

Künstliche Photosynthese im Fokus – photokatalytische Wasserstoffherzeugung in der Eintopfzelle

Richard Kremer,* Claudia Bohrmann-Linde* und Michael W. Tausch*[a]

Zusammenfassung: Im Beitrag wird erstmalig über die photokatalytische Herstellung von Wasserstoff in einer LED-betriebenen Eintopfzelle berichtet. Dabei werden wesentliche Teilprozesse der künstlichen Photosynthese verwirklicht, wobei Basiskonzepte und Pflichtinhalte des Chemieunterrichts zur Anwendung kommen. Die ausführliche Beschreibung des neuen Modellexperiments im Artikel wird durch ein online verfügbares Video ergänzt. Die didaktische Brückenfunktion von Eintopfzellen zwischen Zweitopfzellen mit getrennten Reaktionsräumen und kompakten Bauelementen in der Technik wird anhand von Beispielen elektrochemischer, photogalvanischer und photokatalytischer Zellen erläutert.

Stichworte: Künstliche Photosynthese · photokatalytische Wasserstoffherzeugung · Reduktionskatalysator · Modellexperiment · Bildung für nachhaltige Entwicklung (BNE)

Artificial photosynthesis – hydrogen production in a one-pot-cell

Abstract: The article reports for the first time on the photocatalytic production of hydrogen in an LED-powered one-pot cell. Thereby essential subprocesses of artificial photosynthesis are realized, whereby basic concepts and compulsory contents of chemistry lessons are applied. The detailed description of the new model experiment in the article is supplemented by an online video. The didactic bridging function of one-pot cells between two-pot cells with separate reaction chambers and compact components in engineering is explained using examples of electrochemical, photogalvanic and photocatalytic cells.

Keywords: artificial photosynthesis · photocatalytic hydrogen production · reduction catalyst · model experiment · education for sustainable development (ESD)

1. Künstliche Photosynthese – was ist das?

Hervorragende deutsche und internationale Wissenschaftler und Wissenschaftlerinnen, die Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina, die Deutsche Akademie der Technikwissenschaften und die Union der deutschen Akademien der Wissenschaften definieren künstliche Photosynthese wie folgt: *Die Künstliche Photosynthese dient der Produktion chemischer Energieträger und Wertstoffe unter Verwendung von Sonnenlicht als einziger Energiequelle in integrierten Apparaten und Anlagen. Die besondere Stärke des Ansatzes liegt dabei in der Bereitstellung von erneuerbarer Energie in stofflich gespeicherter sowie lager- und transportierbarer Form. Hierfür wird ein zentrales Prinzip des biologischen Vorbilds nachgeahmt: die Kopplung von lichtinduzierten Ladungstrennungen mit katalytischen Prozessen für die Produktion energiereicher Verbindungen.* [1]

Auf diese Weise kann und soll die künstliche Photosynthese einen wichtigen Beitrag zur Energiewende und zum Klimaschutz leisten. Künstliche Photosynthese ermöglicht die Abkehr von fossilen Brennstoffen und globale Umstellung auf CO₂-neutrale Energieversorgung (Abb. 1). Dabei dient die biologische Photosynthese als Vorbild. Es wäre aber nicht zielführend, sie 1:1 nachahmen zu wollen. Vielmehr müssen alter-

native Materialien und Produktionsmethoden erforscht und entwickelt werden. Im Bericht der Akademien wird betont, dass der Wissenschaftsjournalismus dazu beitragen kann, die gesellschaftliche Akzeptanz solcher Forschung und Entwicklung zu erhöhen und die Akademien bieten an, diesen gesellschaftlichen Dialog sinnvoll mit Diskussionsforen und Austauschplattformen zu unterstützen [1].

Wir sind der Meinung, dass die Vermittlung der Möglichkeiten und Chancen sowie der noch zu lösenden Probleme in Verbindung mit künstlicher Photosynthese insbesondere für die heranwachsende Generation von eminenter Bedeutung ist. Daher gehören diese Themen auch in die Schule, vornehmlich in den Chemieunterricht.

Wasser, CO₂ und Licht – mehr braucht's nicht. Dieser dilettantische Reim bringt wesentliche Merkmale der biologischen und der künstlichen Photosynthese auf den Punkt. Allerdings verläuft die Umsetzung der beiden farblosen, energiearmen Stoffe Wasser und Kohlenstoffdioxid in energiereiche Stoffe wie Kohlenhydrate, Alkohole oder Wasserstoff bei der Photosynthese in vielen Schritten unter Beteiligung zahlreicher Stoffe.

Aus energetischer Sicht ist es *Chemie mit Lichtantrieb*, die mit den in Abb. 1 als *Lichtabsorption* und *Ladungstrennung* bezeichneten Teilprozessen beginnt. Für die Lichtabsorption im sichtbaren Bereich sind farbige Stoffe notwendig. Das können Chlorophylle und Carotinoide, wie in den grünen Blättern, oder gelbgrünes Proflavin, wie in der Lösung aus Abb. 2, sein. Aus dem bei der Lichtabsorption gebildeten elektronisch angeregten Zustand, dem „Herz aller Photoprozesse“ [2], erfolgt die Ladungstrennung unter Beteiligung geeigneter Redoxpaare wie Nicotinamidadenindinukleotidphosphat NADPH/NADP⁺ im Blatt oder Ethylviologen EV⁺/EV²⁺ im **Photo-**

[a] R. Kremer, C. Bohrmann-Linde, M. W. Tausch
Bergische Universität Wuppertal

Didaktik der Chemie
Gaußstraße 20
42119 Wuppertal

* E-Mail: rkremer@uni-wuppertal.de
Bohrmann@uni-wuppertal.de
mtausch@uni-wuppertal.de

Blue-Bottle-Experiment (PBB-Experiment), das in der oxidierten Form farblos und in der reduzierten blau ist (Abb. 2). Das PBB-Experiment nimmt in dem Lehrbuch „Chemie mit Licht – innovative Didaktik für Studium und Unterricht“ [3] einen zentralen Stellenwert ein. Darin wird gezeigt, wie es in verschiedene Inhaltsfelder des Chemieunterrichts eingebunden werden kann. Vorerst eignet es sich in verschiedenen Schülerversionen mit jeweils weniger als 10 mL PBB-Lösung als *Modellexperiment* zur Erschließung des Kohlenstoffkreislaufs in der Biosphäre und den damit verbundenen Energieumwandlungen. Im Rahmen dieses für mehrere MINT-Fächer relevanten Kontextes können mit genau der gleichen PBB-Lösung (vgl. Zusammensetzung in Teil 3 dieses Beitrags) mehrere etablierte und neue Lehr-/Lerninhalte experimentell erschlossen und angewendet werden, beispielsweise die elektrochemischen Konzentrationszellen, die Kinetik gekoppelter Reaktionen, das chemische Gleichgewicht und die Photostationarität, die Katalyse und die Photokatalyse. Digitale Materialien zu den entsprechenden Versionen des PBB-Experiments sind auf der Internetplattform *chemiemitlicht* [4] zugänglich.

2. Photokatalytische Wasserstoffherzeugung – wie geht das?

Im Vergleich zu den fossilen Brennstoffen Benzin, Diesel und Methan hat Wasserstoff mit 33 kWh/kg eine etwa doppelt so hohe massenbezogene Energiespeicherdichte. Dank der vielfältigen, klimaneutralen und ressourcenschonenden Nutzungsmöglichkeiten von Wasserstoff als Energieträger und Grundchemikalie wird die *Wasserstofftechnologie* als vielversprechendes Zukunftsszenario vorangetrieben. Ihr Erfolg hängt davon ab, inwiefern Wasserstoff in industriellen Mengen nicht wie heute auf Kosten fossiler Energieträger, sondern ausschließlich unter Einsatz nachhaltiger Energiequellen hergestellt werden kann. Eine sinnvolle und vielversprechende Option ist die photokatalytische Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser mit Solarlicht als einziger Energiequelle ohne den Umweg über Photovoltaik und Elektrolyse. Das ist nach den in Abb. 1 skizzierten Teilprozessen der künstlichen Photosynthese möglich [1].

Über ein *Modellexperiment*, in dem diese Teilprozesse weitgehend verwirklicht werden, haben wir erstmalig im Jahr 2019 in [5] berichtet (Abb. 3a). Der ausführliche Artikel dazu und ein Videoclip des Experiments sind über den Link [4] verfügbar. Die in Abb. 3b dargestellte Weiterentwicklung des Experiments von der Zweitopf- zur Eintopfzelle geht einerseits mit einer beträchtlichen *Vereinfachung des Versuchsaufbaus* einher. Bei der Eintopf-Variante entfallen außer der zweiten Zelle auch die Salzbrücke zwischen den Halbzellen, die Graphitelektrode in der PBB-Lösung, die Kabel im äußeren Stromkreis und die modifizierte Platinelektrode in der Halbzelle mit Salzsäure, an der Wasserstoff gebildet und aufgefangen wird. Zudem lassen sich mit der Eintopfzelle *größere Ausbeuten* an Wasserstoff erzielen. In 30 Minuten können bis zu 10 mL Wasserstoff hergestellt werden, der in ein Reagenzglas überführt und mit der üblicherweise durchgeführten Knallgasprobe nachgewiesen werden kann. Mit der Zweitopfzelle benötigt man die dreifache Zeit für die Erzeugung von mageren 0,6 mL Wasserstoff, der sich über die Knallgasprobe nur unter Zumischung von 0,3 mL Sauerstoff, Überführung in Seifenblasen und deren Zündung nachweisen lässt. Die Bildung von Wasserstoff wurde durch Gaschromatographie kinetisch verfolgt und der Nachweis ließe sich selbst unter Schulbedingungen ebenfalls durchführen. Allerdings ist die Knallgasprobe aus Sicht der Lernenden überzeugender. Die arbeitstechnischen und ausbeutesteigernden *Vorteile der Eintopfzelle* sind

richtungsweisend im Hinblick auf die technische Umsetzung. Sie sind aber andererseits mit einigen Nachteilen betreffend die didaktische Prägnanz der Beobachtungen verbunden (vgl. dazu Teil 5 dieses Beitrags).

3. Photokatalytische Eintopfzelle – das neue Experiment

Photo-Blue-Bottle-Lösung: In der Eintopfzelle wird eine Lösung gleicher Zusammensetzung eingesetzt wie in allen anderen Versionen des PBB-Experiments. Es handelt sich um ist eine sehr verdünnte wässrige Lösung, in der die drei Chemikalien aus Abb. 4 gelöst sind.

Zur Herstellung der PBB-Lösung werden folgende Stoffportionen in der angegebenen Reihenfolge unter Rührung in einem 600-mL-Becherglas in 500 mL dest. Wasser gelöst:

- 1 g EDTA (Dinatrium-ethylendiamintetraessigsäure H332, H373 P260, P314); Bezugsquelle: Carl-Roth, CAS 6381-92-6, (1 kg ca. 47 €),
- 561 mg Ethylviologen (1,1'-Diethyl-4,4'-bipyridiniumdibromid); H302, H312, H332, H315, H319, H335, P261,

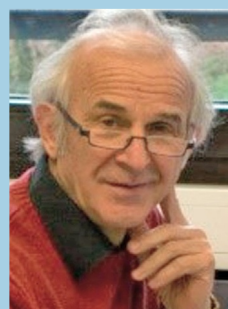


Richard Kremer mit dem Manfred-und-Wolfgang-Flad-Preis 2020 ausgezeichnet.

Richard Kremer studierte bis 2017 die Fächer Mathematik und Chemie für das Lehramt an Gymnasien an der Bergischen Universität Wuppertal. Nach seiner Masterarbeit wurde er wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Chemiedidaktik in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Tausch und begann im Rahmen des DFG-geförderten Projekts Photo-MINT seine Promotion mit dem Titel „Photokatalytische Wasserstoffherstellung“, die er in Kürze abschließen wird. Für seine experimentellen Arbeiten zur Entwicklung entsprechender Modellexperimente wurde



Claudia Bohrmann-Linde, ausgebildete Chemielehrerin, von 2016–2018 Professorin für Didaktik der Chemie an der Universität Tübingen, ist seit Oktober 2018 Professorin für Didaktik der Chemie an der Universität Wuppertal. Ihre Forschungsschwerpunkte sind u. a. die experimentell-konzeptionelle Erschließung innovativer und zukunftssträchtiger Entwicklungen im Bereich Energie und Energieumwandlungen für den Chemieunterricht, die Entwicklung und Optimierung digitaler Lehr-Lernressourcen, die Entwicklung BNE-bezogener Unterrichtsmaterialien und bilingualer Chemieunterricht.



Michael W. Tausch, langjähriger Chemielehrer, Schulbuchautor und Professor für Chemie und ihre Didaktik an den Universitäten Duisburg und Wuppertal entwickelt Lehr-/Lernmaterialien in Print- und Elektronikformaten sowie als Interaktionsboxen mit experimentellem Equipment. Sein Forschungsinteresse gilt insbesondere der curricularen Innovation des Chemieunterrichts und des Lehramtsstudiums. Einen Schwerpunkt bildet dabei die Chemie mit Licht. Auf diesem Gebiet leistet er Pionierarbeit für nachhaltige, klimaneutrale und ressourcenschonende Entwicklung unter Nutzung von Solarlicht. Im Jahr 2015 erhielt M. W. Tausch als erster Chemiedidaktiker den neu eingerichteten Heinz-Schmidkunz-Preis der Gesellschaft Deutscher Chemiker.

Michael W. Tausch, langjähriger Chemielehrer, Schulbuchautor und Professor für Chemie und ihre Didaktik an den Universitäten Duisburg und Wuppertal entwickelt Lehr-/Lernmaterialien in Print- und Elektronikformaten sowie als Interaktionsboxen mit experimentellem Equipment. Sein Forschungsinteresse gilt insbesondere der curricularen Innovation des Chemieunterrichts und des Lehramtsstudiums. Einen Schwerpunkt bildet dabei die Chemie mit Licht. Auf diesem Gebiet leistet er Pionierarbeit für nachhaltige, klimaneutrale und ressourcenschonende Entwicklung unter Nutzung von Solarlicht. Im Jahr 2015 erhielt M. W. Tausch als erster Chemiedidaktiker den neu eingerichteten Heinz-Schmidkunz-Preis der Gesellschaft Deutscher Chemiker.

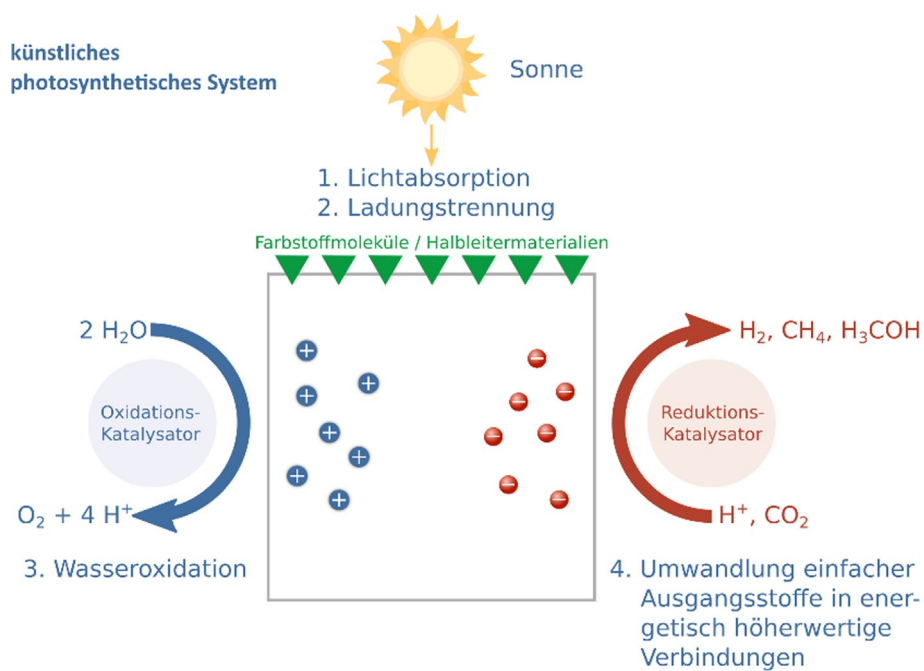


Abb. 1: Teilprozesse der künstlichen Photosynthese zur technischen Herstellung von solaren Brennstoffen und Grundchemikalien aus CO₂ mit H₂O als Wasserstoffquelle; vereinfachte Darstellung nach [1].

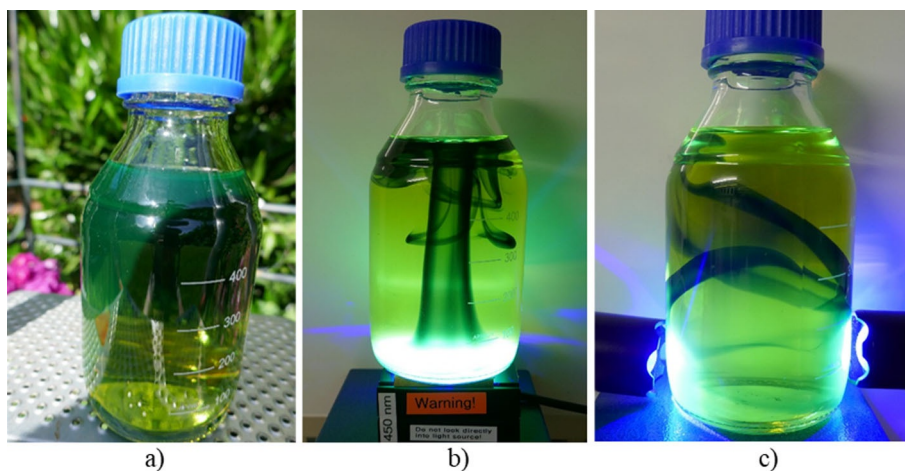


Abb. 2: Das Photo-Blue-Bottle-Experiment als Demo-Version in einer 500-mL-Flasche bei Bestrahlung mit a) Sonnenlicht, b) einem Modul aus 3 blauen LED von unten und c) zwei blauen LED-Taschenlampen von zwei Seiten.

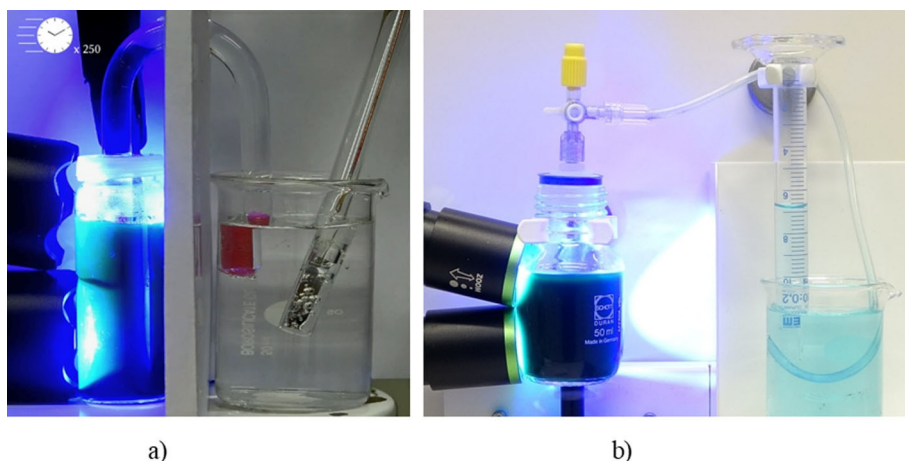


Abb. 3: Photokatalytische Wasserstoffherzeugung in der a) Zweitopf- und b) Eintopfzelle.

P280, P305, P351, P338; Bezugsquelle: Sigma Aldrich, CAS 53721-12-3, (1 g ca. 45 €) und

- 12 mg Proflavin (3,6-Diaminoacridin-hemisulfat); keine H- und P-Sätze; Bezugsquelle: Sigma Aldrich CAS 1811-28-5, (10 g ca. 43 €).

In der PBB-Lösung ist die Konzentration des *Photokatalysators* Proflavin PF^+ wesentlich geringer als die des *Redoxmediators* Ethylviologen EV^{2+} ; dagegen liegt der *Opferdonor* EDTA in Überschuss vor. Die gelbe, fluoreszierende Lösung wird in einer braunen Flasche aufbewahrt. Es kann auch eine Flasche aus farblosem Glas genutzt werden, wenn sie lichtdicht in Alufolie verpackt wird. Unter Lichtausschluss ist die PBB-Lösung über mehrere Monate haltbar.

Reduktionskatalysator: Anders als bei der Zweitopfzelle [3–5] muss bei der Eintopfzelle in die PBB-Lösung ein Reduktionskatalysator zugefügt werden (Abb. 5). An seiner Oberfläche erfolgt die Reduktion von Oxonium-Ionen zu molekularem Wasserstoff. Die Elektronen für diese Reduktion liefert EV^+ , die photokatalytisch erzeugte reduzierte Form des zyklisch arbeitenden Redoxmediators Ethylviologen. Die in Abb. 5 vereinfacht als H^+ dargestellten Oxonium-Ionen sind in der PBB-Lösung aufgrund der Pufferwirkung von EDTA ($\text{pH} \approx 4,5$) in ausreichender Konzentration vorhanden. Das Redoxpotenzial des Systems $\text{H}_2/2\text{H}^+$ beträgt bei diesem pH-Wert $E^\circ = -0,265 \text{ V}$. Da das Redoxpaar Ethylviologen $\text{EV}^+/\text{EV}^{2+}$ ein pH-unabhängiges Redoxpotenzial von $E^\circ = -0,449 \text{ V}$ hat [6], läuft am Platin-Katalysator die Redoxreaktion $2\text{EV}^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{EV}^{2+} + \text{H}_2$ unter Bildung von molekularem Wasserstoff ab.

Nach einem geeigneten Reduktionskatalysator für Schulversuche wurde in jeweils mindestens 3 Mal durchgeführten Messreihen mit jedem der getesteten Katalysatoren geforscht. In Abb. 6 sind die Messwertreihen bei der Bestrahlung von jeweils 50 mL PBB-Lösung mit folgenden käuflichen Katalysatoren dargestellt: a) 100 mg Aluminiumoxid-Fasern mit 5 %

(Massenprozent) Platin, b) 100 mg Aluminiumoxid-Pulver mit 5 % (Massenprozent) Platin; c) 5 mg reines Platin-Pulver, Durchmesser $\leq 20 \mu\text{m}$, d) 100 mg Aluminiumoxid-Kugeln, mit je 0,15 % (Massenprozent) Platin und Palladium, e) 100 mg Aluminiumoxid-Kugeln mit 1 % (Massenprozent) Platin (Abb. 6).

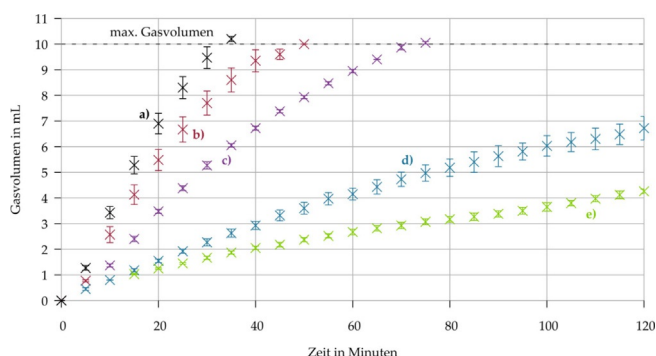


Abb. 6: Kinetische Messungen zur Aktivität von platinhaltigen Reduktionskatalysatoren bei der photokatalytischen Wasserstoffherzeugung – vgl. genaue Angaben zu a) bis e) im Fließtext.

Die Ergebnisse aus Abb. 6 zeigen, dass die beiden platinhaltigen Produkte a) und b) die beste Aktivität bei der Entwicklung von Wasserstoff im PBB-System aufweisen. Sie haben die gleiche Zusammensetzung von $w=5\%$ Platin auf inertem Aluminiumoxid und sind bei MBM-Lehrmittel Chemikalien (a) bzw. bei Sigma-Aldrich Chemikalien (b) käuflich. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 7 lassen eine Erklärung für den geringen Unterschied dieser beiden Katalysatoren zu. In den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die etwa gleich großen Platin-Nanopartikel (leuchtende Flecke) auf den Aluminiumoxid-Fasern gleichmäßig verteilt

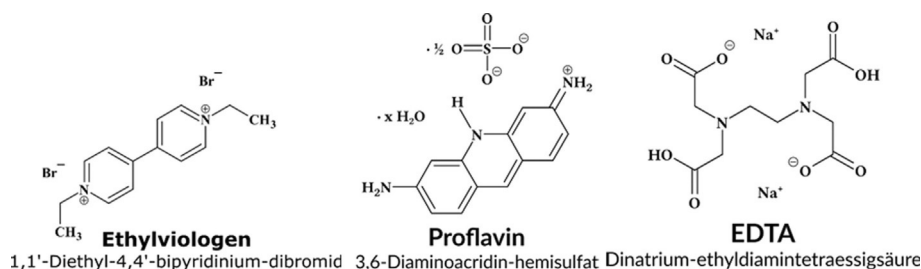


Abb. 4: Chemikalien in der PBB-Lösung: Redoxmediator Ethylviologen, Photokatalysator Proflavin und Opferdonor EDTA.

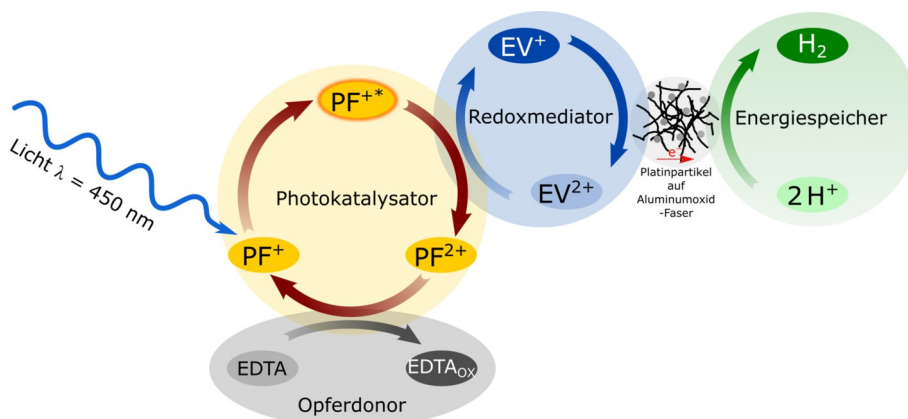


Abb. 5: Gekoppelte Reaktionszyklen bei der photokatalytischen Erzeugung von Wasserstoff mit PBB-Lösung und Platin auf Aluminiumoxid als Reduktionskatalysator in der Eintopfzelle.

vorliegen, während sie auf den Aluminiumoxid-Körnern im Pulver auch als größere Cluster vorkommen. Die katalytisch aktive Oberfläche an den Platin-Partikeln ist also beim faserförmigen Produkt a) größer.

Dieser Katalysator empfiehlt sich für den Schulgebrauch auch, weil er im Schulchemikalienhandel (vgl. oben) kostengünstig in 1-Gramm-Packungen für 15 Euro erhältlich ist. Bei dem Pulver-Katalysator b) ergibt sich zwar kein Preisunterschied pro Gramm, allerdings kann er nur in größeren Mengen ab 10 Gramm für ca. 150 € käuflich erworben werden.

In weiteren Versuchsreihen wurde ermittelt, wie niedrig die Menge des eingesetzten Reduktionskatalysators 5%Pt/Al₂O₃ gehalten werden kann, um in Ansätzen mit 50 mL PBB-Lösung 10 mL Wasserstoff in möglichst kurzer Zeit zu erhalten.

Es stellte sich heraus, dass 50 mg Katalysator ausreichen, um in der gleichen Zeit wie mit 100 mg Katalysator das vorgegebene Volumen von 10 mL Wasserstoff zu erhalten (Abb. 8). Bei geringeren Mengen an Reduktionskatalysator verlängert sich Reaktionszeit.

Die beiden Reduktionskatalysatoren 5%Pt/Al₂O₃ (Abb. 6 a und b) können nach der Verwendung regeneriert und erneut eingesetzt werden. Die Regenerierung erfolgt durch Abfiltrieren aus der PBB-Lösung, Behandeln mit Schwefelsäure, $c = 1$ mol/L und Wasserstoffperoxid-Lösung, $w = 30\%$. Nach erneutem Abfiltrieren und Spülen mit Wasser kann der so regenerierte Katalysator für einen weiteren Reaktionsansatz zur Wasserstoffherzeugung eingesetzt werden.

Da gekauftes Platin-Nanopulver selbst in geringen Mengen von nur 5 mg pro Ansatz hohe Aktivität aufwies (vgl. Messwertreihe c in Abb. 6), wurden auch aus Elektronikschrott und gebrauchten Rasierscherfolien (platinierter Nickelbleche) selbst hergestelltes Nano-Gold und Nano-Platin als Reduktionskatalysatoren getestet. Die Isolierung der beiden Edelmetalle erfolgte über die Zwischenstufe Hexachloroplatinsäure bzw. die Tetrachlorogoldsäure in Anlehnung an Publikationen aus dem Bereich der Fachdidaktik, z. B. [7]. Aus den Komplexsäuren fällt nach dem Hinzufügen in die PBB-Lösung bei Bestrahlung mit blauem Licht bereits nach wenigen Sekunden das Edelmetall in Form von Nanopartikeln aus. Die Nanopartikel erzeugen im Gegensatz zur PBB-Lösung den Tyndall-Effekt. Dieser wird sichtbar, wenn ein grüner Laserstrahl, der zuerst eine frische PBB-Lösung durchquert, anschließend in die Lösung mit Nano-Platin eintritt (Abb. 9a). Das so erzeugte Nano-Platin zeigt als Reduktionskatalysator für die Erzeugung von Wasserstoff eine gute Aktivität, dagegen ist die Akti-

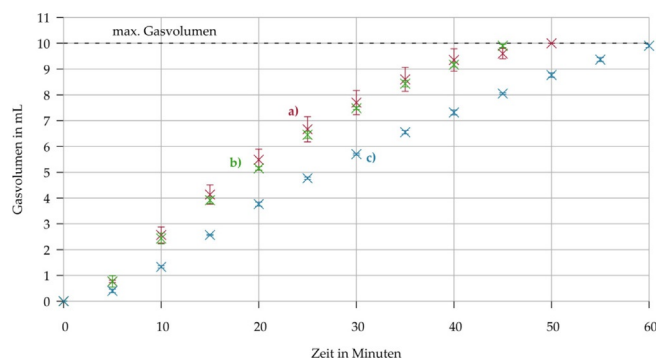


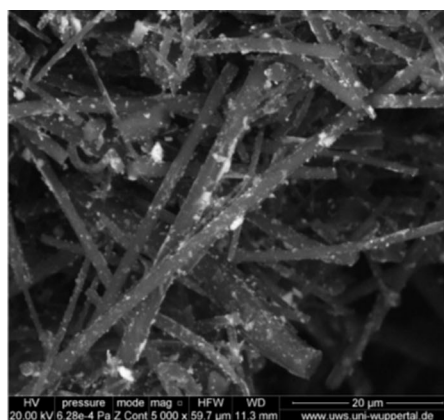
Abb. 8: Einfluss der eingesetzten Katalysatormenge 5%Pt/Al₂O₃ auf die Gasentwicklung in einem Ansatz mit 50 mL PBB-Lösung; a) 100 mg, b) 50 mg und c) 25 mg Katalysator.

vität des auf gleiche Weise erzeugten Nano-Golds unbefriedigend. Das Nano-Platin kann allerdings nicht abfiltriert und so einfach wie das Platin auf Aluminiumoxid (Abb. 7a und b) regeneriert werden. Daher wurde versucht, aus der Hexachloroplatinsäure Nano-Platin auf Graphitfasern abzuscheiden. Das gelang auf elektrolytischem Weg und das abgeschiedene Platin wurde mit REM-Aufnahmen und energiedispersiver Röntgenspektroskopie EDX identifiziert und charakterisiert. Die Nanopartikel auf der Faser haben Durchmesser von ca. 50 nm und sind teilweise in Cluster mit Durchmessern von bis zu 500 nm aggregiert (Abb. 9b).

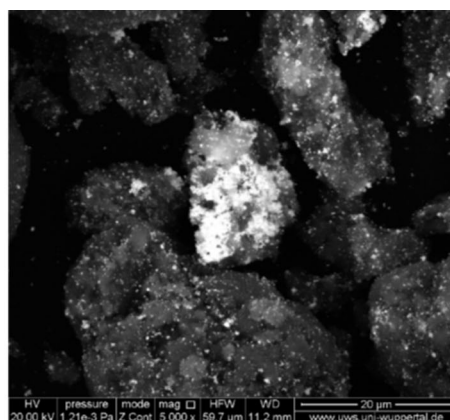
Der aus Hexachloroplatinsäure selbst hergestellte Reduktionskatalysator hat bei der Wasserstoffherzeugung eine ähnlich gute Aktivität wie die beiden käuflichen Katalysatoren 5%Pt/Al₂O₃ aus Abb. 7. Es ist also prinzipiell möglich, einen Reduktionskatalysator für die photokatalytische Herstellung von Wasserstoff in der Eintopfzelle aus platinhaltigem Metallschrott und Graphitfasern zu synthetisieren. Allerdings ist diese Synthese mit viel Zeit-, Arbeits- und Sicherheitsaufwand verbunden und sollte daher nur im Rahmen von betreuten Forschungsarbeiten unternommen werden. Für Experimente im Schulunterricht und Praktika im Lehramtsstudium empfehlen wir den im Schulchemikalienhandel käuflichen Katalysator mit 5%Pt auf Aluminiumoxidfasern.

Lichtquellen: Bei den oben diskutierten Experimenten wurden folgende LED als Lichtquellen mit Emission von blauem Licht eingesetzt:

- **LED-Taschenlampen mit Akkubetrieb**, Typ: LE CREE Multicolor Rechargeable, 6 Farben: violett (400 nm), blau (450 nm), grün (524 nm), gelb (580 nm) rot (623 nm), weiß;



a)



b)

Abb. 7: REM-Aufnahmen bei 5000-facher Vergrößerung von a) platinierter Aluminiumoxid-Fasern 5%Pt/Al₂O₃ und b) platinierter Aluminiumoxid-Pulver 5%Pt/Al₂O₃.

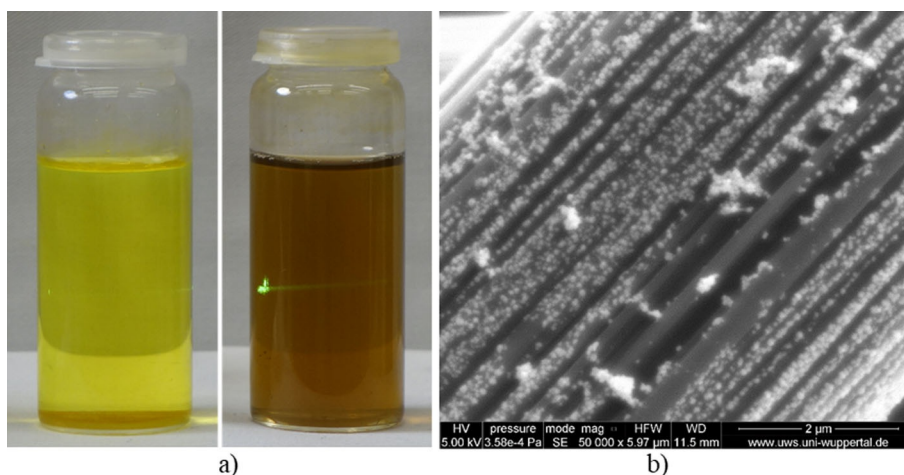


Abb. 9: Ergebnisse mit aus Elektronikschrott hergestelltem Nano-Platin: a) Tyndall-Effekt in der PBB-Lösung mit Nano-Platin; b) REM-Aufnahme mit Nano-Platin beschichteter Graphit-Faser.

Akkulaufzeit für Blaulicht: max. 5 Stunden, max. Leistung (Blaulicht): 3 W; Preis: ca. 20 €.

- **LED-Module mit Netzbetrieb**, Typ: Sahlmann Photochemical Solutions, 3 × LXML PR01, $\lambda_{\max} = 447$ nm, Leistung pro LED: 910 mW; Preis auf Nachfrage beim Hersteller; e-mail: bs@sahlmann-ps.de.

Die beiden LED-Lampentypen wurden mit einem Ocean Optics Spectrometer des Typs Ocean-HDX-XR vermessen. Bei den LED-Taschenlampen wurden maximal 33.000 Zähler (*counts*), bei den LED-Modulen maximal 50.000 Zähler bei einer Integrationszeit von 20 ms erhalten. Diese Signale sind proportional zur Lichtintensität der jeweiligen Lampe. Die Anzahl der *counts* ergibt sich aus der Anzahl der auf eine bestimmte Fläche pro Zeitintervall (bei der Messung konstante Größen) auftreffenden Photonen.

Um bei den Untersuchungen der Aktivität verschiedener Reduktionskatalysatoren (vgl. Abb. 6 und 8) konstante Lichtintensitäten während der ganzen Bestrahlungsdauer zu gewährleisten, wurden bei diesen Experimenten die netzbetriebenen LED-Module eingesetzt. Sie sind auch für Experimente in Bachelor- und Master-Abschlussarbeiten, Facharbeiten in der Oberstufe und Jugend forscht-Arbeiten geeignet. Für Experimente in Lehramtspraktika und im Schulunterricht sind die preisgünstigeren LED-Taschenlampen völlig ausreichend. Solche Lampen können mit den Suchbegriffen „LED multicolor Taschenlampen“ oder „LED multicolor torches“ im Netz gefunden werden. Derzeit liegen sie preislich je nach Antrieb (Batterien oder Akku), Leistung, Laufzeit und anderen Parametern und zwischen 15 € und 50 €. Tendenziell werden die Leistungsparameter der käuflichen LED-Taschenlampen immer besser, die Preise sind eher rückgängig.

4. Photokatalytische Eintopfzelle – das Video

Als Service für experimentbasiertes Lehren und Lernen wird der Hauptversuch dieses Beitrags, die photokatalytische Herstellung von Wasserstoff in einer 50-mL-Eintopfzelle, in einem 4-Minuten-Video angeboten. Die im Video eingesetzten stofflichen Komponenten sind die PBB-Lösung und der Reduktionskatalysator mit $w = 5\%$ Platin auf Aluminiumoxid-Fasern (vgl. Teil 3). Der Versuchsaufbau mit vier LED-Taschenlampen (zwei reichen auch) und pneumatischer Auffangvorrichtung ist übersichtlich auf einer Magnettafel montiert. In Realzeit wird anfangs gezeigt, wie die Teile zusammengebaut werden und der Innenraum der Apparatur vor Beginn der Bestrahlung nahezu komplett gasfrei eingestellt wird (Abb. 10).



Abb. 10: Screenshot aus dem Video [8] vor Beginn der Bestrahlung.

Die Wasserstoffentwicklung während der Bestrahlung wird im Zeitraffer dargestellt (Abb. 11), die Überführung ins Reagenzglas und die Knallgasprobe erfolgt wieder in Realzeit.



Abb. 11: Screenshot aus dem Video [8] während der Bestrahlung.

Das Video kann im Präsenz-, Distanz- und Hybridunterricht genutzt werden. Es liefert eine exakte Arbeitsvorschrift für die Durchführung des *Realexperiments* in visueller statt in schriftlicher Form. Zur Erklärung der Phänomene und Erschließung oder Anwendung der fachlichen Konzepte bietet es sich an, ausgewählte Szenen aus dem Video zu verbalisieren, zu verschriftlichen und zu diskutieren. Dabei sollten je nach Bildungsstand bzw. Kursthema auch geeignete Fachbegriffe zum Einsatz kommen (Katalysator, Photokatalysator,

Redoxpaar, Redoxmediator, Opferdonor, gekoppelte Reaktionen, photochemische Reaktion, „grüner“ Wasserstoff, künstliche Photosynthese u.a.). Die Reflexion des im Video gezeigten Experiments sollte so geführt werden, dass sie auch zur Entwicklung von Ideen für alternative Versuchsvarianten anregt. Diese können einen veränderten Versuchsaufbau (z. B. Anzahl und Platzierung der Taschenlampen, Solarlicht statt Licht aus LED, Form und Größe des Reaktionsgefäßes mit der PBB-Lösung, Auffangvorrichtung für den Wasserstoff) und/oder eine modifizierte Betriebsweise (z. B. Durchflussreaktor mit ständiger Entnahme des Wasserstoffs) einschließen. Solche Alternativen des Videoexperiments können Gegenstand von Forschungsarbeiten zum Thema künstliche Photosynthese in der Oberstufe oder im Lehramtsstudium sein.

5. Eintopf- und Zweitopfzelle – das didaktische Konzept

Anfang der 2000er-Jahre wurden von uns Zweitopf- und Eintopfzellen für die experimentelle Erschließung der Elementarschritte bei der *photogalvanischen Umwandlung von Licht in elektrische Energie* entwickelt und publiziert [9]. Diese Zelltypen haben inzwischen Einzug in Schulbücher für die Sekundarstufe II gefunden [10] und werden fortlaufend mit neuen didaktischen Materialien, insbesondere mit digitalen Medien ausgestattet [11]. Der experimentelle und konzeptionelle Zugang zur *photokatalytischen Herstellung von Wasserstoff* erfolgt in dem Artikel [5] und im vorliegenden Beitrag nach dem gleichen didaktischen Prinzip wie bei den oben genannten photogalvanischen Zellen in einer Zweitopf- und einer Eintopfzelle.

Die Vorgänge in den beiden Halbzellen der jeweiligen **Zweitopfzelle** sind *Redoxreaktion*, wobei die anodische *Oxidation* und die kathodische *Reduktion* in getrennten Reaktionskammern ablaufen. Die Halbzellen sind über einen äußeren Stromkreis aus metallischen Leitern und einen inneren Stromkreis aus Elektrolytlösungen miteinander verbunden. An den Elektroden der beiden Halbzellen findet Elektronentransfer statt, bei dem Ionen aus der jeweiligen Lösung oxidiert bzw. reduziert werden. Der Ladungsausgleich zwischen den Halbzellen erfolgt durch Elektronenfluss im äußeren und Ionenbewegung im inneren Stromkreis. Genau diese Logik liegt auch der didaktischen Vorgehensweise bei der Erklärung von *galvanischen Zellen* in der Elektrochemie zugrunde, die in allen Bundesländern etablierte, lehrplanpflichtige Lehr-/Lerninhalte des Chemieunterrichts sind. Im Zuge der Verwirklichung von **Bildung für nachhaltige Entwicklung** (BNE) ist es möglich und sinnvoll, innovative Unterrichtsreihen mit Kontexten wie „Vom Daniell-Element zur Solarzelle“ und „Von der galvanischen Zelle zum Solarwasserstoff“ in die Sekundarstufe II einzubinden. Die Anknüpfung der photogalvanischen bzw. photokatalytischen Zweitopfzelle an das Daniell-Element bietet sich in mehrfacher Hinsicht an: i) das Repertoire an *Begriffen* und *Konzepten* ist aus der Elektrochemie vom Daniell-Element vorhanden und kann angewandt werden, ii) geeignete *Experimente* für photogalvanische und photokatalytische Zweitopfzellen, in denen die Elementarprozesse auf der Teilchenebene durch anschauliche *Phänomene* auf der Stoffebene unterstützt werden, liegen vor [5, 10–12] und iii) beim Vergleich der Stoff- und Energieumwandlungen in der photogalvanischen und photokatalytischen Zweitopfzelle mit dem Daniell-Element werden wesentliche *BNE-relevante Merkmale*, insbesondere die Nutzungsmöglichkeiten des *Solarlichts*, deutlich. Der **Mehrwert** dieses **didaktischen Konzepts** liegt darin, dass es galvanische, photogalvanische und photokatalytische Zellen experimentaltechnisch und konzeptionell „unter einen Hut“ bringt. Dabei werden das Donator-Akzeptor-Konzept

und die erweiterten Redoxbegriffe anknüpfend an die galvanischen Zellen auf BNE-relevante Kontexte angewendet, die mit der Nutzung des Solarlichts einhergehen. Allerdings ist die Zweitopfzelle nur ein didaktischer Einstieg auf dem Weg zur techniktauglichen Solarzelle bzw. zum technischen Solarwasserstoffreaktor. Analogerweise ist übrigens auch das Daniell-Element nur der lehrplankonforme Vorbote zu den alltäglichen Batterien und Akkus.

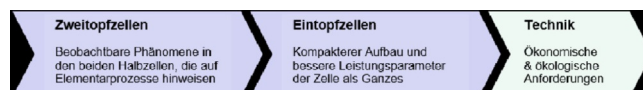


Abb. 12: Elektrochemische, photogalvanische und photokatalytische Zelltypen bei der didaktischen Erschließung von nachhaltigen Anwendungen in der Technik.

Eintopfzellen sind im Vergleich zu Zweitopfzellen kompaktere experimentelle Vorrichtungen mit besseren Leistungsparametern und *didaktischer Brückenfunktion* zu den jeweiligen Funktionseinheiten in der Technik (Abb. 12). Sie können mit den Lernenden in *forschend-entwickelnder* Vorgehensweise konzipiert und realisiert werden, nachdem die Elementarprozesse und die Funktionsweise der jeweiligen Zweitopfzelle verstanden wurden. Beispiele sind i) die galvanische Lithium-Kupfer-Zelle aus einem Kupferblech, einem mit Kupfersulfat-Lösung getränkten Filterpapier und einer flachgeklappten Lithiumscheibe [13] sowie die Leclanché-Zelle [10], ii) die photogalvanische Eintopf- und Kompaktzelle [10] und iii) die photokatalytische Eintopfzelle aus diesem Beitrag. Alle diese Vorrichtungen liefern höhere Strom- und Spannungswerte bzw. mehr Wasserstoff als die entsprechenden Zweitopfzellen. Nachteilig ist, dass die beobachtbaren Phänomene sich nicht so eindeutig und unmittelbar wie bei der jeweiligen Zweitopfzelle den Prozessen auf der Teilchenebene zuordnen lassen. Dieser Nachteil wird ausgeräumt, wenn vor der Eintopfzelle die jeweilige Zweitopfzelle untersucht und aufgeklärt wird. In Abb. 12 wird angedeutet, dass zwischen den beiden Stufen der didaktischen Erschließung und der Umsetzung in der Technik noch entscheidende Bedingungen erfüllt werden müssen. Bei den hier diskutierten Zelltypen ist der aktuelle Stand in der Technik sehr unterschiedlich. Elektrochemische Energiequellen und -speicher gibt es in Form von Batterien und Akkus schon lange und in vielen Variationen. Solarzellen-Module in (vor)technischem Maßstab werden erst seit weniger als zwei Jahrzehnten in Form von farbigen Fenstern auf der Basis von sensibilisiertem Titandioxid gebaut und getestet. Technische Solarreaktoren zur photokatalytischen Herstellung von Wasserstoff gibt es derzeit noch nicht.

6. Künstliche Photosynthese – reif für die Lehre

Die photokatalytische Herstellung von Wasserstoff in der hier erstmalig veröffentlichten photokatalytischen Eintopfzelle erfüllt wesentliche Kriterien der im Akademienbericht [1] festgelegten Definition für künstliche Photosynthese. In dem neuen Experiment werden von den vier in Abb. 1 angegebenen Teilprozessen der künstlichen Photosynthese *drei* am Beispiel der Wasserstoffherzeugung verwirklicht. Allein der Teilprozess Nr. 3 aus Abb. 1, die Oxidation von Wasser zu molekularem Sauerstoff und Wasserstoff-Ionen, wird im Experiment nicht realisiert. Statt Wasser wird in allen Modellexperimenten mit der PBB-Lösung als photokatalytischem System der Opferdonor EDTA oxidiert. In der fachwissenschaftlichen Forschung werden ebenfalls verschiedene Opferdonoren ein-

gesetzt, wenn Wasserstoff auf photokatalytischem Weg möglichst effizient erzeugt werden soll [14,15]. Intensiv beforscht wird allerdings auch die vollständige Photolyse von Wasser mithilfe von sichtbarem Licht und geeigneten Photokatalysatoren [16,17]. Dabei übernimmt Wasser selbst die Funktion des Opferdonors und es werden alle vier Teilprozesse der künstlichen Photosynthese gemäß Abb. 1 verwirklicht.

Eine explorative Studie mit 943 Lernenden und Lehrenden an Schulen und Universitäten hat ergeben, dass die Einbindung von Photoprozessen in Unterricht und Lehre große Akzeptanz bei Lernenden und Lehrenden genießt und in positiver Korrelation zum Lernertrag in der Chemie steht [18]. Der Chemieunterricht kann und muss im Sine der Bildung für nachhaltige Entwicklung Jugendliche dazu motivieren, sich im zukünftigen Berufsleben der Erforschung, Entwicklung und Popularisierung technischer Nutzungsmöglichkeiten von Solarlicht allgemein und speziell über Teilreaktionen der künstlichen Photosynthese zu widmen. Dafür können die in diesem Beitrag diskutierten Experimente, fachlichen Grundlagen, didaktischen Hinweise und in der Literaturliste verlinkten Digitalmedien in der Lehre an Schulen und Hochschulen genutzt werden.

Weitere Hilfen, beispielsweise Experimentalvorträge und Workshops, können bei der Wuppertaler Chemiedidaktik angefragt werden. Außerdem stehen auf unserer Agenda weitere Modellexperimente zu Teilprozessen der künstlichen Photosynthese. Dabei soll es vor allem um die Photolyse von Wasser und die Reduktion von Kohlenstoffdioxid in LED- und solarbetriebenen Vorrichtungen gehen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft **DFG** für die Förderung der Forschungsvorhaben TA 228/4-1 Photo-LeNa (Photoprozesse in der Lehre der Naturwissenschaften) und TA 228/4-2 Photo-MINT (Photoprozesse in der Lehre der MINT-Fächer).

Literatur

- [1] Beller, M. et al. (2018). Künstliche Photosynthese, wissenschaftlich-technische Herausforderungen und Perspektiven. Deutsche Akademie der Technikwissenschaften, München. <https://www.aca.tech.de/publikation/kuenstliche-photosynthese-forschungsstand-wissenschaftlich-technische-herausforderungen-und-perspektiven/> (letzter Zugriff am 18.02.2021).
- [2] Turro, N. J. (1987). Modern Molecular Photochemistry. The Benjamin/Cummings Publishing Co. Inc. California.
- [3] Tausch, M. (2020). Chemie mit Licht - Innovative Didaktik für Studium und Unterricht. Lehrbuch, Springer, Heidelberg. Internetplattform <https://chemiemitlicht.uni-wuppertal.de/> (letzter Zugriff am 18.02.2021).
- [4] Meuter N., Bohrmann-Linde, C., Tausch, M. (2019). Skript mit 12 PBB-Versionen, Lehrfilme, Arbeitsblätter, Unterrichtsbausteine und Artikel/Referenzen. <https://chemiemitlicht.uni-wuppertal.de/de/experimente/homogene-photokatalyse-in-photo-blue-bottle-experimenten.html#c16866> (letzter Zugriff am 18.02.2021).
- [5] Kremer, R., Tausch, M. W. (2019). Unterwegs zur künstlichen Photosynthese - Photokatalytische Reduktionen in Modellexperimenten. Chemie & Schule 34 (3) 15. Der Artikel ist als PDF-Datei unter dem Link von [4] zugänglich.
- [6] Bird, C. L., Kuhn, A. T. (1981). Electrochemistry of the Viologens. Chem. Soc. Rev. 10 (1), 49–82.
- [7] Wilke, T., Bodensiek, O., Ruppertsberg, K. (2018). Gold aus Elektronikschrott. ChiuZ, 52 (5), 342–349.
- [8] Kremer, R., Tausch, M. W. (2020). Photoredoxreaktionen. Photokatalytische Wasserstoff-Herstellung mit dem PBB-Experiment in der Eintopfzelle: <https://chemiemitlicht.uni-wuppertal.de/de/filme-videos.html> (letzter Zugriff am 18.02.2021).
- [9] Bohrmann, C., Tausch, M. W. (2001). Vom galvanischen Element zur Solarzelle - lichtgetriebene elektrochemische Prozesse im Chemieunterricht. NiU-Chemie Heft 66, 12.
- [10] Bohrmann-Linde, C. et al. (Hrsg.). (2012 bis 2015) CHEMIE 2000+, Einführungsphase und Qualifikationsphase C. C. Buchner Verlag, Bamberg.
- [11] a) Zeller, D., Bohrmann-Linde, C. (2020). Alternative Solarzellen mit Titandioxid – Ein Mentoring Projekt, MNU 73 (2), 108–112; b) Zeller, D., Kläger, S., Bohrmann-Linde, C. (2020). Digital Learning Tools for Teaching – Alternative Solar Cells with Titanium Dioxide (ALSO-TiO₂) – A Contribution to Sustainable Development Education. World Journal of Chemical Education 8 (1), 29–39.
- [12] Photogalvanische Zellen (mehrere Videos) und Photoredoxreaktionen (mehrere Videos): <https://chemiemitlicht.uni-wuppertal.de/de/filme-videos.html> (letzter Zugriff am 18.02.2021).
- [13] Tausch, M., v. Wachtendonk, M. (Hrsg.). (2010 bis 2015). CHEMIE 2000+, Sekundarstufe I, C. C. Buchner Verlag, Bamberg.
- [14] Sun, Z. et al. (2019). Efficient Visible-Light-Driven Hydrogen Generation on g-C₃N₄ Coupled with Iron Phosphide. ChemPhotoChem 3, 1–6.
- [15] Chen, Y. et al. (2020). Engineering the Atomic Interface with Single Platinum Atoms for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production. Angew. Chem. Int. Ed., 59, 1295–1301.
- [16] Luo, J. et al. (2014). Water photolysis at 12.3% efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts. Science 345 (6204), 1593–1596.
- [17] Chowdhury, F. A. et al. (2018) A Photochemical Diode Artificial Photosynthesis System for Unassisted High Efficiency Overall Pure Water Splitting. Nature Comm. 9, 1–9.
- [18] Gökkus, Y., Tausch, M. W. (2021). Explorative Studie zur partizipativen und nutzenorientierten Forschung in der Chemiedidaktik. CHEMKON 28, Nr. 1, 1–8.

Eingegangen am 5. Dezember 2020

Angenommen am 12. Februar 2021

Online veröffentlicht am 19. März 2021