrieben worden, dass Mizellen aus oberflächenaktiven Stoffen mit + oder - polaren Gruppen Ionen oder Ladungszustände mit der umgekehrten Polarität von ihren Gegenionen isolieren können. Dadurch ist ein anschaulicher Mechanismus der Ladungstrennung gegeben, der bisher wohl am schlagendsten durch das folgende Experiment belegt worden ist: Natriummetall löst sich in flüssigem Ammoniak ohne Gasentwicklung auf. Gibt man in die intensiv blaue Lösung eine «molekulare Mizelle», ein Cryptand oder Kronenäthermolekül, so wird wegen der negativen Polarisation seines inneren Hohlraums Na^+ aus der Lösung entfernt. Die dabei gewonnene Madelungenergie genügt, um eine praktisch 100% ige Disproportionierung von 2Na in Na^+ und Na^- zu erreichen (Nachweis durch optische und NMR-Spektroskopie [50]). *A. Henglein* und *M. Grätzel* ist es gelungen, strahlenchemisch erzeugte solvatisierte Elektronen in Mizellen zu stabilisieren [21] und neuerdings auch lichtinduzierte Ladungstrennungen vorzunehmen [51]. Ganz ähnliche Ideen verfolgt *J. Wirz* mit etwas anderen Systemen [52]. Bisher sind noch keine konkreten Resultate zur Wasserphotolyse auf diesem Weg erschienen. Das Prinzip ist aber sehr interessant.

4. *Molekulare Tunnelbarrieren*: *H. Kuhn* hat 1972/74 eine äusserst interessante Vorrichtung zu einer lichtangetriebenen molekularen Elektronenpumpe in zweckmässig aufgebauten Monoschichtsystemen beschrieben [53]. Die Idee beruht teilweise auf dem bekannten Försterschen Mechanismus der Übertragung von Energie von einem lichtangeregten Donor auf einen Akzeptor durch ein Dielektrikum hindurch: Der Donor ist ein Farbstoffmolekül, das als Absorber dient. Das angeregte Elektron wird dann durch eine π -Kette weitergeleitet und damit von der Elektronensenke am Ort der Anregung getrennt. Rekombination wäre nur durch Tunneleffekt möglich, der bei den auftretenden Di-

stanzen von $> 20 \text{ \AA}$ beliebig unwahrscheinlich wird. Diese Anordnung ist erfolgreich [54]. Sie ist potentiell in der Lage, die Wasserphotolyse zu bewirken, was aber noch nicht gezeigt worden ist.

5. *Farbstoff/Enzym-Systeme*: *J. R. Bolton* et al. [55] haben Farbstoffsysteme gefunden, die bei Lichtanregung Elektronen auf Hydrogenase übertragen können, welche hierauf Wasserstoff aus Wasser freisetzt. Die Rezyklisierung unter Sauerstoff-Abscheidung ist noch nicht gelungen.

6. *Weitere*: Viele weitere Arbeiten sind im Gang oder vorgeschlagen worden [56]. Die US ERDA finanziert heute Forschungsarbeiten im Umfang von etwa 30 Mio \$/a auf diesem Gebiet [57]. Es besteht kein Zweifel, dass gute Lösungen gefunden werden; denn es gibt keine Naturgesetze, die dagegen sprechen, und die Forschung hat in dem bisher völlig vernachlässigten Gebiet erst begonnen.

2.4.2 Photoelektrolyse mit Halbleiterelektroden

Bestrahlt man gewisse Halbleiterelektroden mit Licht, das kürzerwellig als die Absorptionskante ist, also ein ΔE_1 von mindestens der Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband überbrücken kann, Abb. 5, 6, so ist evtl. ein Photoredoxprozess des an die Elektrode grenzenden Substrats, also Wasser, möglich. Dies wurde erstmals erfolgreich durch *Fujishima, Honda* et al. [58] mit Titandioxid-Elektroden TiO_2 gezeigt. Der Wirkungsgrad ist jedoch sehr klein, weil TiO_2 unsensibilisiert nur unterhalb 400 nm absorbiert. Seither ist dieses Gebiet durch Dutzende von Arbeiten erhellt worden, von denen die wichtigsten unten kurz erwähnt seien. Die allgemeingültigen Gesetzmässigkeiten für diese Prozesse haben *H. Gerischer* und Mitarbeiter [59] beschrieben.

Tabelle 2.3: Photoelektrolytische Systeme

Elektrode	Grenzwellenlänge [nm]	Wasserspaltung Q %	Literatur
TiO_2	UV	0.1 (ohne ΔV)	[60]
TiO_2 (doped)	< 410	1.4	[61]
SnO_2 (: Sb)	254	90	[62]
ZnO (: Sens)	< 385	?	[63]
CdS/Se	> 420	< 9	[64]
TiO_2 (doped)	< 400	20 %	[65]
SrTiO_3	< 400	25 %	[66]
WO_3	< 450	gut	[67]
Si (p-type)	vis	?	[68]
MnTiO_3	< 400		[69]
FeTiO_3	< 450	gut	[70]
Fe_2TiO_4	< 550	gut	[70]
Fe_2TiO_5			

Die Hauptprobleme sind anhand von Abb. 12 identifizierbar:

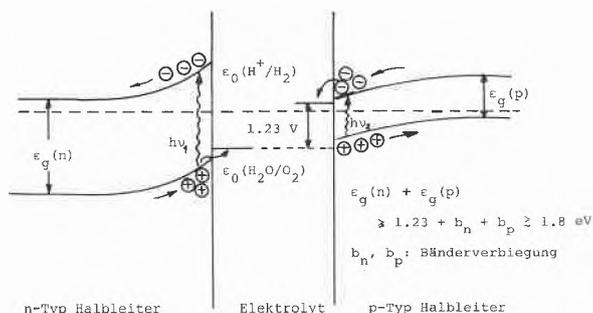


Abb. 12: Photoelektrolyse mit zwei Halbleitern, welche ein abgestimmtes Paar und mit zwei Absorbern einen guten Wirkungsgrad ergeben.

- Die beiden Bandlücken, durch $h\nu_1$ und $h\nu_2$ angegeben, müssen im kürzer- und längerwelligen *sichtbaren* Bereich liegen, damit ein genügender Wirkungsgrad entsteht. Der Wert Q auf Tabelle 2.3 ergibt nur die Effizienz bezüglich der absorbierten Strahlung. Solche Halbleiterelektroden sind durch Dotierung oder adsorbierte Schichten herstellbar, heute aber noch nicht mit genügender Qualität bekannt (s. u.).
- Ganz unerwartet grosse Probleme ergibt die *Photokorrosion* an den Oxid-Elektroden der Tabelle 2.3. Im Betrieb scheinen die Elektroden in kürzester Zeit von Lochfrass durchsetzt. Wie man diesem Problem zuleibe rücken kann, zeigt [67].

Ein sehr interessantes photoelektrochemisches System hat vor kurzem *H. Tributsch* gefunden, die p-MoS₂-Schichtgitterelektrode [71], die theoretisch bis 24% Wirkungsgrad hat. Es ist jedoch erst 1% erreicht worden. Dafür ist bei monatelangen Versuchen kein Hinweis auf Photokorrosion nachweisbar. Andere Systeme aus WS₂ usw. sind in Prüfung.

Kommentar: Es ist noch ungewiss, ob die Photoelektrolyse mit dem Prozess ③ auf Abb. 11 konkurrieren können wird. Die Disulfidschichtelektroden nach Tributsch wären so preiswert wie CdS/Se photovoltaische Zellen, also billiger als Siliziumzellen und bedeutend effizienter als jene.

2.4.3 Photogalvanische Zellen

Diese Zellen erzeugen aus Sonnenlicht mit einem Photoredoxprozess mit Hilfe eines Farbstoffs, Elektroden und einem Elektrolyten eine elektrische Spannung und einen Strom, also ganz ähnlich wie photovoltaische Solarzellen. Der Unterschied besteht darin, dass es sich nicht um Festkörper sondern Lösungssysteme handelt.

Typische Vertreter sind die schon lange bekannten Fe²⁺/Fe³⁺-Thionin-Reaktionen [72], zu denen grundsätzliche Überlegungen [73] angestellt worden sind. Ferner ist kürzlich eine Arbeit mit Ru-Komplexen erschienen [74], die sich allerdings durch einen verschwindend kleinen Wirkungsgrad auszeichnet. Mit Rhodamin B sind bessere Resultate erhalten worden [75].

Insgesamt geben die gegenwärtig bekannten Realisa-

tionen von photogalvanischen Zellen mit etwa 0,05% Wirkungsgraden keinen besonderen Anlass, auf grosse Erfolgsmöglichkeiten zu hoffen. Das kann sich jedoch ändern, wenn die Technik selektiver, keramischer Elektroden Fortschritte macht [76].

2.5 Literatur

- 1 Z. B. F. Zwicky: Morphological Astronomy, Springer 1957, Chapt. 1.
- 2 D. P. Schwendiman und Ch. Kutal: Inorganic Chem. 16 (1977) 719;
R. R. Hautala, J. Little und E. Sweet: paper G8, Int. Conf. Photochem. Conv. und Storage of Sol. Energy, Aug. 24–28, 1976, Canada;
H. Hogeveen, H. C. Vogler: J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 2486;
K. C. Bishop: Chem. Rev. 76 (1976) 461;
W. G. Dauben und R. L. Cargill: Tetrahedron 15 (1961) 197;
B. C. Roquette, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 3700;
J. Phys. Chem. 69 (1961) 2475;
G. Schrauzer und S. Eichler: Chem. Ber. 95 (1963) 2764.
- 3 W. H. F. Sasse et al.: Tetrahedron Lett. 1965, 3373.
- 4 R. C. Cookson, J. Hudec und R. O. Williams: Tetrahedron Lett. 22 (1960) 28;
P. E. Eaton und T. W. Cole Jr.: J. A. C. S. 86 (1964) 962, 3157.
- 5 H. Schmid et al.: Helv. chim. acta 51 (1968) 1628.
- 6 Splitter und M. Calvin: US NSF RANN Workshop "Current State of Knowledge concerning Photochemical Formation of Fuel", Boston, Sept. 1974.
- 7 M. D. Archer: Photochemical Aspects of Solar Energy Conversion, Photochemistry, Spec. Periodic. Reports, The Chemical Soc. London, Vol. 6, Chapt. V, 1975.
- 8 R. G. Dickenson und W. P. Baxter: J. A. C. S. 50 (1928) 774.
- 9 E. J. Bowen und J. F. Sharp: J. Chem. Soc. 127 (1925) 1026.
- 10 W. A. Noyes und P. A. Leighton: The Photochemistry of Gases, Reinhold, 1941.
- 11 R. Luther: Z. phys. Chem. 30 (1899) 628.
- 12 E. J. Hartung: J. Chem. Soc. 121 (1922) 682; 125 (1924) 2198.
- 13 E. J. Hartung: J. Chem. Soc. 1926, 1349.
- 14 E. Baur und A. Rebmann: Helv. chim. acta 4 (1921) 16.
- 15 Farrington Daniels: Direct Use of the Sun's Energy, Ballantine, N. Y., 1964, reprinted 1975.
- 16 G. B. Kistiakowsky: J. A. C. S. 49 (1927) 976; Trans. Farad. Soc. 27 (1931) 404.
- 17 M. Trautz et al.: Z. anorg. Chem. 88 (1914) 285; 97 (1916) 241; 110 (1920) 237; 136 (1924) 1;
W. Krauss und M. Saracini: Z. physik. Chemie A178 (1937) 245;
H. Gershinowitz und H. Eyring: J. A. C. S. 57 (1935) 985;
O. S. Neuwirth: J. Phys. Chem. 63 (1959) 17;
R. J. Marcus und H. C. Wohlers: Solar Energy 4 (1960) 1.
- 18 Vgl. H. T. Witt: Quarterly Rev. of Biophysics 4 (1971) 365 bis 477.
- 19 H. TiTien: Bilayer Lipid Membranes (BLM), theory and practice, Quantum Phenomena, Chapt. 9 (1974); Ultra thin barriers and solar energy conversion, paper F1 in Int. Conf. Photochem. Conv. Storage Solar Energy, London, Canada, 1976.
- 20 H. Kuhn: Chem. Phys. Lipids 8 (1972) 401;
U. Schoeler, K. H. Tews, H. Kuhn: J. Chem. Phys. 61 (1974) 5009;
E. E. Polymeropoulos, D. Möbius und H. Kuhn: J. Chem. Phys. submitted for publication 1977;
K. P. Seefeld, D. Möbius und H. Kuhn: Helv. chim. acta, 1977, in print;
G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch und D. G. Whitten: J. A. C. S. 98 (1976) 2337 und die gleichen: J. A. C. S. 99 (1977) 4947.
- 21 A. Henglein und M. Grätzel: Electron Transfer in hetero-

- geneous Systems, paper B1, Int. Conf. Photochem. Conv. Storage Solar Energy, London, Canada, 1976;
M. Grätzel, A. Henglein et al.: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 79 (1973) 475; 80 (1976) 294, 547; 81 (1977) 816, 821.
- 22 Vgl. z.B. *R. M. Moore* (RCA): Cost prediction for photovoltaic Energy Sources, *Solar Energy* 18 (1976) 224–34.
- 23 Vgl. *H. Gerischer*: Electrochemical Photo- and Solar Cells, *Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* 58 (1975) 263–74.
- 24 *G. Calzaferri*: Sind molekulare Photodioden herstellbar?, unpubliziertes Manuskript, Bern 1977.
- 25 *S. Leutwyler, E. Schumacher*: Photochemical Cleavage of Water with Silver Zeolite, *Chimia* 31 (1977) 475.
- 26 *M. S. Wrighton, D. S. Ginley, P. T. Wolczanski, A. B. Ellis, D. L. Moore und A. Linz*: Proc. Nat. Acad. Sci. USA 72 (1975) 1518.
- 27 *C. Creutz und N. Sutin* (Brookhaven N.L.): Proc. Nat. Acad. Sci. USA 72 (1975) 2858;
C. T. Lin und N. Sutin: J. Phys. Chem. 80 (1976) 97.
- 28 *H. D. Gafney und A. W. Adamson*: J. Chem. Ed. 52, 480 (1975);
J. E. Martin, E. J. Hart, A. W. Adamson, H. D. Gafney und J. Halpern: J. A. C. S. 94 (1972) 9238.
- 29 *L. Moggi et al.*: Istituto Chimico «G. Ciamician», Univ. di Bologna, paper E1, Int. Conf. Sol. En. London, Canada, 1976.
- 30 *K. R. Mann, N. S. Lewis, H. B. Gray*: J. A. C. S. 98 (1976) 7461;
C&EN 1977, Aug. 1, p. 15/16.
- 31 *L. J. Heidt, M. E. Smith*: J. A. C. S. 70 (1948) 2486;
Heidt und A. F. McMillan: ibid 76 (1954) 2135;
T. J. Sworski: ibid. 79 (1957) 3655.
- 32 *R. J. Marcus*: Science 123 (1956) 399.
- 33 *F. S. Dainton und D. G. L. James*: Trans. Farad. Soc. 54 (1958) 650.
- 34 *V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Bolletta und M. Glezia*: Science 189 (1975) 852;
Chimica e Industria 56 (1974) 129.
- 35 *S. R. Cooper und M. Calvin*: Science 185 (1974) 376.
- 36 *S. Chen, N. N. Lichtin, G. Stein*: Science 190 (1975) 879;
D. D. Davis und K. L. Stevenson: Science (1976) Cu(I)-chloro- and bromo complexes (preprint) and *C & EN* 1976, Sept. 13, p. 17.
- 37 *S. N. Paleocrassas*: *Solar Energy* 16 (1974) 45.
- 38 *S. G. Talbert, D. H. Frieling, J. A. Eibling und R. A. Nathan* (Battelle Columbus), *Solar Energy* 17 (1975) 367.
- 39 *M. M. Eisenstadt und K. E. Cox*: *Solar Energy* 17 (1975) 59.
- 40 *H. Kuhn, D. Möbius und H. Bücher*: Spectroscopy of Monolayer Assemblies; in *Phys. Methods of Organic Chemistry*, Vol. I, *A. Weissberger und B. Rossiter* ed.: J. Wiley, 1972, S. 511–701.
- 41 Die Methanolsynthese $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ wird schon lange grosstechnisch bei höheren Temperaturen und Drucken katalytisch vollzogen, vgl. z.B. *P. H. Groggins*: Unit Processes in Organic Synthesis, 3rd ed., 1947, p. 540–544. Die Reaktion ist exotherm und wird daher bei höheren Temperaturen immer endergonischer, so dass mit hohen Drucken eine genügende Gleichgewichtskonstante erzwungen werden muss. Auch hier wäre deshalb ein lichtinduzierter Prozess (photoassisted reaction) von sehr hohem Wert und ein wichtiges Forschungsziel.
- 42 *C. Perrin, R. Chevrel und M. Sergent*: J. Solid State Chem. 19 (1976) 305;
 die gleichen *CR. Acad. Sci. Ser. C* 280 (1975) 949;
J. M. Vandenberg und D. Brasen: J. Solid. State Chem. 14 (1975) 203;
 ferner kürzliche Conf. on Genetic Engineering for Nitrogen Fixation, Brookhaven Natl. Lab., 1977.
- 43 Erfolgreiche Versuche mit Ammoniak-Automobilen (General Motors) sind schon vor Jahren gemacht worden. Sie sind heute gegenüber benzingetriebenen Autos natürlich nicht konkurrenzfähig.
- 44 *Fred Hoyle*: Ten faces of the universe, Freeman, San Francisco (1977). In Kapitel 10, p. 175–203, ist ohne jedes Vorurteil die bei weitem tiefeschürfundeste Darstellung der Energieproblematik der Menschheit enthalten, die der Schreibende bisher gelesen hat.
- 45 Vgl. *M. M. Eigenstadt und K. E. Cox*: *Solar Energy* 17 (1975) 59.
- 46 *B. Chalmers*: The photovoltaic Generation of Electricity, *Sci. Amer.* 235 (4), Oct. 1976, p. 34–43;
R. E. Moore: Cost Predictions for Photovoltaic Energy Sources, *Solar Energy* 18 (1976) 224–234.
- 46a *E. N. Costogoe, R. K. Yasui*: *Solar Energy* 19 (1977) 205.
- 47 *S. Leutwyler*: Sensibilisierung der Wasserphotolyse in einigen anorganischen Systemen, Lizentiatsarbeit, Bern 1973;
E. Schumacher und S. Leutwyler: 3. Symp. Schweiz. Ges. für Sonnenenergie, Zürich 1.12.1975, Konferenz Abstracts p. 141–51;
S. Leutwyler und E. Schumacher: *Chimia* 31 (1977) 475;
 vgl. *E. Schumacher und G. Calzaferri*: Projekt Nr. 4.099 bis 0.76.04 NFP «Energie».
- 48 *P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven und H. K. Beyer*: J. C. S. Chem. Comm. 1977, 128.
- 49 *S. J. Valenty und G. L. Gaines Jr.*: J. A. C. S. (1977) in print.
- 50 *J. L. Dye*: J. Chem. Ed. 54 (6), Juni (1977); *Sci. Amer.* July 1977, p. 92.
- 51 *R. Scheerer und M. Grätzel*: Ber. Bunsenges. 80 (1976) 979;
B. A. Alkaitis und M. Grätzel: J. A. C. S. 98 (1976) 3549;
 ferner evtl. Isolierung solvatisierter Atome, vgl. *A. Henglein*: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81 (1977) 556.
- 52 Vgl. NFP Projekte *M. Grätzel*: Nr. 4.061.0.76.04 und *J. Wirz*, Nr. 4.141.0.77.04.
- 53 *H. Kuhn*: Chem. Phys. Lipids 8 (1972) 401;
U. Schoeler, K. H. Tews, H. Kuhn: J. Chem. Phys. 61 (1974) 5009.
- 54 *E. E. Polymeropoulos, D. Möbius und H. Kuhn*: J. Chem. Phys. 1977, in print.
- 55 *S. Markiewicz, M. C. Chan, R. H. Sparks, C. A. Evans und J. R. Bolton*: paper E7, Int. Conf. Photochem. Conv. Stor. Sol. En. Aug. 1976, London, Canada;
 vgl. auch *J. L. Fox*, *C & EN*, Aug. 1, 1977, p. 15/16.
- 56 Vgl. die demnächst erscheinenden proceedings verschiedener Konferenzen (Aug. 1976, London, Canada; 1977 Frankfurt u. a. m.).
- 57 Pers. Mitteilung der ERDA-Leitung (*A. Weinberg*): We would like to spend more money on this research, but there is not yet enough qualified manpower available.
- 58 *A. Fujishima, E. S. Sugiyama und K. Honda*: Bull. Chem. Soc. Jap. 44 (1971) 304;
 ibid. 44 (1971) 1148;
Nature 238 (1972) 37–38.
- 59 *H. Gerischer und F. Willig*: Structure and Bonding: Reaction of Excited Dye Molecules at Electrodes, 1976, p. 32–84;
H. Gerischer: paper C1, Int. Conf. Photochem. Conv. Stor. Sol. En. Aug. 1976, London, Canada; *H. Gerischer*: *Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* 58 (1975) 263.
- 60 *T. Ohnishi, Y. Nakato und H. Tsubomura*: Ber. Bunsenges. 79 (1975) 523.
- 61 *M. S. Wrighton et al.*: Proc. Nat. Acad. Sci. USA 72 (1975) 1518.
- 62 *M. S. Wrighton et al.*: J. A. C. S. 98 (1976) 44.
- 63 *A. Fujishima, T. Iwase, K. Honda*: J. A. C. S. 98 (1976) 1625.
- 64 *A. B. Ellis, S. W. Kaiser, M. S. Wrighton*: J. A. C. S. 98 (1976) 1635.
- 65 *J. G. Mavroides, D. I. Tschernev, J. A. Kafalas, D. F. Kolesar*: Mat. Res. Bull. 10 (1975) 1023.
- 66 *J. G. Mavroides, J. A. Kafalas und D. F. Kolesar*: Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 241.
- 67 *G. Hodes, D. Cahen, J. Manassen*: *Nature* 260 (1976) 312.
- 68 *R. M. Candea, M. Kastner, R. Goodman, N. Hickok*: J. Appl. Phys. 47 (1976) 2724.

- 69 M. A. Butler und D. S. Ginley: Chem. Phys. Lett. 1977, in print.
- 70 D. S. Ginley, M. A. Butler: J. Appl. Phys. 1977, in print.
- 71 H. Tributsch: Ber. Bunsenges. 81 (1977) 361.
- 72 M. D. Archer: J. Appl. Electrochem. 5, 17 (1975);
M. D. Archer und J. Alberty-Oxford (im Druck);
G. Calzaferri und H. R. Grüniger: Chimia 31 (1977) 58;
Z. Naturforsch. 32a, (1977) 1036;
N. N. Lichtin: paper D1, Conf. Sol. En., Aug. 1976, London, Canada.
- 73 G. Calzaferri: in Symposium Report on Photosynthetic Oxygen Evolution, Tübingen (1977);
- 74 A. v. Zelewsky et al.: Chimia 31 (1977) 180.
- 75 T. I. Quickenen, G. K. Yim: Solar Energy 19 (1977) 283.
- 76 Siehe G. Calzaferri, H. R. Grüniger in Projekt Nr. 4.099.0.76.04 N.F.P. Energie, Helv. chim. acta 67 (1978) 950, Z. Naturforsch. 32a (1977) 1036.

3. Photobiologische Umwandlung und Speicherung der Sonnenenergie

3.0 Allgemeines [1]

Einige Randbedingungen sind folgendermassen zu resümieren:

- Der Speicherwirkungsgrad bezüglich des ganzen Sonnenspektrums durch die grünen Pflanzen ist unter 1%, im Mittel 0,1-0,2%, also ein sehr bescheidener Bodennutzungsgrad.
- Die pflanzliche Photosynthese ist jedoch die Grundlage fast allen organischen Lebens auf diesem Planeten. Sie ermöglicht die Herstellung hochwertiger Energiespeicher (Nahrung, Holz usw.) aus Wasser, Luft und Kalk (der CO₂-Gehalt der Atmosphäre stellt sich zwischen festen und gelösten Carbonaten des Meeres ein). Sie hat zum Aufbau der fossilen Brennstoffreserven geführt, deren rapider Verbrauch in den letzten Jahrzehnten zu einer anderweitig bisher nicht aufrechterhaltbaren Überpopulation der Spezies homo sapiens Anlass gegeben hat. Schliesslich ist die Photosynthese regenerativ; sie erzeugt auch den Sauerstoff, den die Lebewesen beim Energieverbrauch wieder aufnehmen. Die Netto-speicherrate beträgt heute etwa 10⁻⁴ der Photosyntheserate («Umsatz»), vor allem durch Sedimentation organischen Materials auf den Meeresboden (später «fossile» Brennstoffe).
- Pflanzen sind so billige Solarkollektoren und chemische Fabriken, dass sie trotz dem sehr bescheidenen flächenmässigen Wirkungsgrad interessante Alternativen zu abiotischen Speicherprozessen abgeben: Es gibt keine einfachere Technologie, als einen photochemischen Speicher auszusähen, wachsen zu lassen und im Herbst zu ernten.
- Für den Energiebedarf liefern die Pflanzen heute nur den in einer konstant gehaltenen Forstwirtschaft pro Jahr abholzbaren Zuwachs und u. U. durch Fermentation organischer Abfälle (Biogas) gewinnbares Methan (vor allem in den Faulschlamm-Kläranlagen erzeugt, heute aber nicht konkurrenzfähig im Vergleich zu den Ölpreisen).

Abb. 13 zeigt das Speicherschema im Vergleich zu den im 2. Kapitel beschriebenen abiotischen Prozessen:

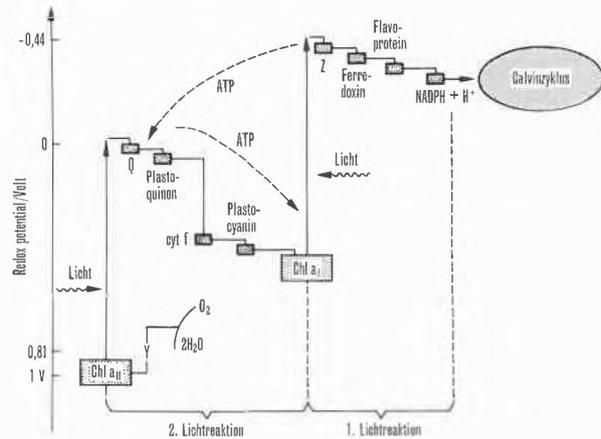


Abb. 13: Energiebilanz und Reaktionen bei den beiden Lichtreaktionen von Grünalgen und höheren Pflanzen. Chl a_I und Chl a_{II} sind die beiden Lichtabsorber. Y bei Chl a_{II} ist ein Mangankomplex, der Wasser bindet und daraus Elektronen zu Chl a_I verschiebt, wodurch Sauerstoff entsteht. Q, Plastochinon, cyt f (Cytochrom f), Plastocyanin sind flache Elektronenfallen auf dem Elektronentransportweg vom Photosystem II zum Photosystem I. Z, Ferredoxin, Flavoprotein transferieren Elektronen zu NADP unter Bildung von NADPH. ATP ist der nebenbei gebildete Energieträger, der mit NADPH im Calvinzyklus Kohlendioxid in eine Zuckermolekel einbaut (nach Physik in unserer Zeit 5, 1974).

3.1 Energieproduktion

M. Calvin hat sich überlegt, welche Pflanzen geeignet sind, möglichst viel nutzbare Brennstoffe zu erzeugen:

- Kohlenwasserstoffe: Hevea [1]
- Zucker: Zuckerrohr [1]
- Glycerin: Salzseealgen [2]
- Wasserstoff: Anabaena cylindrica u. a. [3]

Maximale Sonnenenergiekonversion: 0,6%

Maximale Kohlenstoff-Fixierung: 1 kg/m²a (bei uns ^{1/3})

Tabelle 3.1 zeigt die Jahresproduktion einiger Pflanzen:

Tabelle 3.1: Jahresproduktion einiger Pflanzen

Hevea	2.5 t Gummi/ha	0.2% der Sonnenenergie
Zuckerrohr	9.9 t Zucker/ha	0.5% der Sonnenenergie
	9.9 t Bagasse/ha	
	9.9 t Zucker	$\eta = 0.97 \rightarrow$ 4.9 t Äthanol 3 t Äthylen
Zuckerrübe	5.7 t Zucker/ha	wächst nicht über ganzes Jahr
	1.7 t Pulpe/ha	

Weltweit: 0.2-1 kg Kohlenstoff/m² a für grüne Pflanzen (0.1-0.5% Energieausbeute)

In welcher Weise man Cellulose besser nutzen könnte zeigt G. Chedd [4], und schliesslich überlegt sich G. Bylinski [5], dass man den Pflanzen eben beibringen müsse, wie sie Energie statt Nahrung erzeugen könnten (genetische Manipulation, z. B. Einbau der N₂-fixierenden Gene [6], sowie durch Zucht).

Dieses Ziel wird tatsächlich von Biologen ernsthaft verfolgt [7], obwohl es doch heute noch grosse Populationen auf diesem Planeten gibt, die unterernährt sind. Wenn man freilich den Weizen direkt verwenden würde, anstatt ihn mit einem sehr schlechten Wirkungsgrad in Steaks zu verwandeln, gäbe es wahrscheinlich für alle genug zu essen. Dieser Zustand müsste erreicht sein, bevor man Ackerbaufläche zu «Energieplantagen» umfunktioniert.

3.2 Alternativen zur üblichen Landwirtschaft

Ein u.E. sinnvollerer Weg besteht darin, den Wirkungsgrad der herkömmlichen Landwirtschaft zu steigern. Dies ist in sehr erheblichem Umfang durch *Algenkulturen* gelungen [8]. Es liegen hierfür bereits jahrzehntelange Erfahrungen in Ländern vor, die durch unsere klimatischen Bedingungen überstreichen. In Kalifornien sind über 60 km² Algenteiche in Betrieb. Es handelt sich um 20 bis 30 cm tiefe offene Becken, die mit Suspensionen aus *organischen Abfällen* gefüllt werden. Mit Hilfe von Mikroorganismen, Algen und Sonnenlicht werden sie aufgearbeitet unter gleichzeitiger Verwandlung der organischen Substanz in Algen, die photosynthetisch den Sauerstoff für den geruchlosen Abbau der Mikroorganismen bereitstellen. Abb. 13 zeigt das Schema und Tabelle 3.2 vergleicht relevante Daten mit dem Ackerbau.

Tabelle 3.2: Algenkulturen, verglichen mit Ackerbau

50 km ² liefern	1200 t Algen/Tag 2000 t Sauerstoff/Tag	
	mit einer Sonnenenergieausbeute von ca. 3 %	
Benötigte Landfläche	10 bis 20 %	} der für eine gute Getreidefarm gültigen Werte
Wasserbedarf	10 %	
Energiebedarf (zusätzlich)	67 %	
Kapitalbedarf	20 %	
Menschliche Arbeit	2 %	
Proteinproduktion/Fläche	20- bis 100mal	

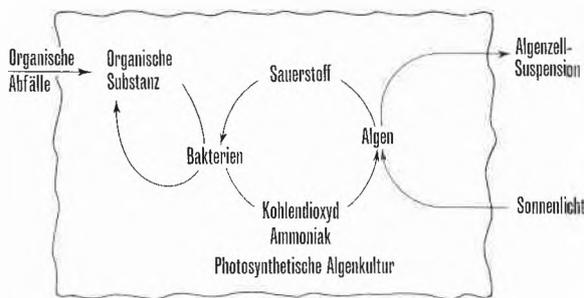


Abb. 14: Zyklen kontrollierter Photosynthese in Algenkulturen (nach W.J. Oswald: Solar Energy 15, 1973).

Die gewonnenen Algen können u.a. mit $\eta = 0.35$ zu *Methan* fermentiert werden, wodurch ein *Erdgasersatz* mit dem totalen Sonnenenergie-Umwandlungsgrad von etwa 1.3% erhalten wird. Daneben fällt *Viehfutter* bzw. *Dünger* an.

Obwohl die Algenkulturen eine förderungswürdige Alternative zur herkömmlichen Landwirtschaft sind und wichtige, auch dezentralisierte Funktionen (Dorf, Haus) für die Abfallbeseitigung erfüllen können, dürften sie nur lokal und kaum in grossem Stil für die Energieproduktion in Frage kommen. Der Wirkungsgrad ist noch zu klein, jedoch sollen die Investitionen sehr gering sein, wie die Tabelle 3.2 im Vergleich zum Ackerbau zeigt. Vor allem die USA, Japan, die Bundesrepublik, die UdSSR und andere Ostländer bemühen sich um die Entwicklung und die Anwendung der Algentechnik.

3.3 Literatur

- 1 D. O. Hall: Photobiological energy conversion, announced in FEBS Letters 64 (1976) 6; ferner M. Calvin: Solar Energy by Photosynthesis, Science 184 (1974) 375; Am. Scientist 64 (1976) 270.
- 2 Arbeiten aus dem Weizmann-Institut mit Duniella parva (NZZ 12. Mai 1976, Nr. 110, S. 64).
- 3 J. R. Benemann und N. M. Ware: Science 184 (1974) 174; F. P. Healy: Planta 91 (1970) 220; A. Mitsui: Symp. Proc. Hydrogen Energy (T. Veziroglu ed.), Miami Beach, 1975, Plenum Press, N.Y.; K. K. Rao, D. Rosa, D. O. Hall: Biochem. Biophys. Res. Comm. 68 (1976) 21.
- 4 G. Chedd: New Scientist, March 1975, p. 572.
- 5 G. Bylinski: Fortune, Sept. 1976, p. 152-157.
- 6 A. J. Thomson: Nachrichten aus Chemie etc., 25 (1977) 238.
- 7 D. O. Hall: Will Photosynthesis solve the Energy Problem?, paper A1, Int. Conf. Solar Energy Conv. Stor., Aug. 1976, London, Canada.
- 8 W. J. Oswald: Solar Energy 15 (1973) 107.

Unsere Arbeiten auf diesem Gebiet werden durch das Nationale Forschungsprogramm auf dem Gebiete der Energie, Schweizerischer Nationalfonds, Projekt Nr. 4.099-0.76.04 unterstützt. Ich möchte meinen Kollegen und Mitarbeitern PD Dr. Gion Calzaferrri, S. Leutwyler, H. R. Grüniger und Barbara Sulzberger bestens für Diskussionen danken. Herr Dr. J.-C. Courvoisier, Institut Battelle, Genève, ermutigte mich zur Niederschrift dieses Aufsatzes, wofür ich ihm Dank schulde. Herr Dr. E. Kiener, Direktor des Eidg. Amtes für Energiewirtschaft, danke ich für die Erlaubnis, einen durch Auftrag seines Amtes entstandenen Bericht hier zum grossen Teil übernehmen zu können.