

Photochemische Energiespeicherung mithilfe des Photo-Blue-Bottle Experiments

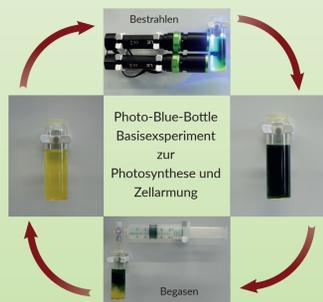
R. Kremer, M.W. Tausch

Kontakt: rkremer@uni-wuppertal.de

Einführung

Um im Mobilitätssektor eine starke Reduzierung des Kohlenstoffdioxidausstoßes zu erreichen, ist neben dem Elektro- das Wasserstoffauto eine aussichtsreiche Option^[1]. Die industrielle Wasserstoffherstellung erfolgt derzeit jedoch zum größten Teil über Dampfreforming fossiler Energieträger, allen voran Erdgas und Erdöl^[1,2]. Die Erzeugung des Wasserstoffs muss daher in Zukunft aus nicht-fossilen Quellen erfolgen. Neben der bereits im Unterricht verankerten Wasserelektrolyse aus „Öko-Strom“^[3] kann dieser auf photokatalytische Weise erzeugt werden^[4]. Die Photosynthese dient hierbei als Modell^[5,6].

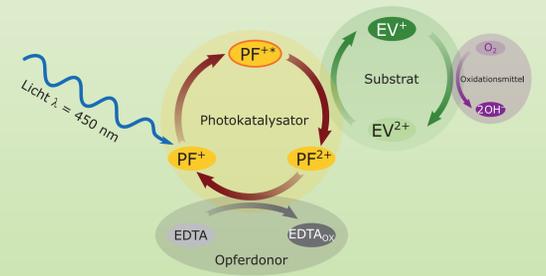
Das bereits bekannte und erprobte **Photo-Blue-Bottle (PBB)** Experiment bietet hierfür eine geeignete Basis^[7,8]. Damit lassen sich der Kohlenstoff-Kreislauf sowie die Energiekonversion und -speicherung bei der Photosynthese und Zellatmung erschließen. Es bildet auch die Basis für ein photogalvanisches 2-Topf-Element zur Wasserstoffherzeugung^[5,4] und der Reduktion von Methyleneblau als Modellschubstanz des Reduktionsäquivalents NADPH.



Zielsetzung

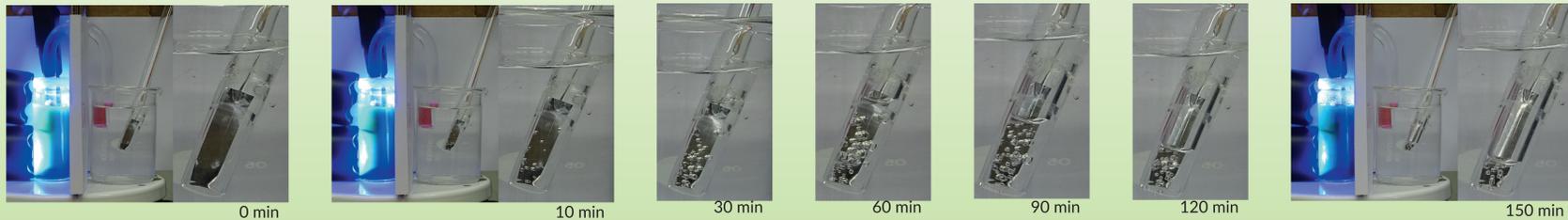
Ziel des Forschungsvorhabens ist die Entwicklung eines didaktisch prägnanten und wissenschaftlich konsistenten Modellexperiments für die photochemische Herstellung von Wasserstoffgas und die Reduktion der Modellschubstanz Methyleneblau mithilfe von Lichtenergie in einem photogalvanischen Element zur Energiespeicherung. Dabei stehen im Fokus:

- die Erzeugung einer ausreichenden Wasserstoffmenge für den didaktisch anschaulichen Knallgas-Versuch
- die zügige und sichtbare Entfärbung einer Methyleneblau-Lösung als Modellschubstanz des Reduktionsäquivalents NADPH
- ein geringes Gefährdungspotenzial für die Schüler*innen
- die Nutzung kostengünstiger Chemikalien und Materialien
- die Verwendung schulüblicher Laborgeräte



PBB-Wasserstoff

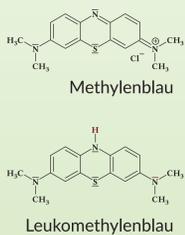
Das reduzierte Ethylviologen (EV⁺) ist sehr oxidationsempfindlich und reagiert innerhalb kurzer Zeit mit Luftsauerstoff, was im Basisexperiment ausgenutzt wird. Die im Substrat gespeicherte Energie wird bei der Reaktion mit Sauerstoff umgesetzt. In einer photogalvanischen 2-Topf-Anordnung bestehend aus der PBB-Halbzelle und einer Standardwasserstoffhalbzelle wird das Substrat zum Redoxmediator und Elektronenüberträger. In der zweiten Halbzelle wird an der Platinelektrode Wasserstoffgas gebildet. Nach zahlreichen Optimierungen kann auch im Low-Cost-Aufbau bereits nach 10 Minuten eine mit dem Auge sichtbare Gasentwicklung an der Elektrode beobachtet werden. Nach ca. 30 bis 90 Minuten ist eine modifizierte Knallgasprobe durchführbar, sodass didaktisch prägnant das Gas identifiziert werden kann.



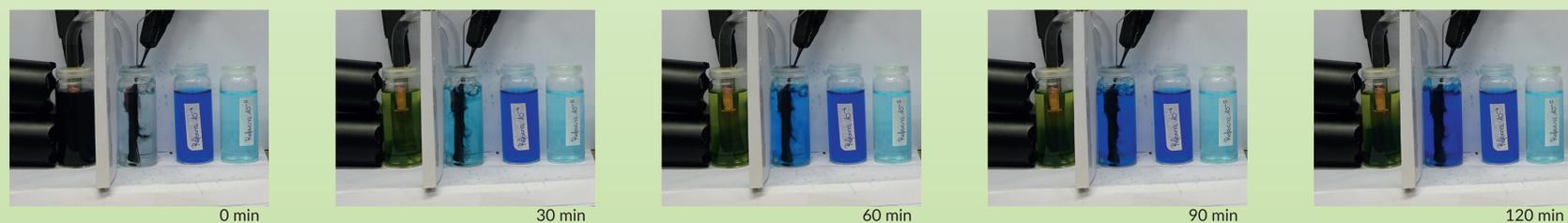
Zum Video

Methyleneblaurückbildung

Bei der Photosynthese wird das Reduktionsäquivalent NADPH von den Pflanzen gebildet. Im Gegensatz zum EV²⁺-Molekül kann das NADPH-Molekül sowohl zwei Elektronen als auch ein Proton speichern und wird dabei zum NADPH-Molekül. Die selbe Eigenschaft zeigt das schulübliche Methyleneblau (vgl. Strukturformeln). Hierbei lässt sich das farbige Methyleneblau zum farblosen Leukomethyleneblau reduzieren. Ein analoger Aufbau lieferte nur unter Verwendung von Graphitfasern in der Methyleneblauhalbzelle das gewünschte Ergebnis. Bei Verwendung der Platinelektrode entstand Wasserstoffgas.



Die Reoxidation des Leukomethyleneblaus erfolgt im Kontrolleexperiment unter Begasung mit Luft. Die reduzierte und stark entfärbte Methyleneblau-Lösung gewinnt nach ca. 2 Stunden die ursprüngliche tiefblaue Färbung zurück. Anhand der gut sichtbaren reversiblen Farbumschläge kann die Bildung und der Verbrauch eines biologisch wichtigen Reduktionsäquivalents mit der Modellschubstanz Methyleneblau erörtert werden. Da die lange Rückfärbedauer dem Einsatz im Unterricht entgegensteht, wurden hinsichtlich des pH-Wertes der Methyleneblau-Lösung weitere Experimente durchgeführt. Die Verwendung eines über einen breiten pH-Bereich einstellbaren Phosphat-Citrat-Puffers zeigte erste verwertbare Ergebnisse auch im Bereich zwischen pH 3 - pH 4. Obwohl die Entfärbedauer steigt konnte die Rückfärbedauer deutlich gesenkt werden, sodass in Summe eine deutlich kürzere Experimentierzeit notwendig wurde.



Zum Video

Ergebnisse zu der photogalvanischen PBB-2-Topf-Zelle

- Proben von je ca. 0,2 mL Wasserstoff-Gas können nach ca. 30 min mit einer Spritze entnommen, pneumatisch gesammelt oder mit Sauerstoffgas in der modifizierten Knallgasprobe nachgewiesen werden
- Methyleneblau-Lösungen mit $c = 10^{-4}$ mol/L lassen sich innerhalb von 20 Minuten deutlich entfärben und mit Luft zurückfärben
- Multi-Colour-LED-Taschenlampen ersetzen die Speziallampen und ermöglichen die Bestrahlung mit unterschiedlichen Wellenlängen
- Graphitfolie ersetzt die Platinblechelektrode adäquat, Kaliumchlorid erhöht als Koelektrolyt die Stromstärke signifikant

Ausblick

Die bisherigen Experimente werden in die Heterokatalyse übertragen und Modifikationen an der Graphitelektrode vorgenommen. Ferner sollen Experimente zur Nutzung der gespeicherten Energie im Leukomethyleneblau realisiert werden, die die Reaktionsfolgen in der Photosynthese modellhaft nachbilden.

Literatur

- [1] Shell Wasserstoff-Studie. Energie der Zukunft? Nachhaltige Mobilität durch Brennstoffzelle und H₂. 2017.
- [2] W. Löffler, Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule 2005, 54, 23.
- [3] D. Scherr, Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule 2015, 64, 5.
- [4] H. Tsubomura, Y. Shimoura, S. Fujiwara, J. Phys. Chem. 1979, 83, 2103.
- [5] S. Korn, M. W. Tausch, J. Chem. Educ. 2001, 78, 1238.
- [6] A. J. Bard, M. A. Fox, Acc. Chem. Res. 1995, 28, 141.
- [7] U. M. Heffen, M. W. Tausch, Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule 2015, 64, 51.
- [8] U. M. Heffen, Photoredoxsysteme zur Konversion und chemischen Speicherung von Solarenergie, Universität Wuppertal, Wuppertal, 2017.
- [9] M. W. Tausch, Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule 2015, 64, 5.
- [10] Kernlehrplan für das Gymnasium - Sekundarstufe I in Nordrhein-Westfalen - Chemie, Ritterbach, Frechen, 2008.
- [11] Kernlehrplan für die Sekundarstufe II Gymnasium/Gesamtschule in Nordrhein-Westfalen Chemie, Ritterbach, Frechen, 2013.



CHEMIE
UND IHRE
DIDAKTIK



BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL