

Akku leer? Licht an!

Photoelektrochemische Lichtenergiekonversion und -speicherung

M.W. Tausch, C. Bohrmann-Linde, F. Posala, D. Nietz

Das Leben auf unserem Planeten wird durch das Licht der Sonne angetrieben. Stoffliche Systeme, die teilweise wie „Solar-Akkus“ funktionieren, ermöglichen dies. Das zugrundeliegende Prinzip lässt sich mit geeigneten Experimenten sowie mit Begriffen und Konzepten aus der Elektrochemie erschließen.

Stichwörter: Photoelektrochemie, Elektrochemolumineszenz, Solar-Akku, Energiestufen-Modell

1 Was ist Photoelektrochemie?

Das Wort Photoelektrochemie ist selbsterklärend, denn die beiden Präfixe *photo* und *elektro* vor dem Wort Chemie legen offen, was damit gemeint ist: Es handelt sich um chemische Reaktionen, bei denen die Energie in Form von Licht und elektrischer Energie beteiligt ist.

Status quo der „Energie“ ä-im Chemieunterricht

Dass Energieumwandlung bei jeder chemischen Reaktion stattfindet, vermitteln wir unseren Schülern bereits im Anfangsunterricht. Mit den Begriffen *exo-* und *endo-*therm beschreiben wir sehr früh, wie sich die Energie bzw. die Wärme bei einer Reaktion beteiligt. Ebenfalls schon in der Sekundarstufe I beziehen wir auch elektrische Energie in die energetischen Betrachtungen

ein. Wir unterscheiden zwischen Antrieb einer chemischen Reaktion durch elektrische Energie bei der Elektrolyse und der Bereitstellung von elektrischer Energie aus chemischen Reaktionen bei den galvanischen Zellen, Batterien und Akkus. Je nach länderspezifischem Lehrplan (oder „Kerncurriculum“, „Kernlehrplan“, „Bildungsplan“ etc.) gehen wir in der Sekundarstufe I bei den elektrochemischen Reaktionen auch mehr oder weniger detailliert auf die Elementarprozesse auf der Teilchenebene ein. In der Sekundarstufe II ist die Energetik mit ihren Grundbegriffen und Gleichungen in den Lehrplänen der Bundesländer sehr unterschiedlich vertreten, von einem eigenständigen Themenfeld (z. B. in Baden-Württemberg) bis gar nicht (z. B. in Nordrhein-Westfalen und Niedersachsen). Spätestens in der Sekundarstufe II ist es aber in allen Bundesländern Pflicht, die Redoxreaktionen als Elektronentransferprozesse, die nach dem Donator-Akzeptor Prinzip

ablaufen, zu beschreiben und sie im Themengebiet **Elektrochemie** bei galvanischen Zellen, Akkumulatoren und technischen Elektrolysen auch unter energetischem Aspekt(!) anzuwenden und zu vertiefen.

Und wie ist es mit der **Photoelektrochemie**? Im Schulunterricht steckt sie noch in den Kinderschuhen. Nach und nach setzt sich zwar durch, dass bei der Einführung der chemischen Reaktion auch die Beteiligung von Licht erwähnt und experimentell demonstriert wird, aber dabei bleibt es dann oft – jedenfalls dann, wenn man sich strikt an den Lehrplan hält. Darin ist Photoelektrochemie ein Fremdwort. Genau aus diesem Grund sind hier einige ausholende Erläuterungen notwendig, die zeigen sollen, dass photoelektrochemische Prozesse

- sowohl in der Natur als auch bei innovativen technischen Anwendungen vorkommen,
- mit den schulüblichen Grundprinzipien und Begriffen der Chemie erklärbar sind und
- anhand neuer Experimente didaktisch erschlossen werden können.

Licht als Input bei elektrochemischen Prozessen

Analog zur Elektrolyse, bei der eine chemische Reaktion durch die Zufuhr von elektrischer Energie angetrieben wird, ist Licht der energetische Antrieb für *photoelektrochemische* Prozesse. Das prominenteste Beispiel dafür ist die natürliche Photosynthese im grünen Blatt. Auf molekularer Ebene laufen im ersten Teil der „Lichtreaktion“, lichtgetriebene elektrochemische Prozesse ab, die R.-P. Schmitz in der kostenlos zugänglichen Flash-Animation „Ein Fall für zwei“ für Unterrichtszwecke veranschaulicht hat (Abb. 1).

Dabei kommt es zwischendurch zum Aufbau einer Potenzialdifferenz an der Thylakoid-Membran, ähnlich wie zwischen den Platten eines Akkus beim Ladevorgang. Dieser biologische Akku wird

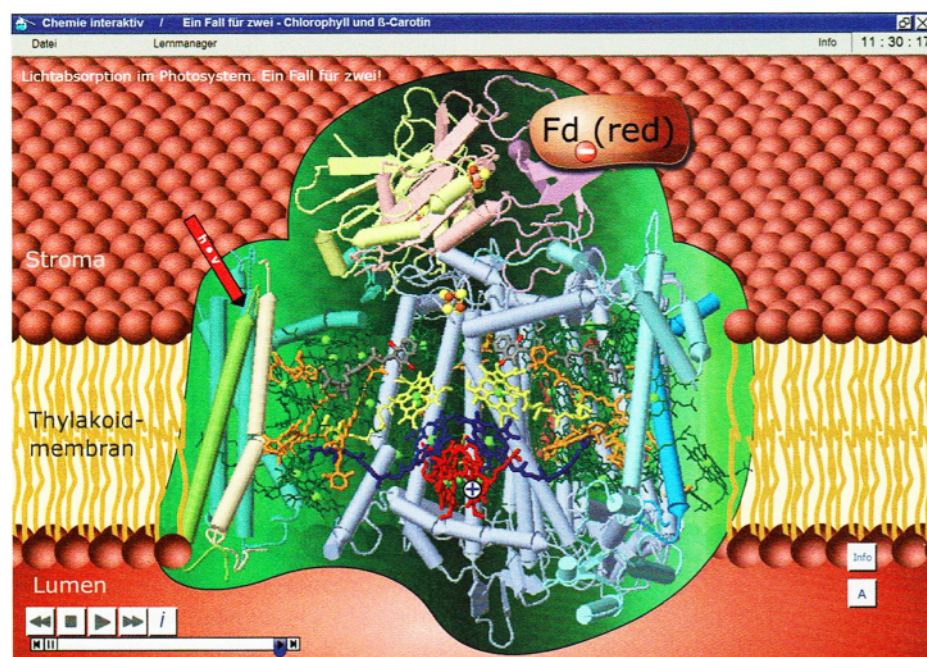


Abb. 1: Der „Solar-Akku“ in der Thylakoid-Membran – Screenshot aus der Flash-Animation „Ein Fall für zwei“ auf [1]

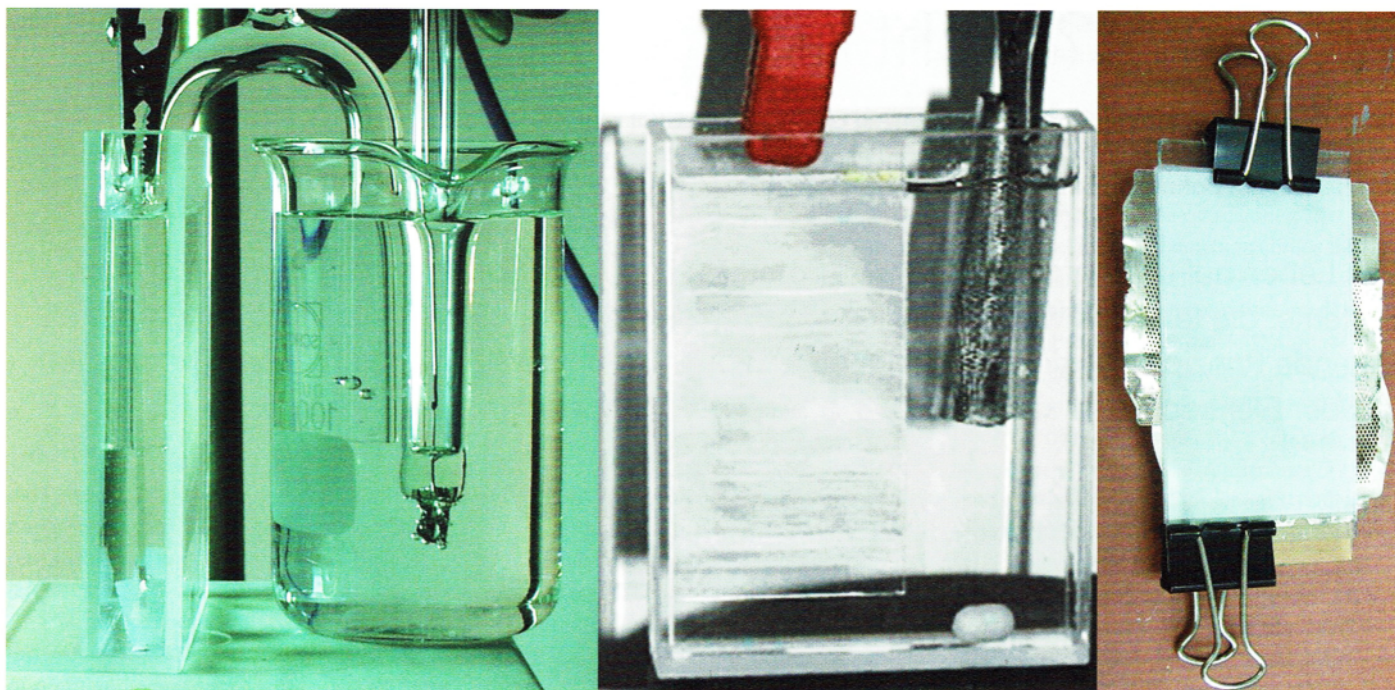


Abb. 2: Photogalvanische 2-Topf-, 1-Topf- und Kompaktzellen [3]

durch direkte Lichteinstrahlung geladen. Einen solchen „Licht-Akku“ gibt es in der Technik noch nicht, aber er ist denkbar und erstrebenswert. Prinzipiell kann auch ein Elektromobil, dessen Akkus mit photovoltaisch bereitgestellter elektrischer Energie geladen werden, als Beispiel für eine technische Anwendung von Photoelektrochemie angesehen werden, denn auch in der Solarzelle laufen photoelektrochemische Prozesse ab.

Die Elementarschritte bei der Umwandlung von Licht in elektrischen Strom können in der Sekundarstufe II experimentell mit den von uns entwickelten photogalvanischen Zellen (2-Topf-Zelle, 1-Topf-Zelle und Kompakt-Zelle, jeweils ohne und mit Photosensibilisierung) erschlossen werden (Abb. 2).

Diese Zellen sowie die umfangreichen didaktischen Materialien, die dazu erstellt und vielfach getestet wurden, kommen in der Wuppertaler Chemie-Labothek zum Einsatz. Sie sind im Lehrwerk CHEMIE 2000+ in das Kapitel Elektrochemie integriert [3]. Über unsere Internetseite [1] stellen wir die Materialien und Chemikalien für die Versuche mit photogalvanischen Zellen den Schulen zum Selbstkostenpreis und die Versuchsvorschriften, Auswertungen, Arbeitsblätter, Modellanimationen etc. kostenlos zur Verfügung.

Licht als Output bei elektrochemischen Prozessen

Licht, das bei elektrochemischen Prozessen ausgestrahlt wird, kommt in der Natur bei

Glühwürmchen, Leuchtkäfern, Leuchtqualen, Leuchtbakterien und allen anderen terrestrischen und aquatischen Lebewesen vor, die das Phänomen der *Biolumineszenz* zeigen. Dabei laufen als Vorstufen zur Lichtemission jeweils Redoxreaktionen ab, bei denen organische Verbindungen oxidiert werden. Nach dem gleichen Prinzip, allerdings nicht in lebenden Organismen, sondern in unbelebten chemischen Systemen, läuft auch *Chemolumineszenz* ab. Bei der natürlichen Biolumineszenz und der künstlichen Chemolumineszenz wird also aus Redoxreaktionen Licht bereitgestellt, ähnlich wie in einer galvanischen Zelle aus Redoxreaktionen elektrische Energie verfügbar wird. In all diesen Fällen handelt es sich um exergonische, also selbsttätig ablaufende Redoxreaktionen.

Es gibt aber auch Redoxprozesse mit Lichtemission, die künstlich erzwungen werden müssen. Geschieht dies auf elektrochemischem Wege, indem man beispielsweise eine elektrisch leitende Lösung aus geeigneten Komponenten einer Gleichspannung aussetzt, so spricht man von *Elektrochemolumineszenz*.¹

Versuche zur Chemolumineszenz sind in allen neueren Schulbüchern für die Sekundarstufen I und II vertreten und werden gerne sowohl im Chemieunterricht als auch in chemischen Showvorträgen eingesetzt. Es gibt so viele Literaturquellen und Internetseiten mit Rezepturen für kaltes Licht aus chemischen Reaktionen, dass hier auf besondere Verweise verzichtet wird. Als Autor von Experimenten mit Chemolumineszenz sei aber ausdrücklich

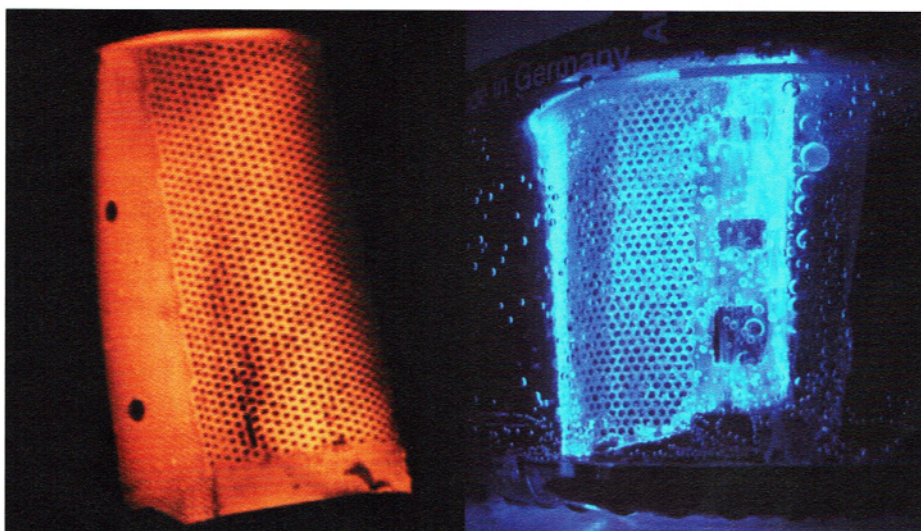


Abb. 3: Leuchtende Rasierscherblätter bei Elektrochemolumineszenz-Versuchen [4a, 4c, 3]

Herbert Brandl, Gymnasiallehrer aus Kaltenkirchen, erwähnt. Ihm gelingt es, fast alles zum Leuchten zu bringen.

Das Phänomen der Elektrochemolumineszenz kann sehr eindrucksvoll in den von uns entwickelten Experimenten mit orange oder blau „leuchtenden Scherblättern“ demonstriert werden (Abb. 3).

Die orange leuchtende Version wird in [4a] als „leuchtendes Scherblatt“ ausführlich beschrieben, die blaue in [4c]. Versuchsvorschriften und interaktive Modellanimationen auf verschiedenen Abstraktionsniveaus zum orange leuchtenden Scherblatt sind in der Flash-Animation „Licht aus Strom: Elektrochemolumineszenz“ unter [1] verfügbar. Dieses innovative und didaktisch ergiebige Experiment wurde in die Lehrbücher [3] integriert und mit den etablierten Inhalten der Elektrochemie vernetzt.

Gegensatzpaare und Analogien erleichtern das Verständnis der Chemie

Analyse – Synthese, Säure – Base, Oxidation – Reduktion, Donator – Akzeptor, Absorption – Emission, hydrophil – hydrophob, homolytisch – heterolytisch – das sind nur einige jener Gegensatzpaare, die beim Ordnen und Verstehen chemischer Begriffe für Lernende von grundlegender Bedeutung sind. Es sollte daher als ein didaktisches Gebot gelten, wo immer es möglich ist, Paare aus Begriffen mit gegensätzlicher Bedeutung herauszuarbeiten und Analogien zu bereits bekannten Begriffspaaren aufzudecken.

Das neue Gegensatzpaar in diesem Beitrag ist unter dem Aspekt der Energiebeteiligung und auf die Phänomenebene bezogen das Paar **Elektrochemolumineszenz – photoelektrochemische Reaktion**. Es steht für elektrochemische Prozesse mit Licht als Output bzw. als Input. Die Analogie zum Begriffspaar galvanische Zelle – Elektrolyse, die im gleichen Verhältnis zueinander stehen (Output bzw. Input von elektrischer Energie bei elektrochemischen Prozessen) ist offensichtlich.

2 Experimente mit „Solar-Akkus“

Wenngleich die Basisversion dieser Experimente vor fast 20 Jahren in dieser Zeitschrift veröffentlicht wurde [5a], dieses Experiment seither etliche Ergänzungen und Veränderungen erfahren [5b, 5c] hat und inzwischen in einem Lehrwerk integriert ist [3], werden hier die Herstellung der Photo-Blue-Bottle Lösung (PBB-Lösung) und die Reaktionszyklen im

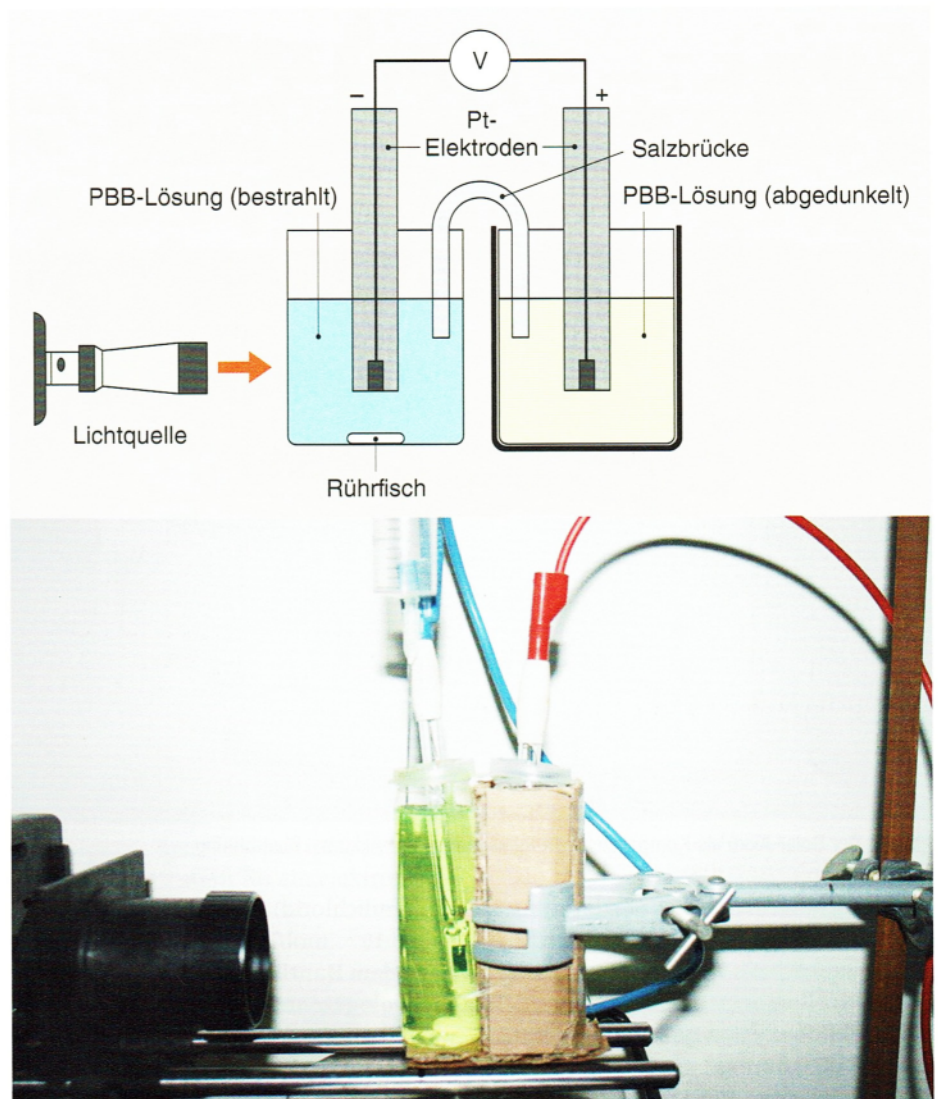


Abb. 4: Der „Solar-Akku“ in Miniatur-Halbzellen, Aufbauschema und Akku bei Bestrahlung

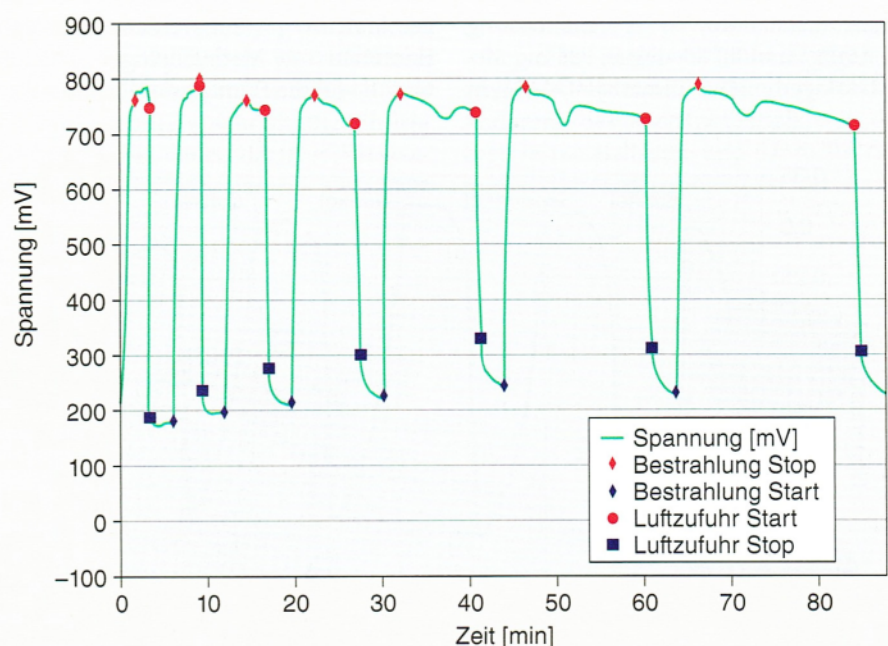


Abb. 5: Messergebnisse mit dem „Solar-Akku“ in Miniatur-Halbzellen. Diese Zyklen wurden erst nach längerer Betriebsdauer aufgenommen. Die Dunkelphasen vor der jeweiligen Luftzufuhr wurden unterschiedlich lang gewählt, um zu überprüfen, ob der Akku die Spannung auch längere Zeit „halten“ kann.

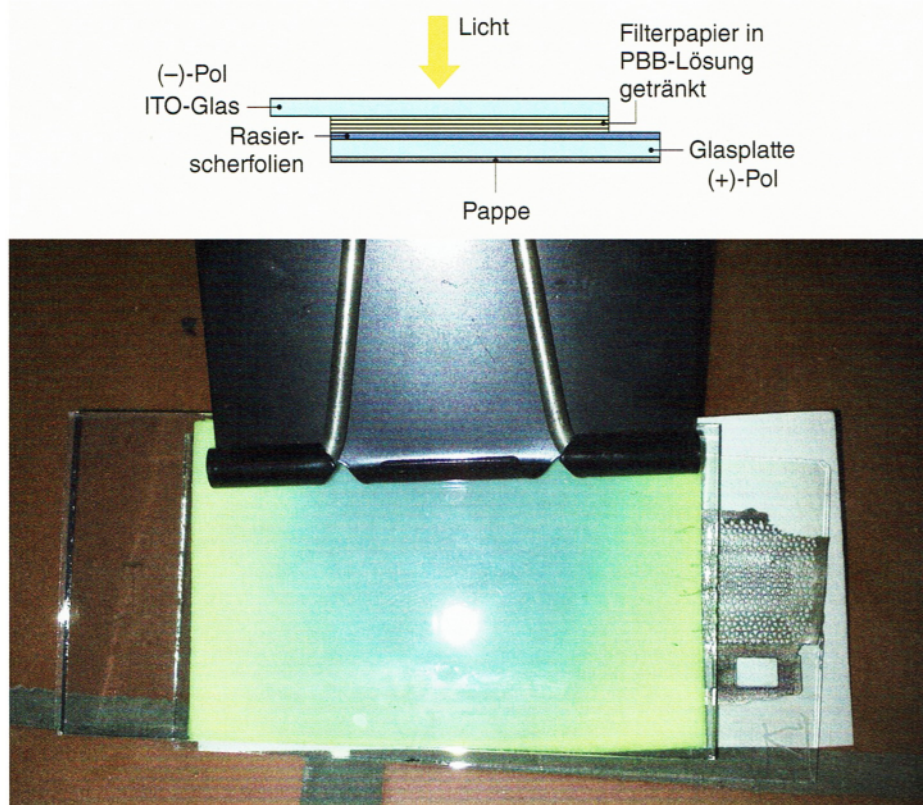


Abb. 6: Der Solar-Akku als Kompaktzelle, Aufbauschema und Akku bei Bestrahlung

Rggl., noch einmal aufgeführt, um lästiges Nachschlagen in der Literatur überflüssig zu machen.

V1 Reaktionszyklen gelb-blau-gelb in der PBB-Lösung

a) Stammlösungen: Die Lösungen I bis III werden hergestellt. Das Lösemittel ist jeweils Wasser. Lösung I: 2,8 g EDTA-Dinatriumsalz (Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz) X_n , in 100 mL Lösung ($c = 7,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L); Lösung II: 386 mg Methylviologen (1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyri-

diniumdichlorid) T^+ , N , in 10 mL Lösung ($c = 1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) (**Sicherheitshinweis: Nach dem Hantieren mit Lösung, die Methylviologen enthält, immer die Hände waschen!**); Lösung III: 15,5 mg Proflavin-hemisulfat (Diaminacridin-hemisulfat) X_i , in 100 mL Lösung ($c = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Diese Lösungen sind im Dunkeln über mindestens ein Jahr haltbar. (**Hinweis:** Die Methylviologen-Lösung darf nur von der Lehrkraft hergestellt werden. Nach dem Hantieren mit Methylviologen sind die Geräte und die Hände gründlich mit Was-

ser zu spülen. Mit der PBB-Lösung im verschlossenen Rggl. in Teil b des Versuchs können auch Schüler experimentieren.)

b) Photo-Blue-Bottle Lösung (PBB-Lösung): Aus den drei Stammlösungen (Teil a) wird zunächst die PBB-Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt: 35 mL I + 10 mL II + 50 mL III + 380 mL dest. Wasser. Diese Lösung ist im Dunkeln mindestens 10 Wochen haltbar.

c) Reaktionszyklen im Rggl.: Ein halbvoll mit PBB-Lösung gefülltes und verschlossenes Rggl. wird ca. 50 s lang in den Strahlengang eines Diaprojektors mit einer 200-Watt-Halogenlampe (oder ca. 2 min ins Sonnenlicht) gehalten. Dabei färbt sich die Lösung blau. Nach dem Entfernen des Rggl. aus dem Licht bleibt die Lösung blau. Beim Schütteln der Lösung erfolgt eine Rückfärbung von Blau nach Gelb. Die Zyklen (Bestrahlung/Blaufärbung – Schütteln/Gelbfärbung) können mehr als 20-mal wiederholt werden.

V2 Der „Solar-Akku“ in Miniatur-Halbzellen

Geräte und Aufbau: Es wird eine elektrochemische Messvorrichtung aus zwei kleinen Schnappdeckelgläsern (Höhe: 4,5 cm; Durchmesser: 2 cm) mit durchbohrten Plastikdeckeln gebaut. In jedes der beiden Gläser werden 8 mL PBB-Lösung (vgl. oben) eingefüllt. Durch die zentrale Bohrung des Deckels wird jeweils eine Platin-Elektrode eingeführt, unterhalb des aufliegenden Deckels werden die beiden Halbzellen über ein mit PBB-Lösung getränktes Filterpapier als Salzbrücke verbunden (Abb. 4).

Eine Halbzelle wird mit Karton abgedunkelt und mit dem Pluspol eines digitalen Voltmeters verbunden, die andere wird mit Sonnenlicht oder einer 200-Watt-Halogenlampe bestrahlt und mit dem Minuspol des Messgeräts verbunden. Zur Lüftung der Lösung nach der Blaufärbung verwendet man eine Plastikspritze, deren Nadel durch den Deckel des Schnappdeckelglases gestochen wird.

Beobachtung und Messergebnisse: Die bestrahlte Lösung färbt sich innerhalb von wenigen Minuten vollständig blau. Gleichzeitig mit der Blaufärbung in der bestrahlten Halbzelle baut sich eine Spannung auf, die auf über 700 mV ansteigt (Abb. 5).

Sowohl die Blaufärbung als auch die Spannung bleiben beim Ausschalten der Lampe erhalten. Die Spannung bricht aber zusammen, wenn durch Einführen von Luft in die blaue Lösung deren Rückfärbung nach Gelb eingeleitet und vollzogen

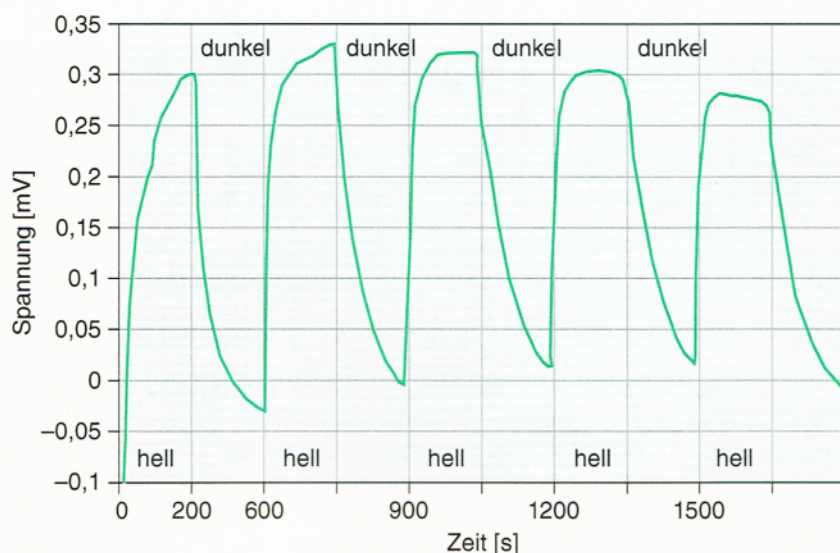


Abb. 7: Messergebnisse mit dem „Solar-Akku“ als Kompaktzelle

wird. Das Laden der Zelle durch Lichtbestrahlung und ihre Entladung durch Belüftung kann mindestens 20-mal wiederholt werden. Wenn nach einer großen Zahl von Zyklen das Laden (Blaufärbung der Lösung und Aufbau der Spannung) nicht mehr erfolgt, kann der Akku durch Zugabe von etwas festem EDTA in die bestrahlte Lösung wieder funktionsfähig gemacht werden.

V3 Der „Solar-Akku“ als Kompaktzelle

Geräte und Aufbau: Eine leitfähige Glasplatte, z. B. mit ITO (Indium-Tin-Oxide) beschichtet, der Größe 3,5 cm × 7 cm, eine ebenso große Platte aus normalem Glas, zwei Rasierscherfolien von Elektrorasierern (platinbeschichtete Nickelfolien) sowie 4 Lagen zurechtgeschnittenes und mit PBB-Lösung (vgl. oben) getränktes Filterpapier werden wie in Abbildung 6 angegeben zusammengesetzt und mit Foldback-Klammern geklammert.

An die beiden überstehenden Enden wird je eine Krokodilklemme gesetzt. Über Kabel werden die Krokodilklemmen mit einem Voltmeter verbunden, dabei führt die Klammer am leitfähigen Glas zum Minuspol, die Klammer an den Rasierscherfolien zum Pluspol. Die erhaltene Kompaktzelle wird von der Seite des leitfähigen Glases mit Sonnenlicht oder mit der Halogenlampe eines Diaprojektors bestrahlt.

Beobachtung und Messergebnisse: Auch diese Variante des „Solar-Akkus“ lässt sich durch Lichtbestrahlung wiederholt laden und entladen (Abb. 7).

Die erreichten Spannungen sind allerdings nur etwa halb so hoch wie bei der Halbzellen-Variante und sie bleiben beim Ausschalten des Lichts im Dunklen nicht erhalten, sondern brechen auch ohne zusätzliche Luftzufuhr zusammen. Die Anzahl der durchführbaren Zyklen ist nicht so hoch wie bei der Halbzellen-Variante.

3 Fragen und Antworten zum „Solar-Akku“

Im Photo-Blue-Bottle System sind neben Wasser und Sauerstoff nur die folgenden drei Verbindungen enthalten: Proflavin (3,6-Diaminoacridin-hemisulfat), Methylviologen (1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumdichlorid) und EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz). Für die an den Reaktionen beteiligten Spezies (Abb. 8) ist es ausreichend, die Bezeichnungen MV^{2+} , PF^+ und EDTA zu verwenden, weil damit die in unserem Fall interessierenden Redoxreaktionen ausreichend beschrieben werden können².

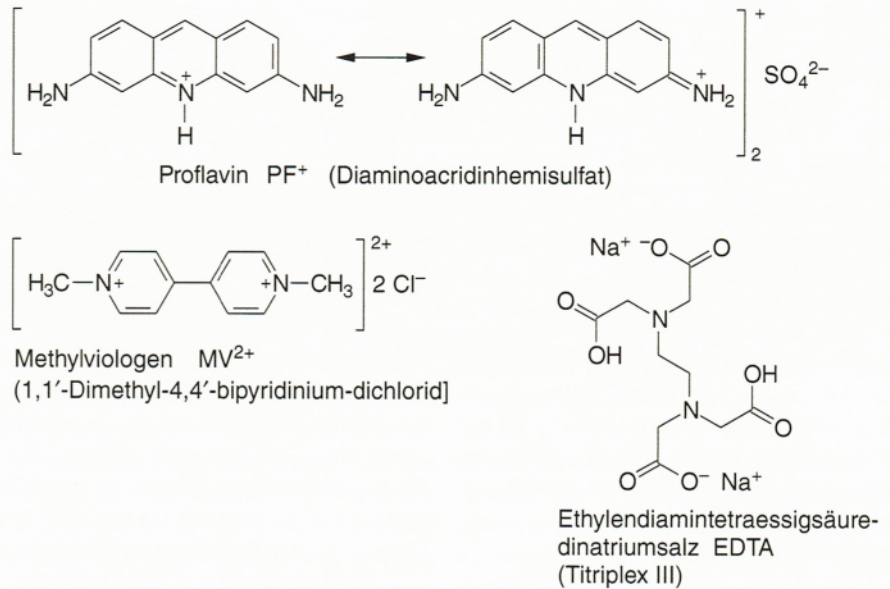


Abb. 8: Chemikalien in den „Solar-Akkus“ V2 und V3

Welche Reaktionen laufen in der lichtbestrahlten Lösung ab?

Für den Ladevorgang des „Solar-Akkus“ sind folgende drei Elementarprozesse entscheidend (PF^{+*} steht für ein elektronisch angeregtes PF^+ -Kation):

- (1): $PF^+ + h\nu \rightarrow PF^{+*}$
- (2): $PF^{+*} + MV^{2+} \rightarrow PF^{2+} + MV^+$
- (3): $PF^{2+} + EDTA \rightarrow PF^+ + EDTA_{ox}$

In der Summe bedeuten diese drei Reaktionsschritte, bei denen PF^+ einmal „im Kreis läuft“, dass für jedes absorbierte Photon $h\nu$ ein MV^{2+} -Dikation zu einem MV^+ -Monokation reduziert wird. Dabei wird in jedem Zyklus ein EDTA-Teilchen verbraucht. Dieser Zyklus wiederholt sich bei Lichtbestrahlung sehr oft. Die Schritte (1) und (2), bei denen der Photokatalysator PF^+ zunächst ein Photon absorbiert

und anschließend aus dem elektronisch angeregten Zustand PF^{+*} als Elektronendonator fungiert, sind in Abbildung 9 dargestellt.

Wie wird elektrische Spannung auf- und abgebaut?

Die beiden Halbzellen des „Solar-Akkus“ bilden eine Konzentrationszelle (Konzentrationskette). In der gelben PBB-Lösung vor der Bestrahlung liegt Methylviologen ausschließlich in der oxidierten Form MV^{2+} vor, seine Konzentration beträgt $c(MV^{2+}) \approx 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L (vgl. V1 b). Die Konzentration des als Photokatalysator wirkenden Proflavins ist etwa 100 mal geringer, $c(PF^+) \approx 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L. EDTA ist dagegen in großem Überschuss vorhanden. Für die Änderung des Redoxpotentials E in der bestrahlten Halbzelle und damit für den Aufbau der Zellspannung ist die Ände-

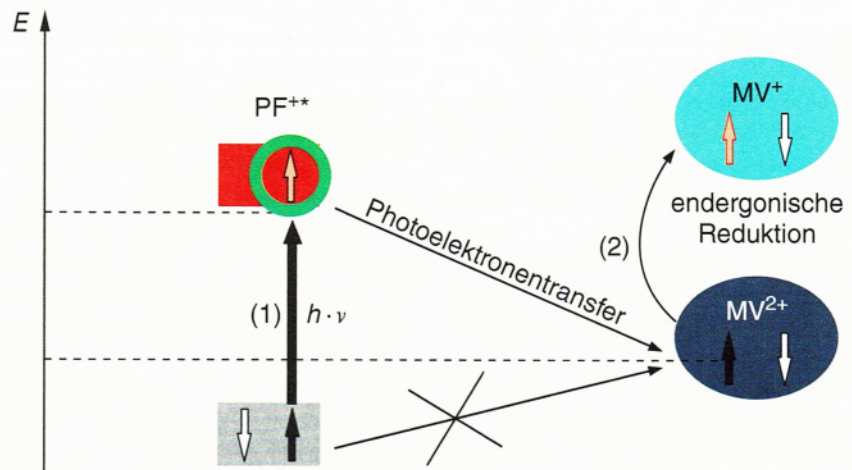


Abb. 9: Energieniveaumodell zum Photoelektronentransfer bei einer endergonischen Reduktion

zung des Konzentrationsverhältnisses $c(\text{MV}^{2+})/c(\text{MV}^+)$ verantwortlich. Nach der Nernst-Gleichung gilt für das Redoxpotential E eines Redoxpaares ganz allgemein:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot V \ln \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} = E^0 + \frac{0,059}{z} \cdot V \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

Danach wird E umso „negativer“, je kleiner das Verhältnis $c(\text{Ox})/c(\text{Red})$ ist, also in unserem Fall, je mehr reduzierte Spezies MV^+ aus MV^{2+} in der bestrahlten Halbzelle gebildet wird. Es ist also erforderlich, die bestrahlte Halbzelle mit dem Minuspol des Voltmeters zu verbinden, um für die am Voltmeter angezeigte Spannung einen positiven Wert zu erhalten.

Die Zellspannung U einer galvanischen Zelle berechnet sich allgemein nach der Gleichung

$$U = E(\text{Akzeptor-Halbzelle}) - E$$

(Donator-Halbzelle) und die Nernst-Gleichung nimmt für eine Konzentrationszelle folgende Form an:

$$U = \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{c_A}{c_D}$$

Hier steht c_A für die Konzentration der oxidierten Form aus dem Redoxpaar in der Akzeptor-Halbzelle und c_D für die oxidierte Form in der Donator-Halbzelle. In der Konzentrationszelle „Solar-Akku“ ist c_A die Konzentration von MV^{2+} in der Halbzelle mit der Ausgangslösung und c_D die Konzentration von MV^{2+} in der bestrahlten Halbzelle mit der blauen Lösung. Je mehr MV^{2+} in der bestrahlten Halbzelle reduziert wurde, desto größer ist das Verhältnis $c(\text{MV}^{2+})_A/c(\text{MV}^{2+})_D$ zwischen Akzeptor- und Donator-Halbzelle, also desto größer die resultierende Spannung U . Aus dem Messwert für U und der Konzentration von MV^{2+} in der Vergleichslösung, $c_A(\text{MV}^{2+}) \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, kann $c_D(\text{MV}^{2+})$ berechnet werden, also die Konzentration der in der bestrahlten, blauen Lösung noch vorhandenen oxidierten Form des Methylviologens (vgl. Arbeitsblatt in der Online-Ergänzung).

Beim *Entladevorgang* des „Solar-Akkus“ durch Zufuhr von Luft oder Sauerstoff in die blaue, bestrahlte Lösung läuft folgende Redoxreaktion ab:



Dabei fällt die Spannung U des „Sonnenlicht-Akkus“ wieder bis auf annähernd

den Anfangswert (im Idealfall $U = 0 \text{ V}$) ab, weil sich die Konzentrationen von MV^{2+} in den beiden Halbzellen angleichen, also das Verhältnis $c(\text{MV}^{2+})_A/c(\text{MV}^{2+})_D$ annähernd den Anfangswert (im Idealfall den Wert 1) erreicht.

Warum werden bei V2 höhere Spannungen gemessen als bei V3?

Die reduzierte Form MV^+ ist nur in Abwesenheit von Sauerstoff existenzfähig. Der im Wasser der PBB-Lösung gelöste Sauerstoff bewirkt sofort die Oxidation nach Gleichung (4). Daher werden bei V2 mit getrennten Halbzellen wesentlich höhere Spannungen (ca. 700 mV) erreicht als bei der Kompaktzelle in V3 (ca. 300 mV). Hier diffundiert seitlich Luft in die mit PBB-Lösung getränkten Filterpapiere und verursacht die Oxidation des photochemisch erzeugten MV^+ (vgl. in Abb. 6 die Gelbfärbung in den Außenbereichen). An den Elektroden der Kompaktzelle, dem platinbeschichteten Scherblatt und dem ITO-Glas, kann demnach nicht ein so großes Verhältnis der Konzentrationen $c(\text{MV}^{2+})_A/c(\text{MV}^{2+})_D$ erzeugt werden wie in den getrennten und besser gegen Luft abgedichteten Halbzellen in V2. Die rasche Rückoxidation der photochemisch gebildeten reduzierten Form MV^+ nach Gleichung (4) ist auch dafür verantwortlich, dass die Blaufärbung mit dem Aufbau der Spannung in V2 beim ersten Zyklus länger dauert als bei den folgenden Zyklen.

Können mit den „Solar-Akkus“ aus V2 und V3 elektrische „Verbraucher“ angetrieben werden?

Noch ist es nicht gelungen, einen käuflichen Mini-Elektromotor anzutreiben, weil die Stromstärke I , die ein geladener „Solar-Akku“ dieser Art liefert, zu gering ist. Die bei V2 und V3 erhaltenen Spannungen könnten zwar ausreichen. Aber in diesen Konzentrationszellen sind die Konzentrationen der relevanten Ladungsträger mit $c(\text{MV}^{2+}) \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ in der PBB-Lösung zu gering, als dass es zu einem ausreichenden Stromfluss kommen könnte.

Über ein elektronisches Relais, das bei einer bestimmten Schwellenspannung des „Solar-Akkus“, z.B. bei $U = 300 \text{ mV}$, einen Elektromotor startet, der dann weiter läuft, aber von einer anderen Stromquelle angetrieben wird, kann ein hübscher Effekt erzielt werden (vgl. dazu Videoclip auf [1] > Vorträge > PhotoLeNa > Videos > PhotoBlue-Bottle, F. Posala). Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass hier nur die Illusion erzeugt wird, der „Solar-Akku“ treibe den Motor an. Er läuft einfach so lange,

wie die Spannung am „Solar-Akku“ größer als $U = 300 \text{ mV}$ ist. Das kann bei V2 bis zu 20 min und länger dauern, denn der Akku „hält“ die Spannung über diese Dauer (vgl. Abb. 5). Spätestens danach sollten auch ausgesprochene Optimisten bezweifeln, dass die Mini-Halbzellen in V2 so viel Leistung bringen können.

Es kann aus didaktischer Sicht durchaus zweckmäßig sein, gelegentlich durch bewusste Täuschungen wie bei dieser Motor-Version mit dem „Solar-Akku“ Misstrauen darüber zu erzeugen, ob bei einem im Chemieunterricht gezeigten Experiment „alles mit richtigen Dingen zugeht“. Das kann Lernende zu weiteren Fragen anregen und ihre Bereitschaft für vertiefende Auseinandersetzung mit dem Sachverhalt katalysieren.

Was ist bei den „Solar-Akkus“ anders als bei üblichen Akkus?

- Bei üblichen elektrochemischen Akkus, z. B. dem Blei-Akku und dem Lithiumionen-Akku, wird der Ladevorgang durch Zufuhr von elektrischer Energie angetrieben, beim Entladen wird ebenfalls elektrische Energie verfügbar. Im Gegensatz dazu wird in V2 und V3 zum Laden der Akkus Licht als Energieform zugeführt. Aus dem geladenen Zustand kann prinzipiell elektrische Energie abgerufen werden, wenngleich das in V2 und V3 noch nicht verwirklicht wurde.
- Die in V2 und V3 beschriebenen photoelektrochemischen Zellen können zwar wie übliche Akkus wiederholt eine elektrische Spannung auf- und abbauen, aber die Anzahl der Zyklen, die sie durchlaufen können, ist viel geringer.
- In üblichen Akkus laufen hauptsächlich reversible Reaktionen ab, sodass keine Stoffe verbraucht werden. Dagegen werden sowohl beim Laden als auch beim Entladen der „Solar-Akkus“ aus V2 und V3 einige der beteiligten Stoffe verbraucht, weil sie irreversibel reagieren. Beim Laden wird EDTA verbraucht, für das Entladen wird Sauerstoff benötigt und ebenfalls verbraucht. Die Anzahl der Lade-Entlade Zyklen wird also durch die Mengen der eingesetzten Chemikalien im geschlossenen System, das wir als „Solar-Akku“ bezeichnen, begrenzt. Das ist ein großer Nachteil.
- Dieser Nachteil wird aber zum Vorteil, weil die beschriebenen „Solar-Akkus“ prinzipiell chemische Langzeitspeicher für Energie sind – ganz im Gegensatz zu elektrochemischen Akkus. Diese ent-

halten im geladenen Zustand räumlich separierte chemische Spezies, in denen unterschiedliche Oxidationszustände vertreten sind. Da alle chemischen Spezies, die für die Redoxprozesse beim Laden und Entladen notwendig sind, im geschlossenen System „Akku“ vorhanden sind, entlädt sich der Akku langfristig auch „von selbst“, ohne einen „Verbraucher“ mit Strom zu versorgen.

Was ist eigentlich ein „Akku“ in erweitertem Sinn?

Aus technischer Sicht sind Akkumulatoren reversibel funktionierende Systeme, die auf der Grundlage elektrochemischer Prozesse elektrische Energie abwechselnd speichern und bereitstellen können. Für derartige wiederaufladbare elektrische Energiespeicher wird landläufig die Abkürzung „Akku“ verwendet. Ganz allgemein wird in einem Akkumulator (von *accumulare*, lat. = anhäufen, ansammeln speichern) „irgend etwas“ angesammelt und gespeichert. Ein Akkumulator muss also nicht unbedingt ein „Stromspeicher“ sein. In einer älteren Ausgabe des Duden (1967) wird beispielsweise auch „Druckwasserbehälter“ angegeben.

In dieser erweiterten Deutung ist auch eine gespannte Stahlfeder ein Akku. Beim Ladevorgang wurde in diesem Fall mechanische Arbeit aufgewendet, beim Entladen, also beim Entspannen der Feder, wird wieder mechanische Arbeit verrichtet. Unsere umgangssprachlichen Akkus, also die elektrochemischen Akkus, „sammeln, speichern“ und „liefern“ reversibel elektrische Energie, wobei (anders als bei der Stahlfeder!) auch chemische Reaktionen, Redoxreaktionen, ablaufen.

Führt man diese Gedanken nur ein kleines Stück weiter, so drängt sich die Erkenntnis auf, dass auch chemische Energiespeicher, z. B. die bei der natürlichen Photosynthese erzeugten Kohlenhydrate, Akkus vom gleichen Typ sind, wie die in diesem Aufsatz diskutierte reduzierte Form des Methylviologens MV^+ im „Solar-Akku“. Das Photo-Blue-Bottle Experiment wurde als Modellversuch für den Kohlenstoff-Kreislauf bei der Photosynthese und Atmung bereits didaktisch verwertet [3, 5]. Es weist weitreichende Gemeinsamkeiten betreffend die Stoffkreisläufe und die farbigen Photokatalysatoren (Abb. 10), die Lichtenergiekonversion und -speicherung in reduzierten Spezies und sogar die Art der Elementarreaktionen beim photochemischen Teil dieser Kreisläufe auf, nichtsdestotrotz aber auch einige wichtige Unterschiede [3].

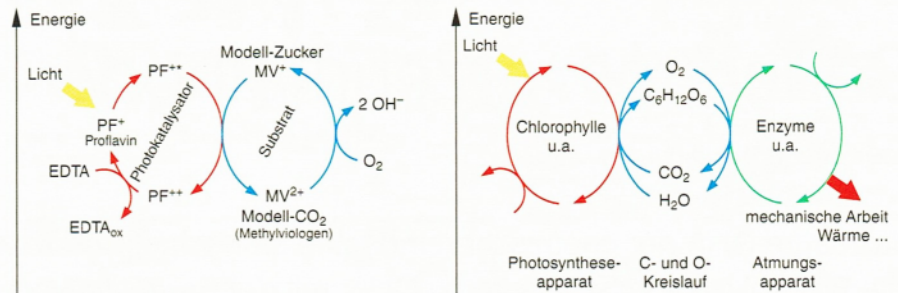


Abb. 10: Stoffkreisläufe beim „Solar-Akku“ und beim Kreislauf Photosynthese-Zellatmung

Dass dieses Experiment nun hier als „Solar-Akku“ in neuen Varianten beschrieben und diskutiert wird, soll dazu anregen, den „Blick über den Zaun“ von der Elektrochemie zur Photoelektrochemie zu wagen. Endergonische Redoxreaktionen, die nur durch Energiezufuhr möglich sind, z. B. das Laden eines Akkus, werden in geeigneten Vorrichtungen mit geeigneter stofflicher Zusammensetzung durch Lichteinstrahlung möglich. Für solche Systeme gilt: Akku leer? Licht an! ■

Anmerkungen

¹ Energiekonversion mit Lichtbeteiligung findet auch bei der Elektrolumineszenz, Fluoreszenz und Phosphoreszenz statt (vgl. [3] und Publikationen unter [1]). Darauf wird hier nicht eingegangen, weil dabei letztlich keine Stoffumwandlung erfolgt, d. h. nach der Lichtemission liegen die gleichen Stoffe vor wie vor der Lichtemission.

² Zur Farbigkeit der Komponenten im PBB-System: Proflovin PF^+ färbt die Lösung gelb, Methylviologen MV^{2+} und EDTA sind nicht farberzeugend. Die reduzierte Form von Methylviologen MV^+ färbt die Lösung blau, weil das MV^+ -Ion in einer planaren, chinoiden Struktur vorliegt und somit Licht aus dem sichtbaren Bereich absorbiert. Im MV^{2+} -Ion sind die beiden Benzolringe gegeneinander verdreht, es absorbiert keine Lichtquanten aus dem sichtbaren Bereich.

Literatur

- [1] www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de
 [2] a) C. Bohrmann, M. Twellmann, M. W. Tausch: „Vom galvanischen Element zur Solarzelle“, *NiU Chemie*, Heft 6/66, 12–16 (2001); b) C. Bohrmann, M. W. Tausch, „Photogalvanic Cells for Classroom Investigations – A Contribution for the Ongoing Curriculum Modernization“, *Journal of Chemical Education*, 80 (12), 1471 (2003); c) C. Bohrmann-Linde, S. Krees, I. Reisewitz-Swertz, N. Meuter: „Auf den Spuren der Photovoltaik – Kompaktzellen mit Rasierscherfolien.“ *PdN-ChiS*, 58 (4), 46–49 (2009)

- [3] M. W. Tausch, M. von Wachtendonk, C. Bohrmann-Linde, S. Krees (Hrsg.) *CHEMIE 2000+*, Sek. II, verschiedene Länderausgaben, C. C. Buchner, Bamberg (2007 ... 2012)
 [4] a) C. Bohrmann, M. W. Tausch. „Das leuchtende Scherblatt – Elektrochemolumineszenz mit unbedenklichen Chemikalien“ in *Chemie in unserer Zeit*, 36 (3), 2 (2002); b) C. Bohrmann-Linde „Von der Elektrolysezelle zur Leuchtdiode – Elektrolumineszenz im Chemieunterricht“ in *PdN-ChiS*, 53 (3), 12–19 (2004); c) C. Bohrmann-Linde, M. W. Tausch, J. Ibanez, D. Zavala-Araiza, B. Sotomayor-Martinez Barranco, J. Torres-Perez, C. Camacho-Zuniga: „A demonstration of simultaneous electrochemiluminescence.“ *Journal of Chemical Education*, 90 (4), 470 (2013)
 [5] a) M. Tausch. Photo-Blue-Bottle – Modellversuche zur Photosynthese und zur Atmung in *PdN-Chemie*, 43, (3), 13, (1994); b) M. W. Tausch, S. Korn. Der Kohlenstoff-Kreislauf bei der Photosynthese und Atmung als Modellexperiment – Gekoppelte Reaktionszyklen, *PdN-ChiS*, 49 (7), 29 (2000); c) M. W. Tausch, S. Korn: A Laboratory Simulation for Coupled Cycles of Photosynthesis and Respiration, *Journal of Chemical Education*, 78 (9), 1238 (2001)

Anschrift der Verfasser

Prof. Dr. Michael W. Tausch*, Dr. Claudia Bohrmann-Linde*, Frederic Posala, David Nietz, Bergische Universität Wuppertal, FB C – L13.01/04, Gaußstr. 20, 42119 Wuppertal, E-Mail: mtausch@uni-wuppertal.de; *Korrespondenzautoren