



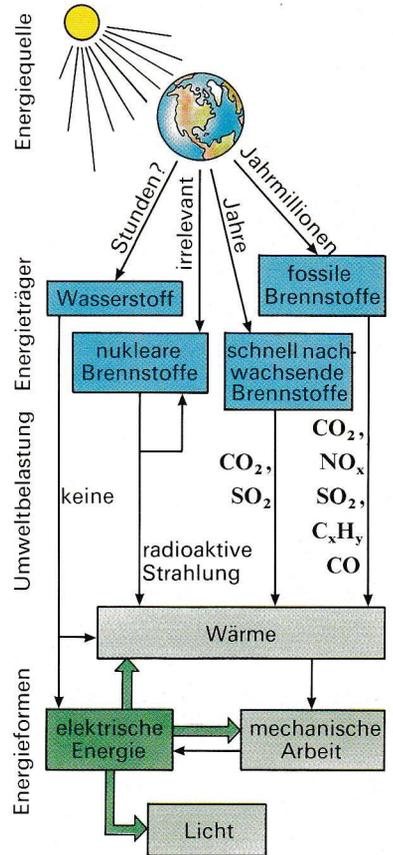
Solarwasserstoff und Wasserstofftechnologie

Ohne das *Licht* der Sonne ist Leben auf der Erde undenkbar. Die Pflanzen, von denen sich Tiere und Mensch ernähren, benötigen bei der Photosynthese Sonnenlicht. Dabei werden aus Kohlenstoffdioxid und Wasser Kohlenhydrate und Sauerstoff erzeugt. Auch bei der Entstehung und der Entwicklung der Lebewesen auf unserem Planeten lieferte das Sonnenlicht die für endergonische Prozesse nötige Energie. Man nimmt an, daß die Uratmosphäre vor ca. 4 Milliarden Jahren ein riesiger Photoreaktor war, in dem im Verlaufe mehrerer Millionen Jahre aus Wasserdampf, Ammoniak, Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff unter Wirkung der damals starken UV-Strahlung der Sonne die ersten Bausteine von Biomolekülen entstanden sind: Aminosäuren, Nukleinbasen, Aldehyde. Bei der chemischen und der biologischen Evolution war also das Licht die wohl wichtigste Energieform. Die technische Zivilisation der Menschheit beruht dagegen in erster Linie auf der Nutzung von *Wärme* als Energieform. Auch heute wird vorwiegend Wärme genutzt, direkt oder als Primärenergie zur Umwandlung in andere Energieformen. Zur Erzeugung von Wärme wiederum, werden als *Energieträger* vorwiegend *fossile Brennstoffe* (Kohle, Erdöl und Erdgas, S. 35f., 41f.) oder *nukleare Brennstoffe* (Uran, Thorium, S. 377f.) eingesetzt (B 201.1.), zu deren Entstehung Millionen von Jahren notwendig waren.

Die fossilen Brennstoffe gehen zur Neige; man schätzt, daß die bekannten wirtschaftlich förderbaren Erdölreserven in ca. 30 Jahren erschöpft sein werden. Die Verfeuerung der fossilen und der schnell nachwachsenden Brennstoffe (z.B. Holz) belastet die Umwelt. Die nukleare Technologie erfordert strengste Sicherheitsmaßnahmen, weil radioaktive Strahlen gerade für die Lebewesen große Risiken in sich bergen. „Atomstrom“ wird deshalb nur als Übergangslösung angesehen.

Auf lange Sicht wird der Mensch zur Deckung seines Energiebedarfs nicht umhin können, zu lernen, wie das Licht der Sonne schnell, wirtschaftlich und umweltfreundlich zu nutzen ist. Dieser Lernprozeß ist zwar schon im Gange, aber mit großtechnischen Lösungen wird erst im nächsten Jahrhundert gerechnet.

Dem *Solarwasserstoff*, d.h. dem mit Hilfe von Sonnenlicht erzeugten Wasserstoff kommt als Energieträger eine Schlüsselfunktion zu. Rohstoff für seine Erzeugung ist das Wasser und ebenso auch Endprodukt („Abfall“) bei seiner Nutzung zur Energieerzeugung. Unter ökologischen Gesichtspunkten ist Wasserstoff also der sauberste Energieträger. Außerdem hat Wasserstoff unter allen Energieträgern die höchste Energiespeicherdichte (Tab. 201.1.) und kann sowohl zur Erzeugung von Wärme (Verbrennung) als auch zur direkten Erzeugung von elektrischer Energie (Brennstoffzelle) verwendet werden. Die Speicherung und der Transport von Wasserstoff sind relativ unproblematisch. Zur Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser mit Hilfe von Licht gibt es verschiedene Möglichkeiten, die sich aber alle noch im Versuchsstadium bzw. im Stadium einer noch unzureichenden Rentabilität befinden.



B 201.1. Energieträger und Energieformen (vgl. auch A 203.1 bis A 203.3.)

Energieträger	Energie-speicherdichte in MJ/kg
Benzin	46,8
Steinkohle	39,6
Methanol	22,6
Bleiakku	0,2
Wasserstoff	143

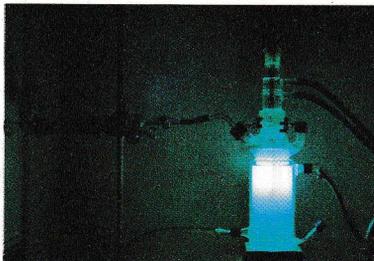
Tab. 201.1. Ein Kilogramm Wasserstoff hat einen ca. dreimal höheren Heizwert als ein Kilogramm Benzin; in einem Kilogramm Wasserstoff ist über 700mal mehr Energie gespeichert als in „einem Kilogramm Bleiakku“.



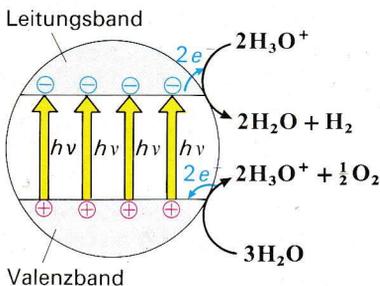
Versuch

Photolytischer Wasserstoff:

V 202.1. Ein Tauchlampenreaktor mit Wasserkühlung und magnetischer Rührung (Fassungsvermögen: ca. 500 ml) wird mit Salzsäure* ($c = 1 \text{ mol/l}$) gefüllt. In die Lösung werden noch 2 g Kupfer(I)-chlorid* CuCl gegeben. Zuerst werden die magnetische Rührung und die Wasserkühlung eingeschaltet, dann erst die Tauchlampe (Quecksilberhochdruckbrenner, Leistung 150 Watt). Der entweichende Wasserstoff* wird in einer pneumatischen Wanne oder in einem Kolbenprober aufgefangen (B 202.1.). Zum Nachweis wird Gas aus dem Kolbenprober durch ein zugespitztes Röhrchen in eine Seifenlösung (Metallschale) gedrückt. In die Krone aus Seifenblasen wird ein brennender Holzspan gehalten. Beobachtung?



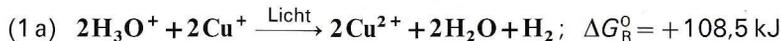
B 202.1. Apparatur zur Erzeugung von photolytischem Wasserstoff (V 202.1.). Aufnahme im UV-Licht der Reaktor-Lampe.



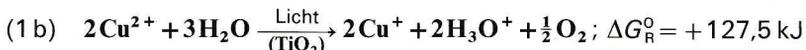
B 202.2. Modell eines Halbleiter-Korns als Photokatalysator. Jede Absorption eines Lichtquants $h\nu$ geeigneter Wellenlänge erzeugt im Halbleiter-Korn ein Elektron/Loch-paar.

Photolytischer Wasserstoff

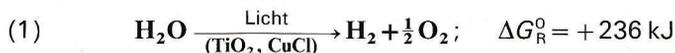
Bei der Bestrahlung von verdünnter Salzsäure und Kupfer(I)-chlorid mit UV-Licht bildet sich Wasserstoff (V 202.1.). In der Suspension läuft folgende Reaktion ab:



Nach ca. 2 Stunden ist die Wasserstoff-Entwicklung bei V 202.1. abgeschlossen. Die Gesamtmenge des gebildeten Wasserstoffs steht zur Menge des eingesetzten Kupfer(I)-chlorids in folgendem Verhältnis: $n(\text{H}_2) : n(\text{CuCl}) = 1 : 2$. In einem zweiten Arbeitsschritt kann, unter Zugabe von 2 g Titandioxid in die Lösung aus V 202.1. und Weiterbestrahlung, das Kupfer(I)-chlorid zurückgebildet werden:



Die Addition von (1 a) und (1 b) ergibt:



Die endergonische Wasserspaltung gelingt also mit Hilfe von Licht (*Photolyse*) und eines *Katalysator-Systems*.

Die bei V 202.1. eingesetzten Katalysatoren sind *Halbleiter*. Durch Lichtabsorption angeregte Halbleiter-Körner können durch ihre Elektronen aus dem Leitungsband als Elektronen-Donatoren (Reduktionsmittel) und durch ihre positiven Löcher aus dem Valenzband als Elektronen-Akzeptoren (Oxidationsmittel) wirken (B 202.2.). Die in B 202.2. dargestellte Situation, bei der ein- und dasselbe Halbleiter-Korn die Reduktion von Oxonium-Ionen **und** die Oxidation von Wasser-Molekülen bewirkt, entspricht einem Idealfall. Bei dem beschriebenen System CuCl/TiO_2 treten folgende Nachteile auf: a) am Kupfer(I)-chlorid-Korn findet nur die Reduktion der Oxonium-Ionen statt, oxidiert werden die Kupfer(I)-Ionen selbst; am Titandioxid-Korn werden Wasser-Moleküle oxidiert und Kupfer(II)-Ionen aus der Lösung reduziert; b) das Kupfer(I)-chlorid-Korn löst sich bei der Reaktion (1 a) auf, weil die gebildeten Kupfer(II)-Ionen in die Lösung gehen; c) der in (1 b) gebildete Sauerstoff entweicht nicht als Gas, sondern bleibt an der Oberfläche der Titandioxid-Körner adsorbiert, oder sogar als Peroxid gebunden; d) man muß mit UV-Licht bestrahlen, sichtbares Licht hat eine zu geringe Energie, um die Elektronen beim Kupfer(I)-chlorid und beim Titandioxid aus dem Valenzband ins Leitungsband anzuheben.

Das hat zur Folge, daß die Schritte (1 a) und (1 b) immer nur einzeln durchgeführt werden können und daß das Titandioxid nach Beendigung von (1 b) jeweils vom Kupfer(I)-chlorid getrennt und dann aktiviert, d.h. vom Sauerstoff befreit werden muß. Da diese Arbeitsgänge aufwendig sind und nicht mit so guter Ausbeute verlaufen wie der Schritt (1 a) ist dieses Verfahren noch nicht reif für eine technische Anwendung. Bessere Katalysator-Systeme für die Wasser-Photolyse mit sichtbarem Licht müssen noch gefunden werden.

Photovoltaischer Wasserstoff

Hinter dieser Bezeichnung verbirgt sich elektrolytisch erzeugter Wasserstoff nur mit der Besonderheit, daß die dazu benötigte Energie direkt aus Licht mit Hilfe von *Photovoltazellen* hergestellt wird (V 203.1. und B 203.1.). Für den Bau solcher Zellen benötigt man hochreines, einkristallines Silicium, das nachträglich mit ganz geringen, genau definierten Mengen an Elementen aus der 3. bzw. 5. Gruppe des Periodensystems dotiert wurde (vgl. S. 357f.). Die Wirkungsgrade der Silicium-Einkristall-Zellen liegen zwar mit 15% relativ hoch, aber ihre Herstellungskosten sind ebenfalls sehr hoch. Zellen aus polykristallinem Silicium sind billiger, aber ihre Wirkungsgrade sind zu niedrig. In der Photovoltaik sucht man nach kostengünstigeren Materialien für Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad. Neben dem polykristallinen Silicium zeigen Verbindungen wie Galliumphosphid **GaP** und Indiumarsenid **InAs** vielversprechende Wirkungen.

Photogalvanischer (photoelektrochemischer) Wasserstoff

Die für die Wasser-Spaltung theoretisch notwendige Spannung beträgt 1,23 V (vgl. S. 200). Wegen der Verluste muß sie aber in der Praxis höher liegen. Elektroden aus Platinblech, die mit einer Farbstoff-Schicht aus chlorophyllähnlichen Stoffen (Metallporphyrinate) überzogen wurden, sind lichtempfindlich. Sie reagieren auf Licht ähnlich wie Metall-Antennen auf Radiowellen. Mit Hilfe solcher lichtempfindlicher Elektroden lassen sich *photoelektrochemische Zellen* zusammenstellen, in denen Wasser zu molekularem Wasserstoff reduziert werden kann (B 203.2.). Die Wasserstoff-Erzeugung läuft dann besonders gut, wenn man an der Anode einer solchen Zelle einen sogenannten Opfer-Donor (z.B. Triethanolamin oder Ethylendiamintetraessigsäure) einsetzt, der irreversibel oxidiert wird. Weiterhin kann der Wirkungsgrad erhöht werden, wenn im Kathodenraum Stoffe eingesetzt werden, die den Anteil des absorbierten und verwerteten Lichts erhöhen (*Photosensibilisatoren*) und andere, die die Elektronenübergänge zwischen Elektroden und zu reduzierenden Wasser-Molekülen erleichtern (*Redoxkatalysatoren*).

Aufgaben

A 203.1. Die Energieerzeugung aus den in B 201.1. angegebenen Energieträgern ist unterschiedlich umweltbelastend und risikoreich. Erläutern Sie die Unterschiede.

A 203.2. Warum kann man die elektrische Energie als „edelste“ Energieform bezeichnen? (Hinweis: Denken Sie an Beispiele aus Ihrem Alltag und vergleichen Sie auch B 201.1.).

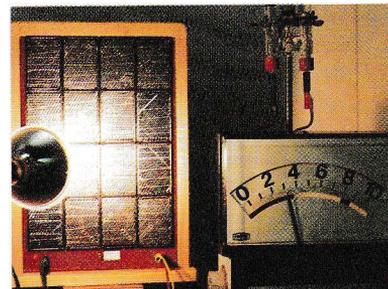
A 203.3. Während für die Entstehung fossiler Brennstoffe Jahrmillionen benötigt werden, ist es beim heutigen Stand der Technik belanglos, wie lange die Entstehung natürlicher nuklearer Brennstoffe dauert (vgl. B 201.1.). Erklären Sie diesen Sachverhalt.

A 203.4. In B 156.1. ist die Anregung durch Licht bei einem Methylenblau-Molekül-Ion dargestellt, in B 202.2. die Anregung durch Licht bei einem Halbleiter-Korn. a) Welche Gemeinsamkeit und welcher Unterschied fällt Ihnen auf? b) Ist die Anregung der Edukte durch Bestrahlung mit Licht der Zufuhr von Aktivierungsenergie (vgl. Kap. 3.4., S. 83f.) gleichzusetzen? Begründen Sie Ihre Antwort.

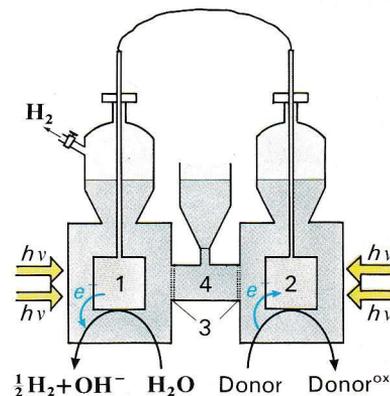
Versuch

Photovoltaischer Wasserstoff:

V 203.1. Mehrere Silicium-Solarzellen (Leerlaufspannung einer Zelle 0,57 V) werden so verbunden, daß man eine Spannung von etwas über 2 V und einen möglichst großen Kurzschlußstrom erhält. Hierzu schaltet man jeweils 4 Zellen in Reihe und mehrere Viererblöcke wiederum parallel. Mit Hilfe einer solchen Solarzellen-Batterie kann bei Sonne im Freien, sonst im Labor mit Hilfe einer 200-Watt-Lampe, Wasser elektrolysiert werden (B 203.1.).



B 203.1. Apparatur zur Erzeugung von photovoltaischem Wasserstoff. Aufnahme im Licht der 200-Watt-Lampe



B 203.2. Photoelektrochemische Zelle: An der photosensiblen Kathode 1 wird Wasser reduziert, an der photosensiblen Anode 2 wird ein „Opfer-Donor“ oxidiert. Die beiden Halbzellen sind über eine Puffer-Lösung 4 und die Glasfritten 3 verbunden.