



LED statt Gasbrenner

Mehr Licht für nachhaltigen Chemieunterricht

M. W. TAUSCH

Es ist zu erwarten, dass Licht im 21. Jahrhundert zur wichtigsten Energieform für nachhaltige Entwicklung aufsteigt. Bildung für nachhaltige Entwicklung gilt in allen Bundesländern als übergeordnete Leitlinie im Schulunterricht. Unter diesen Umständen ist es geboten, beim Experimentieren Gasbrenner häufiger gegen LED auszutauschen. Die LED muss als Lichtquelle unter den Laborgeräten einen Stammplatz erhalten, ähnlich wie ihn als Wärmequelle der Gasbrenner hat. Der soll als Laborgerät nicht ersetzt, aber ergänzt werden, denn viele Reaktionen, bei denen der Gasbrenner chancenlos ist, können mit Licht aus LED oder mit Sonnenlicht bereits bei Raumtemperatur angetrieben werden. Es sind Reaktionen mit eminenter Bedeutung für die Nachhaltigkeit.

Licht – von der vernachlässigten zur vielbeforschten Energieform

Es ist paradox, dass Licht heute in der Chemie weniger genutzt wird als Wärme und elektrische Energie, obwohl die Menschen doch seit Jahrtausenden wissen, wie wichtig Licht für das Leben auf diesem Planeten ist. Eine mögliche Erklärung dafür liefert die Auseinandersetzung mit kulturhistorischen Meilensteinen der Menschheit und bahnbrechenden Paradigmenwechseln in der geschichtlichen Entwicklung der Chemie als Naturwissenschaft [1].

Bereits die Alchimisten erhitzen gemäß einem ihrer Sinnsprüche „*In igne succus omniuim, arte corporum...*“ fast alles, was ihnen in die Hände fiel [2]. Auch seit A. Lavoisiers Durchbruch in die moderne Chemie bis gegen Ende des 20. Jahrhunderts hat die Wärme im chemischen Denken eine weitaus wichtigere Rolle gespielt als das Licht [3]. So sah beispielsweise J. Dalton in seiner Atomhypothese von 1808 den „Wärmestoff“ als Abstandshalter zwischen den Atomen [4] und in der Thermodynamik (Wärmelehre), in der M. Eigen „*das Paradebeispiel einer logisch konsistenten naturwissenschaftlichen Theorie*“ erkannte [5], ist Wärme die Energieform, auf die es ankommt. Ganz gleich ob im Labor oder in der Industrie, um Reaktionen zu steuern, wurde und wird in den letzten 200 Jahren bis heute in der Regel erhitzt, gekühlt oder elektrische Energie zuge-

führt. Allerdings erkannte G. Ciamician bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts, dass beim Bestrahlen bestimmter Stoffgemische mit Sonnenlicht oft ganz andere Produkte gebildet werden als bei ihrem Erhitzen (Abbildung 1) und entwickelte die Vision, dass „*solar radiation may be used for industrial purposes*“ [6].

Tatsächlich werden seit Mitte des 20. Jahrhunderts etliche Reaktionen in der Industrie zunehmend mit Licht angetrieben, jedoch in der Regel nicht mit Sonnenlicht, sondern mit Licht aus energieintensiven elektrisch betriebenen Lampen [7]. Über die aktuellen Forschungsrichtungen und Anwendungen von Stoff- und Energieumwandlungen mit direkter Nutzung des Solarlichts nach dem Vorbild der Natur hat D. Wöhrle in einem zweiteiligen Übersichtsartikel in dieser Zeitschrift berichtet [8]. Die Renaissance der Photochemie im 21. Jahrhundert muss sich jedoch noch bis ins Bewusstsein der breiten Öffentlichkeit durchsetzen. Alle müssen begreifen, dass allein Solarlicht das Leben auf diesem Planeten antreibt und dass der Mensch lernen muss, wie diese kostenlose, nachhaltige, klimafreundliche, ressourcenschonende und noch über Jahrmillionen im Überfluss verfügbare Energieform auch technisch genutzt werden kann. Der Chemieunterricht kann sowohl diesen gesellschaftlichen Lernprozess als auch die Heranbildung einer jungen Generation von exzellenten Wissenschaftlerin-

nen und Ingenieuren sowie fachkundigen Journalistinnen und Reportern entscheidend unterstützen.

Licht – Energieform in der Bildung für nachhaltige Entwicklung

Die Kultusministerkonferenz KMK der Länder hat unter Bezug auf die UNESCO-Agenda 2030 die Bildung für nachhaltige Entwicklung BNE als fundamentalen Auftrag an den Schulunterricht und das Lehramtsstudium deklariert und in ihrem Bericht aus dem Jahr 2017 allgemeine Grundsätze formuliert [9]. In Nordrhein-Westfalen wurde im Jahr 2019 erstmalig eine verbindliche BNE-Leitlinie mit konkreten Inhalten und Kompetenzerwartungen für die beteiligten Fächer vorgegeben [10] und die anderen Bundesländer sind in analoger Weise gefolgt. Chemiedidaktiker setzten sich in Publikationen mit den Prinzipien „grüner Chemie“, Nachhaltigkeit im Unterricht und Experimenten zur Nachhaltigkeit, zum Beispiel nach der Mikrowellen- und Ultraschalltechnik auseinander [11]. Allerdings sind die für nachhaltige Entwicklung absolut unverzichtbaren Photoprozesse weder in den Grundsätzen der KMK noch in den BNE-Leitlinien der Länder und in Lit. [11] angemessen vertreten.

Um die Entwicklung von nachhaltigen, auf Solarlicht basierenden Verfahren am Wissenschafts- und Technologiestandort Deutschland zu beschleunigen, muss Licht zu einem Schlüsselkonzept in der Chemiedidaktik werden und curricular vom Anfangsunterricht bis zum Abitur mit Experimenten, Konzepten und Lehr-/Lernmaterialien vertreten sein. Im Lehrbuch [1] wird ausführlich dargestellt, wie die konzeptionellen Grundlagen der Photochemie für Lehramtsstudierende an der Universität vermittelt und nach dem Top-down-Prinzip durch didaktische Reduktion stufenweise für den Unterricht aufbereitet werden können (Abbildung 2). Dabei werden Konzepte und Modelle jeweils adäquat auf das Alter und den Bildungsstand der Lernenden zugeschnitten. Die fett gedruckten Begriffe in Abbildung 2 kennzeichnen lehrplangebundene Inhalte des Chemieunterrichts in den Sekundarstufen II und I, die mit Photoprozessen erschlossen werden können. Aus pädagogischen Gründen wird dringend empfohlen, im Schulunterricht bei der Einführung von theoretischen Konzepten und Modellen nach dem Bottom-up-Prinzip vorzugehen.

Licht aus LED und Sonne – Antrieb für Schulexperimente mit Licht

Aus der Vielzahl von Experimenten mit Licht, die auf der Internetplattform zu [1] verfügbar sind, wird als Beispiel und Beleg für den Titel dieses Beitrags das in mehreren Versionen [12] verfügbare Photo-Blue-Bottle Experiment ausgewählt. Es funktioniert mit Sonnenlicht ebenso wie mit Licht aus LED (vgl. Aufbau und Funktion von LED in [8a]) und kann in Makro- und Mikro-Versionen durchgeführt werden (Abbildungen 3, 4, 7).

Für alle Varianten dieses Experiments werden nur drei Chemikalien benötigt; diese sind sicherheitstechnisch unbedenklich und kostengünstig; gleiches gilt für die erforderlichen LED-Taschenlampen. Daher sind die wichtigsten PBB-Versionen als Gruppenversuche im Unterricht durchführbar. Die Grundversion eignet sich sogar für das Experimentieren zu Hause.

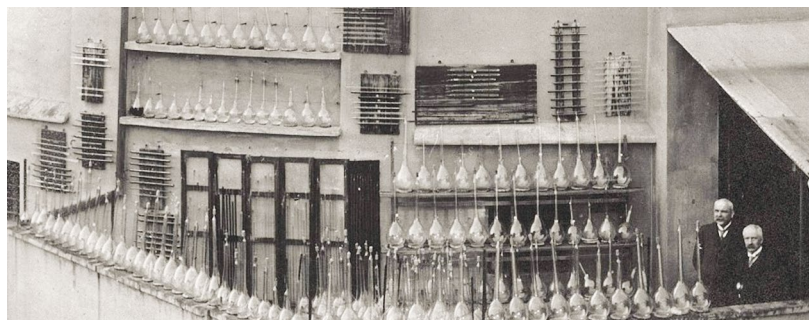


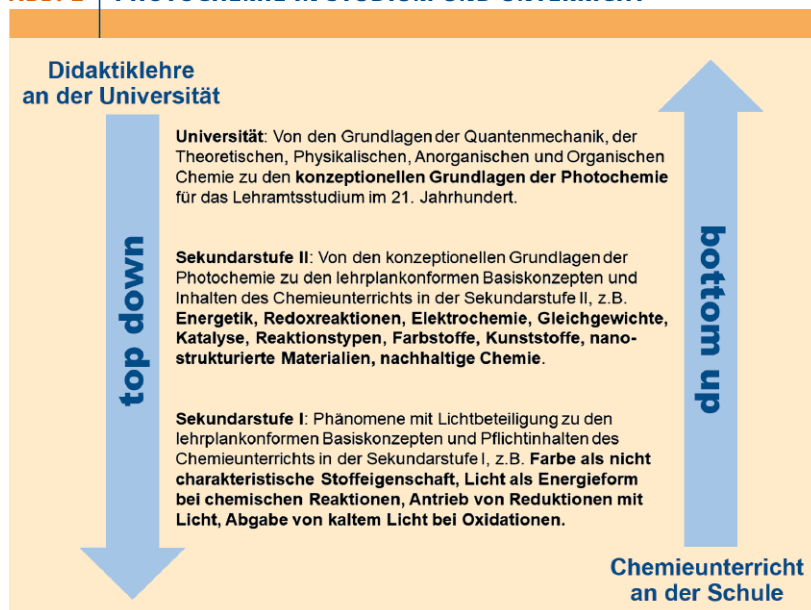
Abb. 1 Giacomo Ciamician untersuchte auf dem Balkon seines Instituts in Bologna Reaktionen im Sonnenlicht. (Foto: © Museo Giacomo Ciamician, Bologna)

derlichen LED-Taschenlampen. Daher sind die wichtigsten PBB-Versionen als Gruppenversuche im Unterricht durchführbar. Die Grundversion eignet sich sogar für das Experimentieren zu Hause.

Mit den verschiedenen Versionen des PBB Experiments [12] sind neun von den zehn in Abbildung 2 angegebenen Inhalte zu unterschiedlichen Kursthemen der Sekundarstufe II adressierbar. Die Experimente liefern prägnante Beobachtungen und Messergebnisse, mit denen die angegebenen Fachinhalte erschlossen und für die BNE funktionalisiert werden können. Dazu liefern die unter [12] zugänglichen digitalen Medien, einschließlich der Artikel aus den Referenzen auf dieser Webseite, umfangreiche und ausführliche Details.

Ebenfalls können drei von den vier in Abbildung 2 für die Sekundarstufe I angegebenen Inhalte mit dem PBB Experiment im Sinne von BNE erschlossen werden. Das ist

ABB. 2 | PHOTOCHEMIE IN STUDIUM UND UNTERRICHT



Didaktische Reduktion (top down) und konstruktivistische Entwicklung (bottom up) von photochemischen Inhalten und Konzepten im Lehramtsstudium und im Chemieunterricht [1].

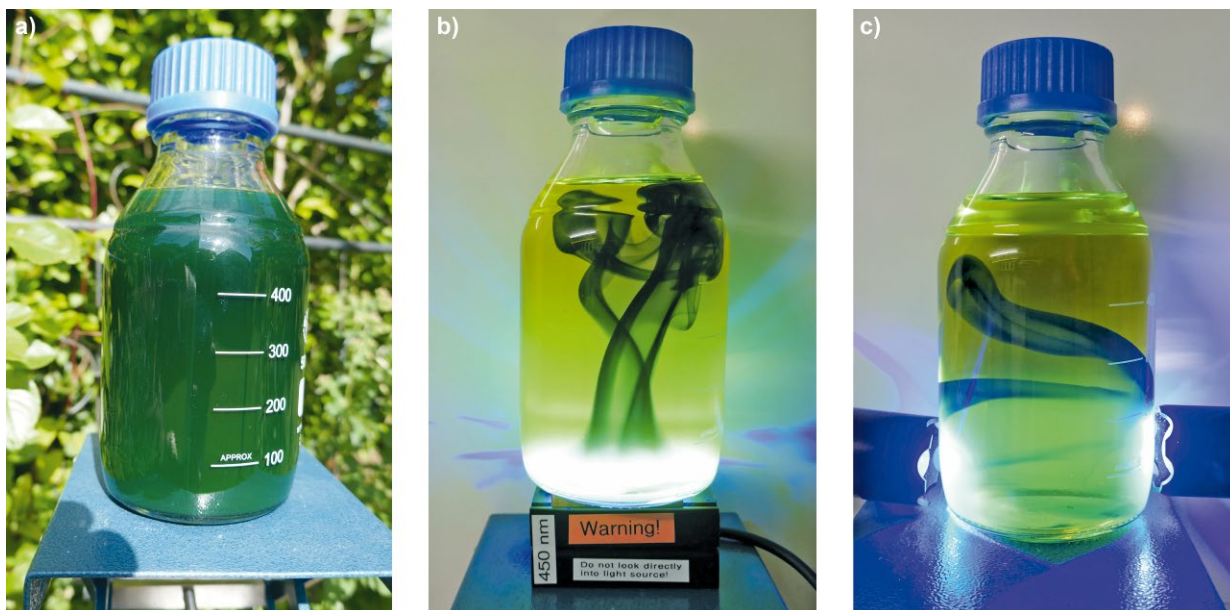


Abb. 3 Das Photo-Blue-Bottle-Experiment als Makro-Version in einer 500-mL-Flasche bei Bestrahlung mit a) Sonnenlicht, b) einem Modul aus 3 LED von unten und c) zwei LED-Taschenlampen von seitlich.

beispielsweise mit der in Abbildung 8 skizzierten Unterichtssequenz „Licht – der Antrieb fürs Leben“ möglich. Die Schritte dieser Sequenz werden in dem Artikel „Photosynthese und Atmung *en miniature*“, zugänglich als pdf-Datei unter [12], beschrieben.

Im Lehramtsstudium eignen sich die in diesem Beitrag diskutierten Varianten des PBB Experiments für Praktika zum schulorientierten Experimentieren und didaktische Seminare und in der Lehrerfortbildung für Vorträge und experimentelle Workshops, beispielsweise zu Themen wie „Lichtlabor Pflanze“, „Grüne Brennstoffe“ und „Künstliche Photosynthese“ [13].

Photo-Blue-Bottle – fachliche Grundlagen

Um über 20 Farbzuklen gelb-blau-gelb wie in Abbildung 4a zu erzeugen, werden beim PBB-Experiment nur die drei Chemikalien aus Abbildung 5 plus Wasser als Lösemittel und Sauerstoff aus der Luft als Oxidationsmittel benötigt.

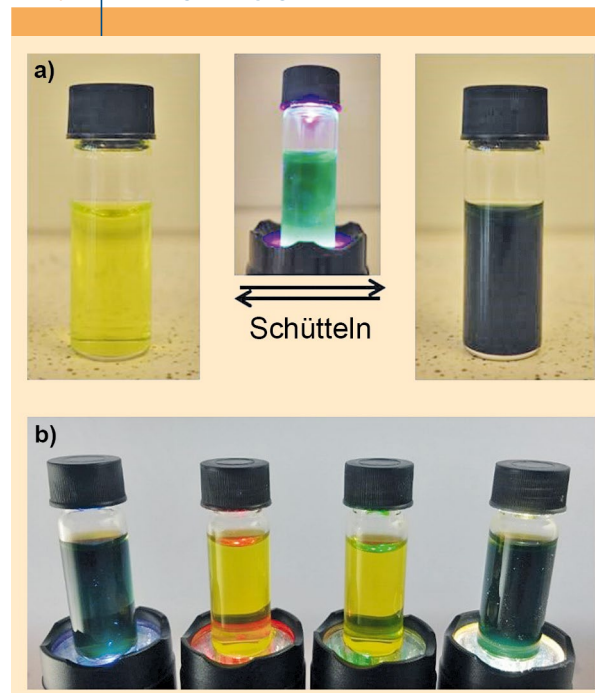
Die durch blaues Licht angetriebene Reduktion des Ethylviologen-Dikations EV^{2+} zum Monokation EV^+ ist ein Musterbeispiel von Photokatalyse. In Abbildung 6 sind die dabei ablaufenden Einzelreaktionen und die Redoxpotentiale der beteiligten Spezies dargestellt.

Die Konzentration des Substrats Ethylviologen EV^{2+} in der PBB-Lösung ist etwa 100mal größer als die des Photokatalysators Proflavin PF^+ ; der Opferdonor EDTA liegt etwa 100mal konzentrierter vor als das Substrat (vgl. genaue Angaben in [12]). Die PBB-Lösung erscheint gelb, weil Proflavin im blauen Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 444 \text{ nm}$ absorbiert; die beiden anderen Komponenten absorbieren kein sichtbares Licht.

Im Experiment wird die Blaufärbung der PBB-Lösung durch Bestrahlung mit blauem oder weißem Licht angetrieben. Dabei wird im ersten Elementarschritt 1 – wie bei je-

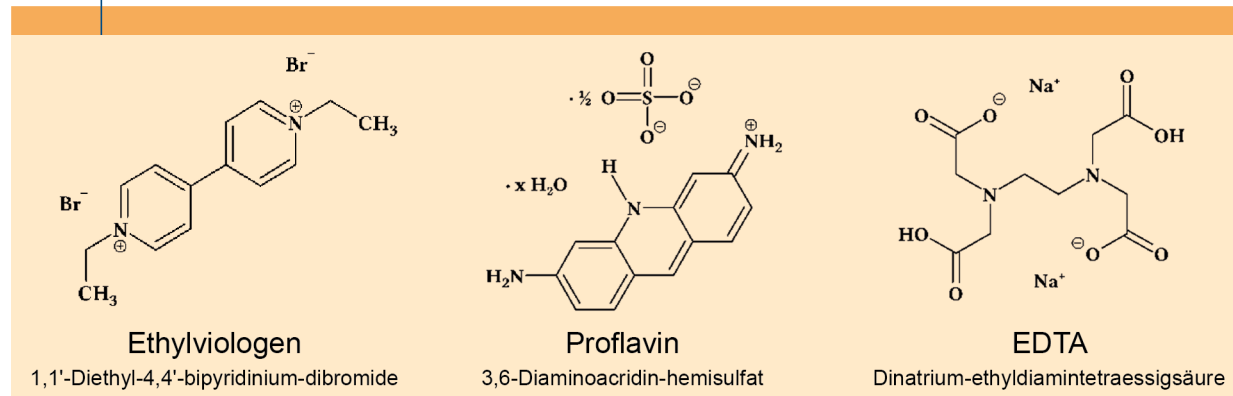
der durch Licht angetriebenen Reaktion – durch Absorption eines Photons durch PF^+ im Grundzustand der elektronisch angeregte Zustand des Photokatalysators PF^{++} erzeugt. Alle folgenden Einzelreaktionen 2 und 3, 4 und 5, 6 und 7

ABB. 4 | MIKRO-VERSION



Das Photo-Blue-Bottle-Experiment als Mikro-Versionen in 5-mL-Schraubdeckelgläsern: a) Reaktionszyklen beim Bestrahlen und Lüften der Lösung, b) Bestrahlung mit blauem, rotem, grünem und weißem Licht aus LED-Taschenlampen (Fotos: Maria Heffen).

ABB. 5 | CHEMIKALIEN BEIM PHOTO-BLUE-BOTTLE-EXPERIMENT



Ethylviologen ist das Substrat, Proflavin der Photokatalysator und EDTA der Opferdonor.

sind Redoxreaktionen. Durch Photoelektronentransfer von PF^{2+} über die Elementarreaktionen 2 und 3 wird das Ethylviologen-Dikation zum Monokation EV^+ reduziert, das für die Blaufärbung der Lösung verantwortlich ist. Der beim Photoelektronentransfer zu PF^{2+} oxidierte Photokatalysator wird durch Elektroneneinfang vom Opferdonor EDTA über die Teilreaktionen 4 und 5 in der ursprünglichen Form PF^+ regeneriert.

Bei der Rückfärbung der Lösung von Blau nach Gelb läuft die Redoxreaktion aus den Teilreaktionen 6 und 7 mit Sauerstoff aus der Luft als Elektronenakzeptor ab. Experimentell kann das durch einfaches Schütteln der geschlossenen Flasche, die über der Lösung noch eine Luftschicht enthält, durchgeführt werden. Ist keine Luft über der Lösung, oder ist nach mehreren Farbzyklen der darin enthaltene Sauerstoff verbraucht, erfolgt die Rückfärbung nicht mehr.

Anknüpfend an obligatorische Unterrichtsinhalte der Elektrochemie in der Sekundarstufe II eignet sich die PBB-Lösung auch zum Bau und zur Untersuchung von photogalvanischen Konzentrationszellen [1, 14]. Bei den photoaktiven Photo-Blue-Bottle-Konzentrationszellen aus Abbildung 7 liegt die Besonderheit darin, dass es erst durch die Bestrahlung der Lösung in einer der Halbzellen mit einer blauen LED-Taschenlampe, während die zweite Halbzelle dunkel gehalten wird, zu unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen $c(\text{EV}^+)/c(\text{EV}^{2+})$ in den beiden Halbzellen kommt und daher eine Zellspannung aufgebaut wird. Die bestrahlte Halbzelle, in der das angegebene Verhältnis immer größer wird, bildet in Übereinstimmung mit der Nernst-Gleichung den Minuspol der photogalvanischen Konzentrationszelle. Es bauen sich Spannungen von 230 bis 250 mV auf; bei Belüftung der bestrahlten Halbzelle bricht die Spannung zusammen.

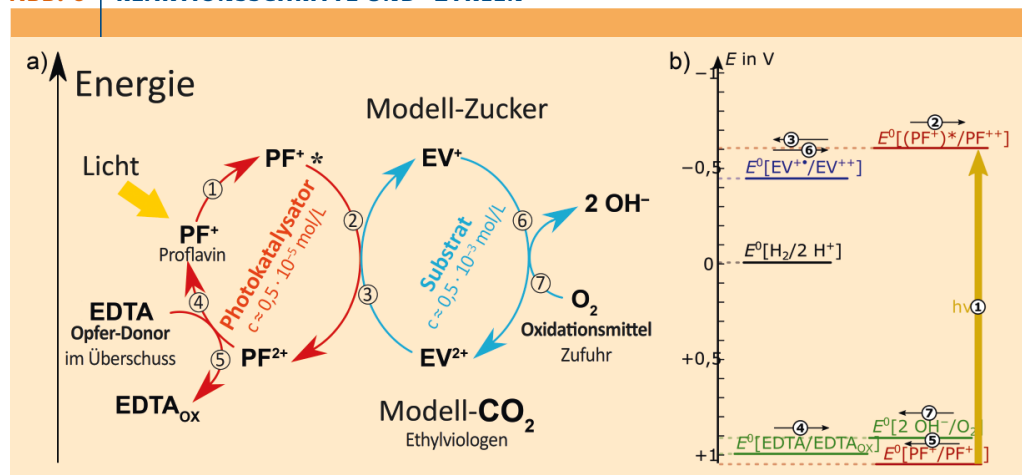
Photo-Blue-Bottle – didaktische Funktionen in der BNE

Modellexperiment für den Kohlenstoff-Kreislauf in der Biosphäre

Mithilfe der phänomenologischen Beobachtungen aus den Abbildungen 3 und 4, den Messergebnissen mit photogalvanischen Konzentrationszellen (Abbildung 7) und den oben diskutierten fachlichen Grundlagen kann Photo-Blue-Bottle als Modellexperiment für den natürlichen Kreislauf Photosynthese/Zellatmung in der Sekundarstufe II dienen, denn es weist dazu einige fundamentale Analogien auf [1]:

- Der Kreislauf des Substrats Ethylviologen im Experiment aus der oxidierten Form EV^{2+} zur reduzierten Form EV^+ und zurück entspricht dem Kohlenstoffkreislauf in der Natur aus der oxidierten Form im Kohlenstoffdioxid zur reduzierten Form in Zuckern und zurück;
- beide Kreisläufe beinhalten eine durch Licht angetriebene Reduktion und eine Oxidation, in der Sauerstoff aus der Luft als Oxidationsmittel wirkt;

ABB. 6 | REAKTIONSSCHRITTE UND -ZYKLEN



Reaktionsschritte und gekoppelte Reaktionszyklen beim Photo-Blue-Bottle-Experiment (a) und Redox-potentiale der beteiligten Spezies vs. NHE (b).

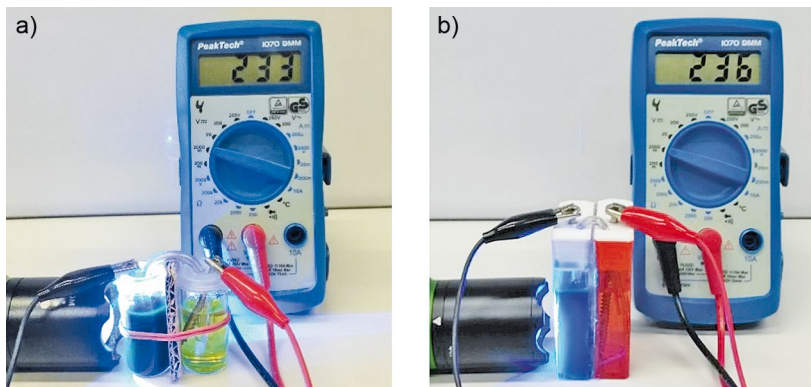


Abb. 7 Photogalvanische Konzentrationszellen mit Photo-Blue-Bottle-Lösung in a) Schnappdeckelgläschen und b) TicTac®-Dosen (Fotos: Maria Heffen und Yasemin Yurdanur).

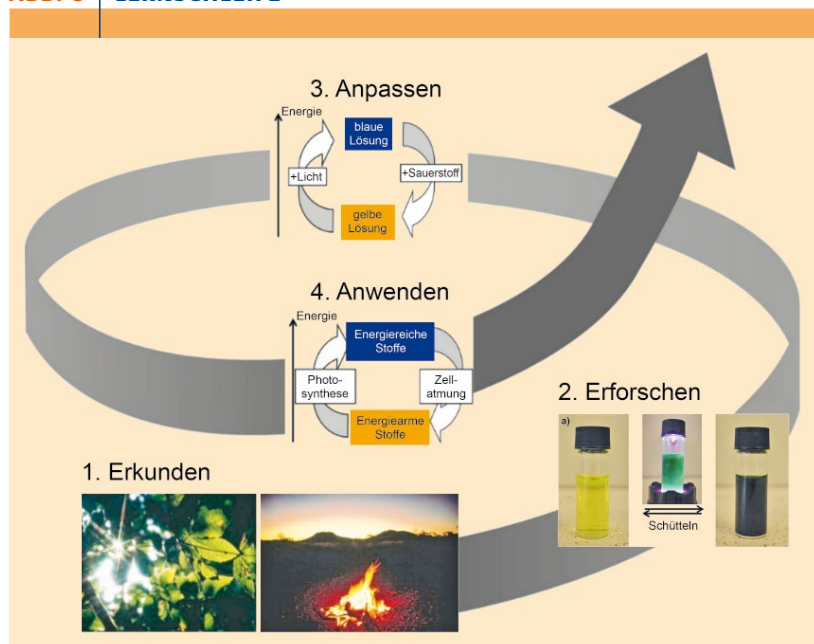
- in beiden Kreisläufen ist die endergonische Reduktion nur unter Beteiligung farbiger Photokatalysatoren, die sichtbares Licht absorbieren, möglich;
- in beiden Kreisläufen laufen die Reaktionen in wässriger Lösung ab;
- in beiden Kreisläufen wird sichtbares Licht aus dem blauen Spektralbereich in chemische Energie umgewandelt und im reduzierten Substrat (Ethylviologen-Monokation EV^+ bzw. Zucker) bis zu dessen Oxidation gespeichert;
- in beiden Fällen laufen gekoppelte Redoxreaktionen ab;
- in beiden Fällen bilden sich zunächst durch Lichtabsorption elektronisch angeregte Zustände der Photokatalysatoren mit dramatisch veränderten Redoxpotentialen,

aus denen anschließend Elektronentransfer an das Substrat erfolgt – dies sind die wesentlichen Elementarschritte bei Photokatalyse von Redoxreaktionen.

Diese weitreichenden Analogien verleihen dem Photo-Blue-Bottle-Experiment im aktuellen Format [14] didaktischen Mehrwert hinsichtlich der Bildung für nachhaltige Entwicklung. Dabei muss bei seiner Interpretation wie bei jedem Modellexperiment auch auf grundlegende Unterschiede zwischen dem Experiment und dem Kreislauf Photosynthese/Atmung in der Natur eingegangen werden: Anders als im Experiment ist der biotische Kohlenstoffkreislauf i) mit dem Sauerstoffkreislauf gekoppelt, ii) nur unter Beteiligung einer Vielzahl von Stoffen (Blattpigmente, Enzyme, Redoxäquivalente etc.) und iii) in offenen Systemen (Thylakoidmembran im Blatt beziehungsweise Mitochondrien in tierischen Zellen) möglich. Insofern ist es ein Glücksfall für die Didaktik, dass mit nur drei Chemikalien in kleinen Schraubkappengläschen auf experimentellem Weg grundlegende Einsichten in die Stoff- und Energieumwandlungen beim Kreislauf Photosynthese/Zellatmung eingeleitet werden können.

Im Sinne von BNE ist es möglich und empfehlenswert, sogar in der Sekundarstufe I elementare Grundkenntnisse über die stofflichen und energetischen Umwandlungen bei der Photosynthese und Atmung zu vermitteln. Dafür eignet sich eine Unterrichtseinheit mit dem Titel „Licht – der Antrieb fürs Leben“, in der nur die Grundversion des Photo-Blue-Bottle-Experiments mit den Farbzyklen eingesetzt wird (Abbildung 8). Die fundamentalen stofflichen und energetischen Zusammenhänge im Experiment werden in diesem Fall ganz ohne Formeln und Reaktionsgleichungen in forschend-entwickelnder Vorgehensweise erschlossen (3. Anpassen in Abb. 8) und anschließend auf den Kreislauf bei der Photosynthese/Zellatmung angewandt (4. Anwenden in Abb. 8). Die Unterrichtseinheit ist nach dem Muster einer konstruktivistischen Lernschleife aufgebaut. Die ausführliche Beschreibung und didaktische Hinweise sind im Artikel [15] und im Lehrbuch [1] zu finden.

ABB. 8 | LERNSCHLEIFE



Konstruktivistischen Lernschleife zur Unterrichtseinheit „Licht – der Antrieb fürs Leben“ in der Sekundarstufe I.

Modellexperiment für die photokatalytische Herstellung eines „grünen“ Brennstoffs

G. Ciamician schrieb im Jahr 1912: „I do not believe, however, that the industries should wait any longer before taking advantage of the chemical effects produced by light“ [6c]. Allerdings behauptet sich seither in der Industrie die fossilbasierte Petrochemie. Ökonomische Zusammenhänge sichern ihr auch heute noch Vorteile gegenüber der Solarchemie, aber die ökologischen und klimatischen Auswirkungen sind alarmierend. Daher werden aktuell unter dem Stichwort künstliche Photosynthese weltweit Szenarien zur Herstellung von „grünen“ Treibstoffen und Grundchemikalien aus Wasser und Kohlendioxid unter Nutzung von Solarlicht erforscht [8b, 16–17]. Die Didaktik kann und muss mit aussagekräftigen Experimenten, verständlichen Konzepten und effizienten Lehr-/Lernmaterialien für Unter-

richt und Studium dazu beitragen, diese Entwicklung voranzutreiben und zu beschleunigen. Das Chemiestudium und der Chemieunterricht haben die Chance, junge Menschen für Berufe zu motivieren, in denen sie sich an der Erforschung und Entwicklung von Verfahren zur Herstellung nachhaltiger Treibstoffe und Grundchemikalien beteiligen. Es geht um nachhaltige Lösungen für jene globalen Herausforderungen der Menschheit im 21. Jahrhundert, die mit den Begriffen Energie, Klima, Trinkwasser, Ernährung und Mobilität artikulierbar sind.

Ersetzt man – dem Titel dieses Beitrags folgend – Gasbrenner und auch elektrische Strom- und Spannungsquellen durch LED oder Solarlicht, gelingt mithilfe des Photo-Blue-Bottle-Systems tatsächlich die photokatalytische Herstellung von „grünem“ Wasserstoff.

Die Versuchsidee besteht in der Kopplung einer Halbzelle, in der die photokatalytische Bildung der reduzierten Spezies EV^+ erfolgt, mit einer Halbzelle, in der H_3O^+ -Ionen aus Salzsäure zu molekularem Wasserstoff reduziert werden (Abbildung 9). Das in der mit LED bestrahlten Halbzelle photokatalytisch erzeugte Ethylviologen-Monokation EV^+ wird als Elektronenlieferant für die elektrochemische Bildung von Wasserstoff in der zweiten Halbzelle genutzt. Das ist möglich, weil EV^+ sehr leicht oxidierbar ist, so leicht, dass die Oxidation zu EV^{2+} spontan durch Elektronenabgabe an eine Graphitelektrode erfolgt.

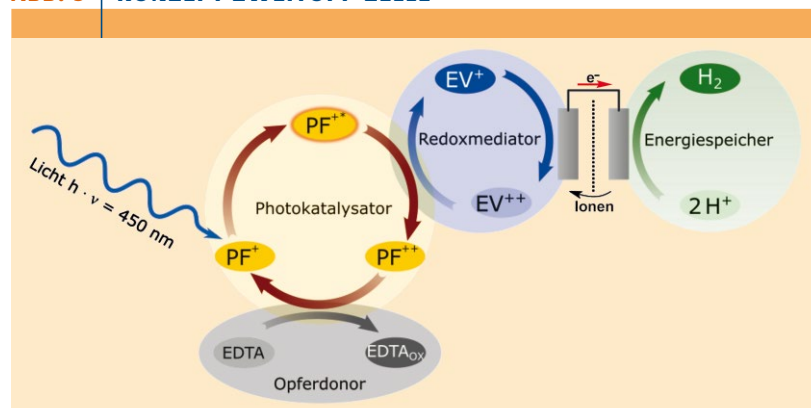
Die Elektronen werden im äußeren Stromkreis über metallische Leiter und ein Milliampereometer an eine Platinelektrode geleitet, die in der zweiten Halbzelle in Salzsäure eintaucht. Der innere Stromkreis zwischen den beiden Halbzellen wird über eine Elektrolytbrücke mit gesättigter Kaliumchlorid-Lösung geschlossen (Abbildungen 10 und 11a).

Die Kurzschluss-Stromstärke in einer solchen photogalvanischen Zweitopf-Zelle erreicht zwar nur ca. 0,9 mA, reicht aber aus, um in 90 min 0,6 mL Wasserstoff zu erzeugen. Damit können durch Vereinen mit 0,3 mL Sauerstoff Seifenblasen erzeugt werden, die bei Zündung mit einem brennenden Holzspan eine überzeugende Knallgasprobe liefern.

Arbeitstechnische Details zu diesem Experiment, bei dem der reduzierte Redoxmediator EV^+ in homogener Photokatalyse erzeugt wird, sind in dem Video und in dem Skript unter dem Link in Lit. [12] direkt aufrufbar. Das gleiche Skript enthält auch die Versuchsvorschrift für die heterogene Photokatalyse zur Erzeugung von Wasserstoff (Abbildung 10b). Bei dieser Variante wird im Photo-Blue-Bottle-Experiment Nano-Titandioxid (Anatas-Modifikation) als Photokatalysator und Triethanolamin als Opferdonor eingesetzt. Da im Halbleiter Titandioxid die Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungsband $E_g = 3,2$ eV beträgt, können nur Photonen mit $\lambda < 388$ nm aus dem UV-A-Bereich eine elektronische Anregung (Bildung von Excitonen in Halbleitern) bewirken und den Reaktionszyklus des Photokatalysators starten.

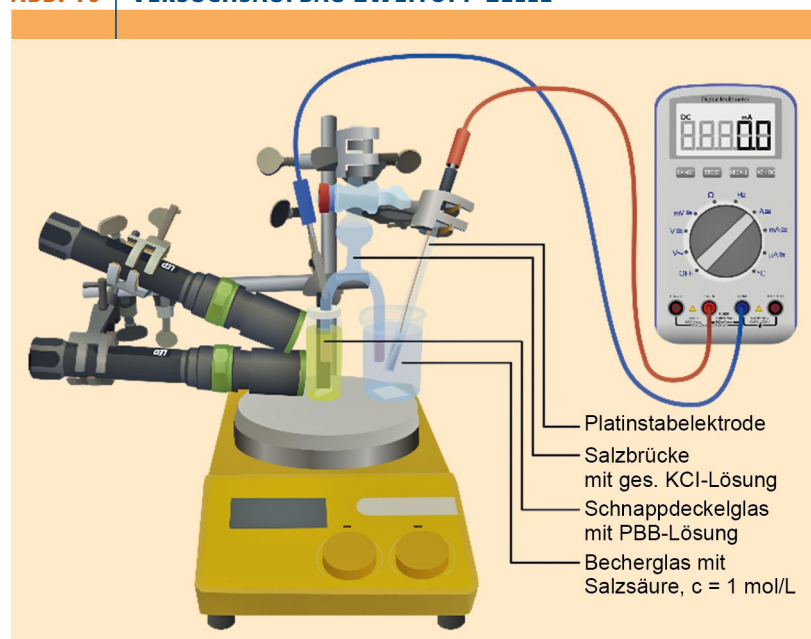
In der Sekundarstufe II und in fachdidaktischen Veranstaltungen des Lehramtsstudiums können und sollten die

ABB. 9 | KONZEPT ZWEITOPF-ZELLE



Konzept zur photokatalytischen Erzeugung von Wasserstoff mit einer photogalvanischen Zweitopf-Zelle (Zeichnung: Richard Kremer).

ABB. 10 | VERSUCHSAUFBAU ZWEITOPF-ZELLE



Versuchsaufbau zur photokatalytischen Erzeugung von Wasserstoff mit einer photogalvanischen Zweitopf-Zelle (Zeichnung: Nico Meuter).

oben diskutierten Modellexperimente aus Abbildung 11 zusätzlich noch in doppelter Hinsicht didaktisch funktionalisiert werden und zwar i) bei der Diskussion weiterer Szenarien der technischen Umsetzung von Teilprozessen der natürlichen Photosynthese sowie ii) beim Ausbau und der curricularen Verankerung dafür relevanter Grundkonzepte der Photochemie.

Künstliche Photosynthese – Szenarien, Herausforderungen und Perspektiven

Über den aktuellen Stand der Forschung und die Perspektiven der künstlichen Photosynthese informiert beispielsweise ein umfassender Bericht der deutschen Akademien sowie kurzgefasst ein aktueller Artikel in dieser Zeitschrift

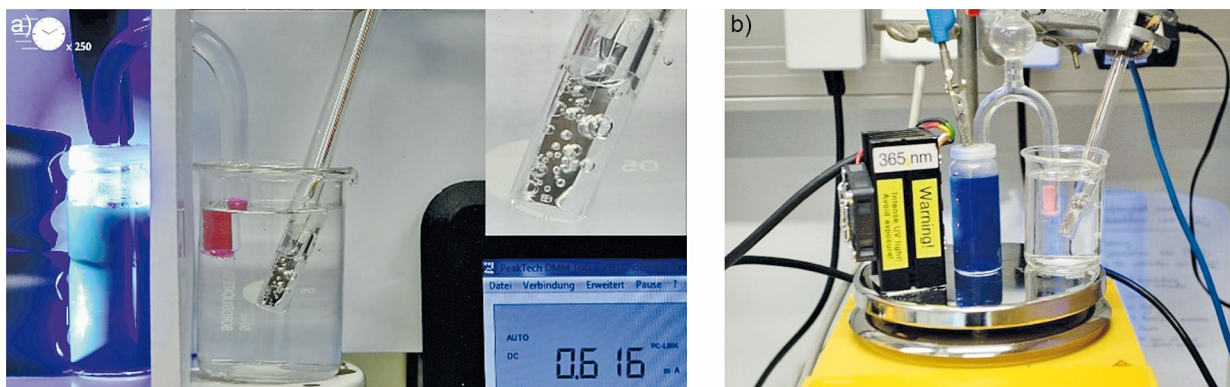


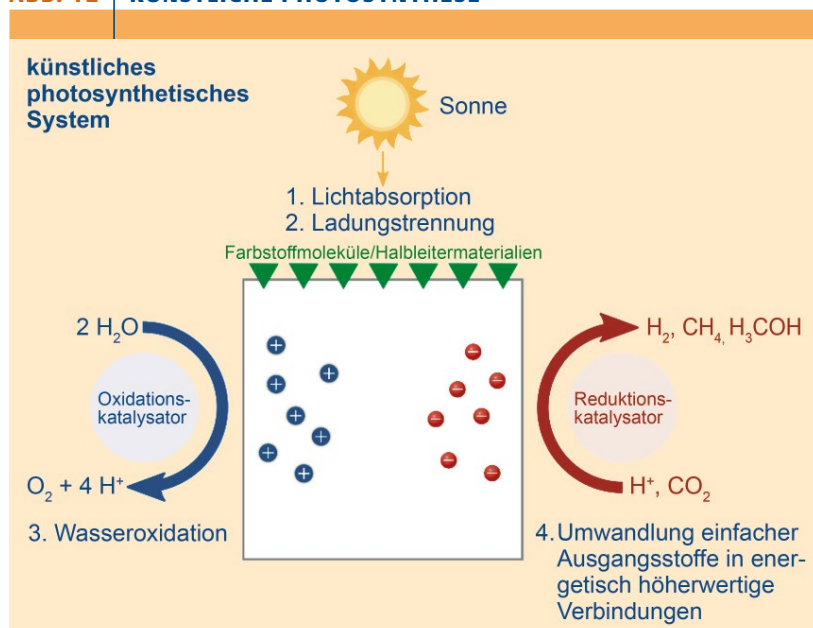
Abb. 11 Photokatalytische Erzeugung von Wasserstoff a) mit PBB-Lösung und LED-Taschenlampen ($\lambda = 450 \text{ nm}$) und b) mit PBB-TiO₂-Suspension und einem UV-A-LED-Modul ($\lambda = 365 \text{ nm}$) (Fotos: Richard Kremer).

[19]. Darin wird festgestellt, dass es nicht um die 1:1-Reproduktion der natürlichen Photosynthese, sondern vielmehr um die Verwirklichung von Teilprozessen geht, bei denen solare Brenn- und Rohstoffe aus Kohlenstoffverbindungen erzeugt werden (Abbildung 12).

Für die Mobilität der Zukunft sollte die Devise lauten „Defossilisierung“ – nicht „Decarbonisierung“ [20], denn der nachhaltigste aller Stoffkreisläufe auf diesem Planeten ist ein Kreislauf von Verbindungen des Kohlenstoffs. Als ein vielversprechender Ansatz auf dem Weg zur künstlichen Photosynthese wird die Kopplung der Primärprozesse bei der Absorption von Photonen und Erzeugung von Ladungstrennung (Bildung von Excitonen) mit Katalysatoren, an denen chemische Umsetzungen erfolgen, beschrieben (Abbildung 12).

Im Idealfall sollen diese Reaktionen sowohl die anodische Oxidation von Wasser mit Erzeugung von molekularem Sauerstoff als auch die kathodische Reduktion von Kohlenstoffdioxid zu stabilen, energiespeichernden Verbindungen beinhalten [19]. Die oben beschriebenen Experimente zur Herstellung von „grünem“ Wasserstoff (Abbildung 11) erfüllen diesen Anspruch nur teilweise, denn dort wird EDTA (statt Wasser) anodisch oxidiert und nur H⁺ (kein CO₂) kathodisch reduziert. Die PBB-Versionen sind dennoch als Modellexperimente in der Bildung für nachhaltige Entwicklung BNE geeignet, denn sie zeigen Möglichkeiten auf, das Konzept der künstlichen Photosynthese nach Abbildung 12 in die Praxis umzusetzen. Gleichzeitig werden in den Experimenten auch Probleme deutlich, die noch gelöst werden müssen. Die Experimente aus Abbildung 11 sind aber auch aus didaktischer Sicht ergiebig, weil sie dazu veranlassen etablierte Konzepte des Chemieunterrichts, beispielsweise das Konzept des chemischen Gleichgewichts, zu hinterfragen und gegenüber sehr ähnlichen Konzepten semantisch abzugrenzen.

ABB. 12 | KÜNSTLICHE PHOTOSYNTHESE



Teilprozesse der künstlichen Photosynthese zur technischen Herstellung von solaren Brennstoffen und Grundchemikalien aus CO₂ mit H₂O als Wasserstoffquelle nach [19] (Grafik: Nico Meuter).

Photostationärer Zustand – ein besonderes Gleichgewicht

Bei den Photo-Blue-Bottle-Versionen aus Abbildung 11 handelt es sich eindeutig wahrnehmbar um offene Systeme, weil ein Stoff, der Wasserstoff, jeweils aus dem System entweicht. In beiden Versionen stellt sich jeweils in der bestrahlten Halbzelle ein photostationärer Zustand (kurz: Photostationarität) ein. Das ist ein Zustand bei dem die Raten, mit der sich bei Lichtbestrahlung angeregte Zustände und molekulare Spezies bilden und verschwinden, gleich sind. Dies ist in den bestrahlten Halbzellen aus Abbildung 11 der Fall. Man kann zwar weder sehen noch messen, wie schnell sich die angeregten Zustände des lichtabsorbierenden Photokatalysators Proflavin beziehungsweise Titandioxids bilden und verschwinden, aber man kann zumindest sehen, dass sich die Lösung bei Lichtbestrahlung blau färbt und dauerhaft blau bleibt, solange Licht einstrahlt wird. Da in beiden Fällen die blaue Farbe durch die reduzierte Form EV⁺ des Redoxmediators verursacht wird,

kann die konstant bleibende blaue Farbe der Lösung zunächst als konstante Konzentration dieser reduzierten Spezies im System bei Lichtbestrahlung gedeutet werden.

Zeitlich konstante Konzentrationen in einem chemischen System, gleich schnelles Auftreten und Verschwinden einer chemischen Spezies – das sind Merkmale für den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts, in der Chemie weitläufig als „chemisches Gleichgewicht“ bekannt. In der Tat treffen diese Merkmale auch für den photostationären Zustand zu. Dennoch sind das chemische Gleichgewicht und der photostationäre Zustand (Photostationarität) grundverschieden. Das betrifft sowohl die Elementarschritte auf der Teilchenebene als auch die Phänomene auf der Stoffebene. Die experimentellen Fakten in den Versuchen aus Abbildung 11 machen folgende Unterschiede deutlich: i) Photostationarität stellt sich im Gegensatz zum chemischen (thermodynamischen) Gleichgewicht nur bei dauerhafter Bestrahlung mit Licht ein und ii) Photostationarität kann sich im Gegensatz zum chemischen (thermodynamischen) Gleichgewicht auch in einem offenen System einstellen und zeitlich aufrechterhalten.

Der Dauerbeschuss mit Photonen des blauen Lichts erzeugt nach den in Abbildung 9 skizzierten Elementarprozessen einen konstanten und dauerhaft anhaltenden Elektronendruck des reduzierten Redoxmediators EV^+ auf die Graphitelektrode in der bestrahlten Halbzelle. Es kommt zum Elektronentransfer von EV^+ auf die Graphitelektrode und zu einem Elektronenfluss aus der bestrahlten in die dunkle Halbzelle. Als Ergebnis des Elektronenflusses kommt es zu einer messbaren Größe, der Stromstärke I . Bei der photogalvanischen Zweipol-Zelle aus Abbildung 11a bleibt sie nach Erreichen des photostationären Zustands konstant bei $I = 0,9 \text{ mA}$ [18]. Dieser zeitlich konstante Verlauf einer experimentellen Messgröße ist eine wesentliche Stütze für die Annahme, dass beim Photo-Blue-Bottle-System im photostationären Zustand die Konzentrationen der beteiligten Spezies konstant bleiben.

Licht – das neue Schlüsselkonzept in der Chemiedidaktik

Der Chemieunterricht kann einen essenziellen Beitrag in der Bildung für nachhaltige Entwicklung BNE leisten, wenn in der Chemiedidaktik ein Paradigmenwechsel von der Wärme- und Elektrochemie zu einer Wärme-, Elektro- und Photochemie erfolgt. Licht muss in der Chemiedidaktik zu einem Schlüsselkonzept werden, also zu einer Leitidee, die den Zugang zu einem großen Wissensgebiet eröffnet, seine Strukturierung unterstützt und seine Vermittlung erleichtert. Für die Umsetzung dieses Schlüsselkonzepts ist es nicht notwendig, die Lehr- und Studienpläne des Chemieunterrichts und der Lehramtsausbildung völlig umzukrempeln, ihre inhaltliche Nachjustierung würde ausreichen. Die in den Lehrplänen verankerten Basiskonzepte des Chemieunterrichts können mit photochemischen Inhalten dem aktuellen Stand in Wissenschaft, Forschung und Technik

angepasst werden. Es ist möglich und empfehlenswert, photochemische Inhalte an Pflichtinhalte des Chemieunterrichts und des Lehramtsstudiums anzubinden. Eine tabellarische Zusammenstellung ist als Online-Ergänzung zu diesem Beitrag verfügbar. Durch die Einbindung von Photoprozessen in Unterricht und Lehre wird eine im Sinne von BNE dringend notwendige curriculare Innovation eingeleitet. Ihr wichtigster Potenzialindikator, d.h. jenes Merkmal dieser Innovation, das sie beim Vergleich mit der aktuellen Praxis als erfolgsversprechenden Fortschritt kennzeichnet, ist die große Akzeptanz bei Lernenden und Lehrenden. Das hat sich bei der Evaluation von zahlreichen Lehrerfortbildungskursen als Tendenz abgezeichnet und wurde durch die Ergebnisse einer explorativen Studie mit 478 Schülern und Schülerinnen sowie 30 Lehrkräften an 18 Schulen bestätigt [21].

Supporting information

Zu diesem Aufsatz haben wir unter www.chiuz.de zusätzliches Material bereitgestellt. Rufen Sie online diesen Artikel auf und öffnen Sie die *Supporting Information*. Dort steht Ihnen das Material zur Verfügung.

Außerdem enthält die Internetplattform zu Lit. [1] digitale Medien in unterschiedlichen Formaten, die für *teaching@distance*, *learning@home* oder auch für den Präsenzunterricht geeignet sind. Daraus wurden passend zu diesem Artikel die themenbezogenen Materialienpakete Stoff- und Energieumwandlungen beim Kreislauf Photosynthese-Zellatmung für die Sekundarstufe II (Chemie und Biologie) sowie Licht als Antrieb für chemische Reaktionen für die Sekundarstufe I (Chemie) erstellt und auf regionalen Bildungsservern eingebunden. Sie können auch beim Autor angefordert werden.

Zusammenfassung

Es ist zu erwarten, dass Licht im 21. Jahrhundert zur wichtigsten Energieform für nachhaltige Entwicklung aufsteigt. Bildung für nachhaltige Entwicklung gilt in allen Bundesländern als übergeordnete Leitlinie im Schulunterricht. Die LED muss daher als Lichtquelle unter den Laborgeräten einen Stammplatz erhalten, ähnlich wie ihn der Gasbrenner als Wärmequelle hat. Immerhin sind LED-Taschenlampen nicht nur kostengünstiger, sondern auch sicherer und einfacher zu bedienen als Gasbrenner. Noch wichtiger ist, dass viele Reaktionen, bei denen der Gasbrenner chancenlos ist, mit farbigem Licht aus LED oder mit Sonnenlicht bereits bei Raumtemperatur angetrieben werden.

Summary

It is expected that light will advance to the most important energy source for sustainable development in technology until the end of the 21st century. Consequently, Education for Sustainable Development, ESD, has been declared an overarching educational guideline by the UN. Thus far it is only occasionally recommended for science teachers to grab a LED instead of a gas burner to power a chemical reaction. Yet, the

LED-torch is meant to complement the burner as energy source for lab work in chemistry lessons: light from LEDs can start several reactions where thermal energy from burners has no chance. These are reactions of immediate relevance for ESD.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG wird 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) gedankt.

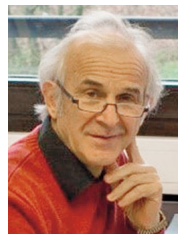
Schlagwörter

Bildung für Nachhaltige Entwicklung BNE, Photo-Blue-Bottle-Experiment, Photokatalyse, photogalvanische Zelle, „grüne“ Chemie, LED-Taschenlampe

Literatur

- [1] M. Tausch: „Chemie mit Licht – Innovative Didaktik für Studium und Unterricht“, Lehrbuch, Springer, Heidelberg, **2020**; mit assoziierter Internetplattform <https://chemiemitlicht.uni-wuppertal.de/>
- [2] <https://chemiemitlicht.uni-wuppertal.de/de/qr-materialien-zum-buch/kapitel-1/qr-11-kulturhistorische-meilensteine.html>
- [3] <https://chemiemitlicht.uni-wuppertal.de/de/qr-materialien-zum-buch/kapitel-1/qr-12-paradigmenwechsel-in-der-chemiegeschichte.html>
- [4] J. Dalton: „A New System of Chemical Philosophy“, Russel & Allen, Manchester **1808**
- [5] M. Eigen, R. Winkler: „Das Spiel – Naturgesetze steuern den Zufall“, Piper, München **1981**
- [6] G. Ciamician: a) „Problemi di Chimia organica, Scienza **1907**, 1, 44; b) A. Albin, M. Fagnoni: Green Chemistry, 2004, 6, 1: c) G. Ciamician „The Photochemistry of the Future“, *Science* **1912**, 36, 385
- [7] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer: „Photochemie, Konzepte Methoden, Experimente“, Wiley-VCH, Weinheim **1998**
- [8] D. Wöhrle: a) „Was ist Licht – Photonen, Licht, Stoff- und Energieumwandlungen“, Teil 1, *Chem. Unserer Zeit* **2015**, 49, 386; b) D. Wöhrle: „Was Licht bewirken kann – Photonen, Licht, Stoff- und Energieumwandlungen“, Teil 2, *Chem. Unserer Zeit* **2016**, 50, 244
- [9] https://www.kmk.org/fileadmin/Dateien/veroeffentlichungen_beschluesse/2017/2017_03_17-Bericht-BNE-2017.pdf
- [10] https://www.schulministerium.nrw.de/docs/Schulsystem/Unterricht/BNE/Kontext/Leitlinie_BNE.pdf
- [11] M. Linkwitz, I. Eilks: „Unterricht und Experimente zur Nachhaltigkeit – Green Chemistry in der Schule“, *Chem. Unserer Zeit* **2019**, 53, 412
- [12] 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>
- [13] PBB in Vorträgen & Workshops: <https://chemiemitlicht.uni-wuppertal.de/de/workshops-vortraege.html>
- [14] Y. Yurdanur, M. W. Tausch: „Metamorphosen eines Experiments – Vom hightech UV-Tauchlampen-reaktor zur Low-Cost TiTac®-Zelle“ *CHEMKON* **2019**, 26 (3), 125
- [15] M. W. Tausch, M. Heffen: „Photosynthese und Atmung en miniature“ *Chemie & Schule* **2016**, 31 (3) 5; dieser Artikel ist unter dem Link von [12] verfügbar
- [16] *ChemPhotoChem* **2018** 3, Special Issue „Artificial Photosynthesis“
- [17] G. Chen, G. I. N. Waterhouse, Ru. Shi, J. Zhao, Z. Li, L.-Z. Wu, C.-H. Tung, T. Zhang „Solarbrennstoffe: Von Sonnenlicht zu Brennstoffen – Aktuelle Fortschritte der C₁-Solarchemie“, *Angew. Chem.* **2019**, 131, 17690
- [18] R. Kremer, M. W. Tausch: „Unterwegs zur künstlichen Photosynthese – Photokatalytische Reduktionen in Modellexperimenten“ *Chemie & Schule* **2019**, 34 (3) 15; unter dem Link von [12] verfügbar
- [19] a) M. Beller, N. Lewis, M. Grätzel, A. Hagfeld, R. Rieger u.a. „Künstliche Photosynthese, wissenschaftlich-technische Herausforderungen und Perspektiven“ Deutsche Akademie der Technikwissenschaften, München **2018**; <https://www.acatech.de/publikation/kuenstliche-photosynthese-forschungsstand-wissenschaftlich-technische-herausforderungen-und-perspektiven/>; b) M.-D. Weitze, D. Tran, H. Dau und P. Kurz, „Künstliche Photosynthese“, *Chem. Unserer Zeit* **2021**, 55, 48–58. <https://doi.org/10.1002/ciuz.202000008>
- [20] R. Zellner: „Zu viel CO₂ aus dem Verkehr: Ist Elektromobilität die Lösung?“ *Nachr. Chem.* **2019**, https://www.gdch.de/fileadmin/downloads/Service_und_Informationen/Downloads/Fachbroschueren/2019_Sonderdruck_NCh_Klimaschutz.pdf
- [21] Y. Gökkus, M. W. Tausch: „Explorative Studie zur partizipativen und nutzenorientierten Forschung in der Chemiedidaktik“ *CHEMKON* **2021**, <https://doi.org/10.1002/ckon.202000079>

Der Autor



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.

Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Michael W. Tausch,
Bergische Universität Wuppertal,
E-mail: mtausch@uni-wuppertal.de