

# CHEMIE

## IN UNSERER ZEIT

Supporting Information zu DOI: 10.1002/ciuz.202300016

# Mit Licht zu grünem Wasserstoff

JACOB SCHNEIDEWIND | MICHAEL W. TAUSCH

WILEY-VCH

© 2023 Wiley-VCH GmbH

# Wasserspaltung zu grünem Wasserstoff

Jacob Schneidewind und Michael W. Tausch

**Aufgaben und Hinweise**  
zum Artikel „Wasserspaltung zu grünem Wasserstoff“ (ChiuZ)  
(Fokus auf Z-Schemata)

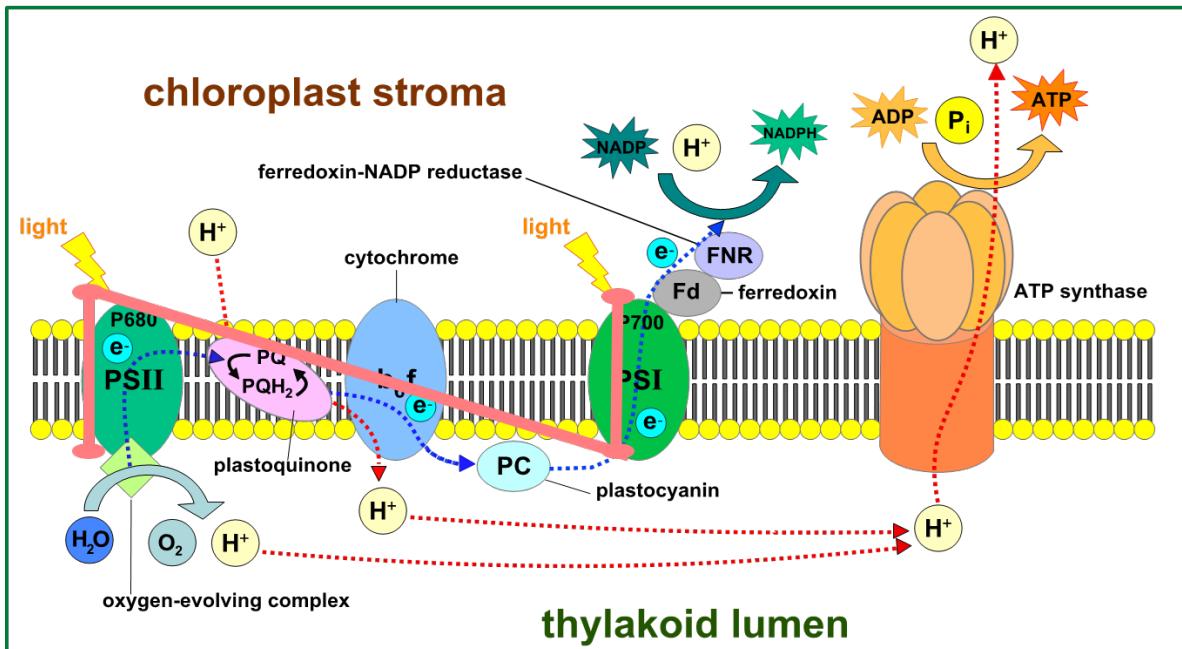


Abb. 1: Z-Schema für den Elektronentransfer in der Thylakoidmembran eines Chloroplasts bei der Lichtreaktion der Photosynthese

## Aufgaben:

**A1:** Recherchieren Sie auf der Internetplattform <https://chemiemitlicht.uni-wuppertal.de/de/mithilfe> der Animation „Lichtreaktion bei der Photosynthese“ die Vorgänge (Elementarprozesse), die den 3 Ästen des gekennzeichneten Z-Schemas entsprechen. Beschreiben Sie die Elementarprozesse mithilfe geeigneter Fachbegriffe.

**A2:** Erläutern Sie, warum ein Elektronentransfer von PSII nach PSI notwendig ist und wie er verläuft.

## Lösungen:

**A1:** Beim Abspielen der Animation (**Hinweis:** Es wird empfohlen, die Animationen wiederholt, so oft wie nötig abzuspielen) sind folgende Elementarprozesse zu beobachten:

1. Im Photosystem PSII (**Hinweis:** in der Animation als Fotosystem II FSII bezeichnet) werden nacheinander vier Photonen absorbiert.
2. Das dabei jeweils gebildete Elektro/Loch Paar trennt sich in ein nach oben wanderndes Elektron (erster Ast im Z-Schema) und ein positives Loch auf.
3. Mit Hilfe der vier Löcher werden zwei Wasser-Moleküle zu vier Protonen H<sup>+</sup> und einem Sauerstoff-Molekül oxidiert.
4. Jeweils zwei der nach oben gewanderten Elektronen in PSII reagieren mit einem PQ-Teilchen (Plastochinon) und zwei Protonen H<sup>+</sup> zu einem PQH<sub>2</sub>-Teilchen.

- Das PQH<sub>2</sub>-Teilchen wandert durch die Membran von oben nach unten (zweiter Ast im Z-Schema) in Richtung Photosystem PSI. Unterwegs läuft in der Membran (im gelben Bereich Cythochrom b<sub>6</sub>f) die Reaktion  $\text{PQH}_2 + 2\text{PC}_{\text{ox}} \rightarrow \text{PQ} + 2\text{PC}_{\text{red}} + 2\text{H}^+$  ab. Die PC<sub>red</sub> geben die Elektronen an das Photosystem PSI ab (in der Animation FSI).
- Dort werden durch Absorption von Photonen erneut Elektron/Loch Paare erzeugt. Die Elektronen wandern nach oben im PSI (dritter Ast im Z-Schema) und bewirken die Bildung des „Wasserstoffspeichers“ NADPH:  $\text{NADP}^+ + 2\text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{NADPH}$ .
- Die Löcher aus den Elektron/Loch Paaren im Photosystem PSI wirken oxidierend auf PC<sub>red</sub>, welches dabei zu PC<sub>ox</sub> oxidiert wird.

**A2** Der Elektronentransfer von PSII nach PSI ist notwendig, weil die Orte, an denen die Oxidation (von 2 H<sub>2</sub>O zu 4 H<sup>+</sup> und O<sub>2</sub>) bzw. die Reduktion von (H<sup>+</sup> und NADP<sup>+</sup> zu NADPH) räumlich getrennt sein müssen, da sonst ungewollte Nebenreaktionen stattfinden würden. Der Transfer der Elektronen erfolgt in der Animation über die Redox-Paare (*Redox-Mediatoren*) des Plastochinons PQH<sub>2</sub>/(PQ + 2H<sup>+</sup>) und des Plastocyanins PC<sub>red</sub>/PC<sub>ox</sub>. (*Hinweis:* Dies ist eine Vereinfachung; in Wirklichkeit sind noch mehrere Redoxpaare am Elektronentransfer beteiligt.)

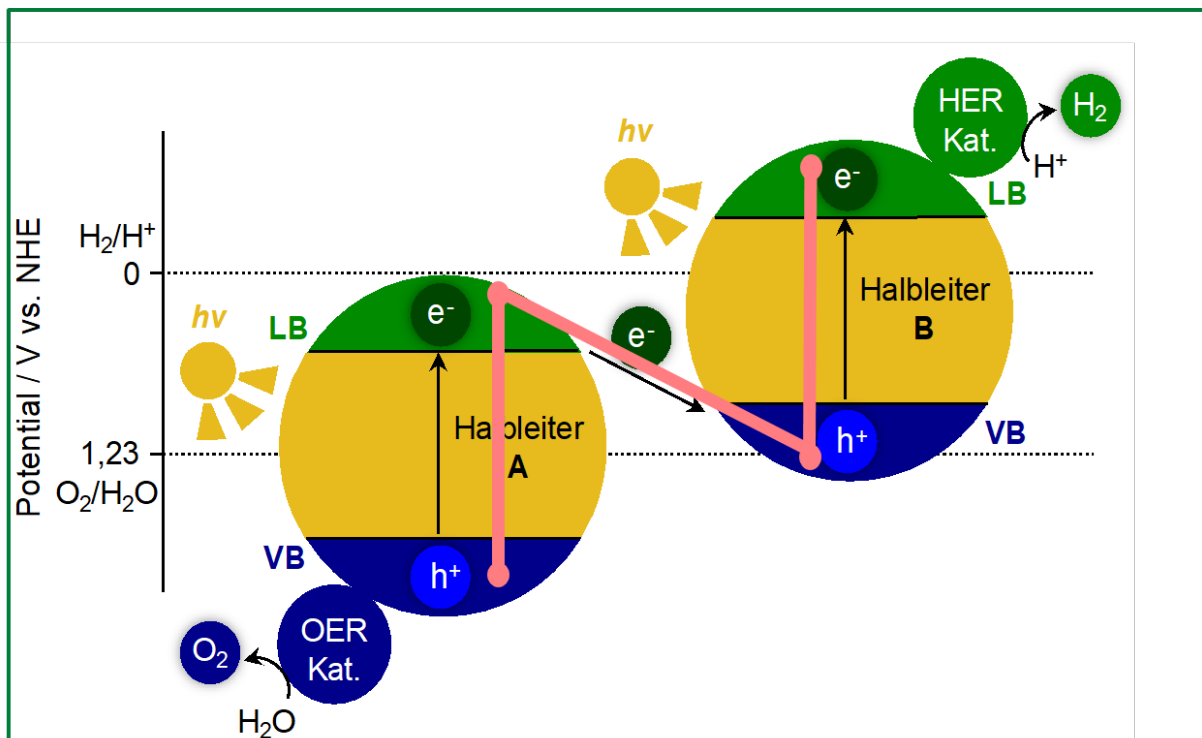


Abb. 2: Z-Schema für die Erzeugung von Wasserstoff in 2 Halbleiter Nano-Körnern - vgl. dazu auch Text im ChiuZ-Artikel

### Aufgaben:

**A3:** Begründen Sie, warum die beiden Halbleiter-Körner aus Abb. 2 unterschiedlich dekoriert (mit Katalysator für die *Oxygen Evolution Reaction* OER bzw. *Hydrogen Evolution Reaction* HER), aber elektronisch leitend verbunden sein müssen, damit das gekennzeichnete Z-Schema realisiert werden kann.

**A4:** Vergleichen Sie die Prozesse in den Z-Schemata bei den Halbleitern A und B aus Abb. 2 mit den Prozessen aus der Thylakoidmembran in Abb. 1 bei der Photosynthese.

### Lösungen:

**A3:** Der Elektronentransfer aus dem Halbleiter A in den Halbleiter B ist notwendig, weil die Orte, an denen die Oxidation (von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{O}_2$  am OER-Katalysator) bzw. die Reduktion von ( $\text{H}^+$  zu  $\text{H}_2$  am HER)-Katalysator) auch hier räumlich getrennt ablaufen müssen. Die Löcher im Valenzband aus Halbleiter A können zwar die Oxidation von Wasser bewirken, die angeregten Elektronen aus dem LB aber nicht die Reduktion von  $\text{H}^+$ . Erst angeregte Elektronen im LB von Halbleiter B sind dazu in der Lage.

**(Hinweise:** a) Für die Wasser-Oxidation muss das Potenzial der Löcher im VB in Halbleiter A aus Abb. 2 positiver als +1,23 V vs. Normalwasserstoffelektrode NHE sein, für die  $\text{H}^+$ -Reduktion muss das Potenzial der Elektronen im LB in Halbleiter B negativer als 0 V vs. NHE sein. Es gibt verschiedene Möglichkeiten die beiden Halbleiter elektronisch leitend zu verbinden, z.B. indem man sie als so genannten heterojunction *Nano-Komposit* miteinander „verklebt“, oder über einen *Redox-Mediator*, d.h. einem Redox-Paar Red/Ox, das als Elektronen-Shuttle fungiert, verbindet. Näheres dazu liefert Lit. [29] aus dem *ChiuZ*-Artikel).

**A4:** Beim Vergleich der Prozesse in den Z-Schemata aus Abb. 1 (Thylakoidmembran) und Abb. 2 (Nano-Komposit aus zwei Halbleitern) sind Analogien und Unterschiede festzustellen:

#### Analogien:

**a)** Sowohl in der Thylakoid-Membran als auch im Nano-Komposit erfolgen die Absorptionen von Photonen und die dadurch erzwungenen elektronischen Anregungen in zwei verschiedenen Systemen, den Photosystemen PSII und PSI bzw. in den Halbleiter-Nanopartikeln A und B.

**b)** Die Photosysteme PSII und PSI absorbieren beide Photonen aus dem sichtbaren Bereich des Solarlichts. Das muss auch für die beiden Halbleiter-Körner A und B aus dem Nano-Komposit in Abb. 2 zutreffen, wenn er dem Anspruch genügen soll, Wasserspaltung mit Solarlicht zu ermöglichen. Die *Bandlücke*  $E_g$  (*energy gap*) zwischen dem jeweiligen Valenzband VB und Leitungsband LB muss also klein genug sein, damit Licht aus dem sichtbaren Bereich, d.h. Photonen mit Wellenlängen zwischen 400 nm und 700 nm, absorbiert werden kann.

**c)** Die beiden senkrechten Äste der Z-Schemata symbolisieren in beiden Fällen Elektronenübergänge aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand; die schräg absteigenden Äste kennzeichnen jeweils einen Elektronentransfer aus dem einen photoaktiven System in das andere (vgl. dazu auch den Unterschied unten).

#### Unterschiede:

**a)** Während der Elektronentransfer aus PSII nach PSI in der Thylakoidmembran in der Animation über die beiden *Redox-Mediatoren* Plastochinon ( $\text{PQH}_2/(\text{PQ} + 2\text{H}^+)$ ) und Plastocyan ( $\text{PC}_{\text{red}}/\text{PC}_{\text{ox}}$  abläuft) - vgl. auch Lösung zu Aufgabe A2, werden gemäß Abb. 2 die Elektronen aus dem LB des Halbleiters A direkt in das VB des Halbleiters B transferiert.

**(Hinweis:** Das geht nur, wenn die beiden Halbleiter einen „verklebten“ *Nano-Komposit* wie in Abb. 2 bilden. Ansonsten ist auch hier ein Redox-Mediator notwendig.)

**b)** Während die beiden Photosysteme PSII und PSI jeweils sehr komplexe Systeme aus *organischen Farbstoff-Molekülen* (Chlorophylle, Carotinoide u.a.) und einer *Makromolekül-Matrix* aus Proteinen bilden, sind die beiden *anorganischen Halbleiter-Körner* relativ einfach aufgebaute (Metall)Oxide oder -nitride, z.B. Titandioxid  $\text{TiO}_2$ , Zinkoxid  $\text{ZnO}$ , Eisenoxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , oder graphitisches Kohlenstoffnitrid g- $\text{C}_3\text{N}_4$ .

**(Hinweis:** Um photokatalytisch zu wirken müssen diese Basisverbindungen mit Zusätzen, z.B. mit Katalysatoren für die OER und die HER versehen werden.)

c) Während als Produkte der Lichtreaktion in der *Thylakoidmembran* elementarer Sauerstoff  $O_2$  und das *Reduktionsäquivalent NADPH* entstehen, werden nach den Angaben in Abb. 2 im *Nano-Komposit* elementarer Sauerstoff  $O_2$  und *elementarer Wasserstoff  $H_2$*  gebildet.

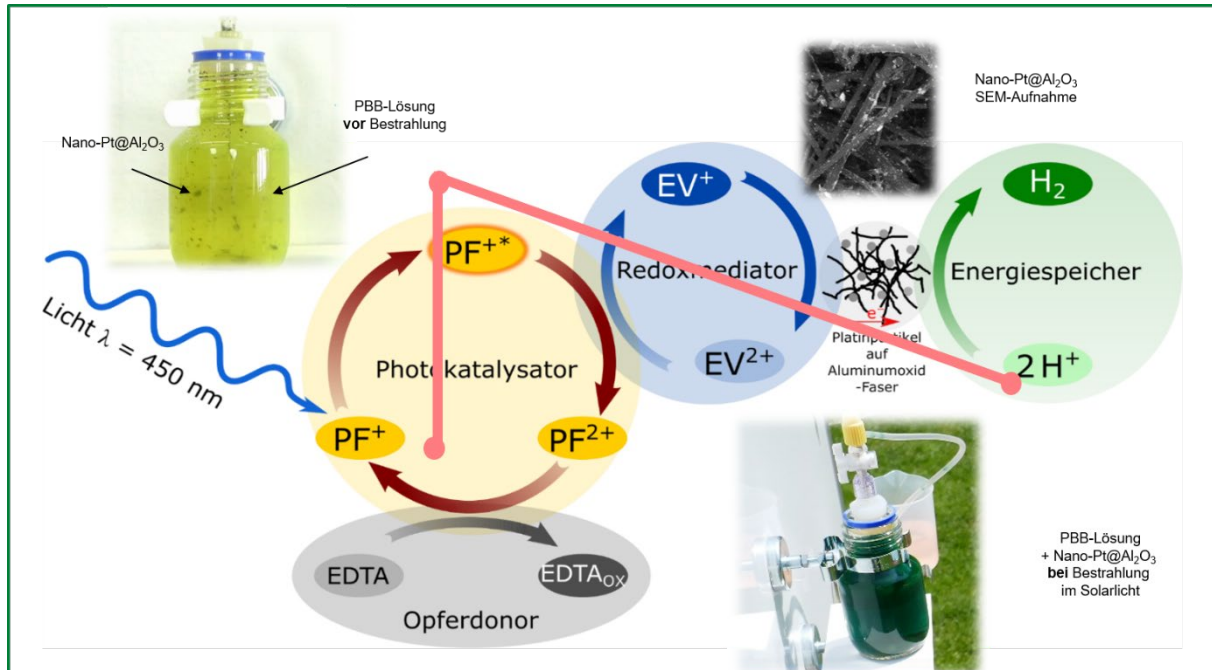


Abb. 3: Elektronenübergänge bei der Erzeugung von Wasserstoff in der Photo-Blue-Bottle 1-Topfzelle

### Aufgaben:

**A5:** Erläutern Sie, wie es zu den Elektronenübergängen im gekennzeichneten Schema aus Abb. 3 kommt und benennen Sie die Reaktionsorte, an denen sie bei Bestrahlung mit Solarlicht (oder mit blauem LED-Licht) ablaufen.

**A6:** Vergleichen Sie die Prozesse in dem Schema aus Abb. 3 bei der Erzeugung von Wasserstoff in der PBB 1-Topfzelle mit den Prozessen aus dem Z-Schema in Abb. 2 bei der Erzeugung von Wasserstoff mit dem Nano-Komposit aus zwei Halbleitern A und B.

**A7:** Erstellen Sie eine Tabelle mit Analogien und Unterschieden zu den Prozessen bei der Erzeugung von (gebundenem bzw. elementarem) Wasserstoff in den Abbildungen 1, 2 und 3.

### Lösungen:

**A5:** Die Elektronenübergänge entsprechend dem Schema aus Abb. 3 zur PBB 1-Topfzelle und die Reaktionsorte, an denen sie ablaufen, lassen sich schrittweise wie folgt darstellen:

1. Der linke, senkrechte Ast im Schema entspricht der elektronischen Anregung im *Photokatalysator* Proflavin.  $PF^+$  wird durch Absorption eines Photons mit  $\lambda = 450 \text{ nm}$  zu  $PF^{+*}$  angeregt. Da es im PBB Experiment nur diese eine elektronische Anregung durch Lichtabsorption gibt, fehlt im Schema aus Abb. 3 der zweite senkrechte Ast eines Z-Schemas.
2. Der schräg absteigende Ast im Schema aus Abb. 3 entspricht dem schrittweisen Elektronentransfer von den elektronisch angeregten  $PF^{+*}$ -Ionen bis zu den Wasserstoff-Ionen  $H^+$  an der Grenzfläche der Platin-Nanopartikel aus dem festen *Reduktionskatalysator*  $5\%Pt@Al_2O_3$ .

3. Der unter 2. angegebene Elektronentransfer erfolgt im ersten Schritt in *homogener* Phase in der Lösung über den Redox-Mediator Ethylviologen. Die reduzierte Form  $EV^+$  wird in der Lösung generiert, indem die oxidierte Form  $EV^{2+}$  Elektronen von den angeregten *Photokatalysator*-Teilchen  $PF^{+*}$  „einsammelt“. Im nächsten Schritt werden an der Phasengrenze zwischen der flüssigen PBB Lösung und dem festen Reduktionskatalysator Elektronen von den  $EV^+$  -Ionen auf die Platin-Nanopartikel übertragen. Hier handelt es sich also um einen *heterogenen* Reaktionsort.
4. An den Platin-Nanopartikeln aus dem Reduktionskatalysator werden Wasserstoff-Ionen  $H^+$  zu Wasserstoff-Molekülen  $H_2$  reduziert. Als Ergebnis entweicht gasförmiger, elementarer Wasserstoff aus der PBB 1-Topfzelle.  
**(Hinweise:** a) Damit sich in der PBB Lösung bei Bestrahlung fortwährend angeregte  $PF^{+*}$  -Teilchen bilden können, müssen die im Zyklus des *Photokatalysators* Proflavin anfallenden  $PF^{2+}$  -Ionen zu  $PF^+$  -Ionen reduziert werden. Diese Funktion erfüllt der *Opferdonor* EDTA - vgl. Abb.3. b) In der PBB Lösung liegt ein pH-Wert von 4,5 vor und wird durch den Puffer EDTA annähernd konstant gehalten. Unter diesen Bedingungen können Wasserstoff-Ionen  $H^+$  von einem Redox-Partner reduziert werden, dessen Potenzial negativer als -0,265 V vs. NHE ist. Diese Bedingung erfüllt der Redox-Mediator  $EV^+/EV^{2+}$ , dessen Potenzial pH-unabhängig ist und bei -0,449 V vs. NHE liegt.

**A6:** Beim Vergleich der Prozesse in den Schemata aus Abb. 3 (PBB 1-Topfzelle) und Abb. 2 (Nano-Komposit aus zwei Halbleitern) sind folgende Analogien und Unterschiede festzustellen:

#### Analogien:

- a) Der Photokatalysator in der PBB 1-Topfzelle (Abb. 3) und die beiden Halbleiter A und B im Nano-Komposit (Abb. 2) absorbieren Photonen aus dem sichtbaren Bereich des Solarspektrums. **(Hinweis:** Das liegt daran, dass die *Energiedifferenz* zwischen der höchsten besetzten und der niedrigsten unbesetzten Energiestufe (*HOMO* und *LUMO*) im Photokatalysator Proflavin bzw. die *Bandücke*  $E_g$  (*energy gap*) in den Halbleitern A und B klein genug ist, damit Photonen mit Wellenlängen von 400 nm bis 700 nm absorbiert werden können.)
- b) Alle Elementarprozesse im Z-Schema aus Abb. 2 und im markierten Schema aus Abb. 3 sind jeweils miteinander gekoppelt. Die senkrechten Äste kennzeichnen jeweils elektronische Anregungen durch Lichtabsorption, die schräg absteigenden Äste zeigen Elektronentransfers zwischen verschiedenen Reaktionsorten im jeweiligen System.
- c) In beiden Schemata aus Abb. 3 und Abb. 2 wird an dem oberen rechten Ende der gekoppelten Reaktionszyklen als Reaktionsprodukt der Reduktion von  $H^+$ -Ionen elementarer, „grüner“ Wasserstoff  $H_2$  gebildet, der direkt mit Licht, ohne den Umweg über Photovoltaik und Wasserelektrolyse, erzeugt wird (vgl. dazu auch den Unterschied unten).

#### Unterschiede:

- a) Das Schema in Abb. 3 ist kein vollständiges Z-Schema. Es hat im Gegensatz zu dem Z-Schema aus Abb. 2 nur einen senkrechten Ast, weil nur an einer Stelle im System eine elektronische Anregung durch Lichtabsorption erfolgt.
- b) Während in der PBB 1-Topfzelle (Abb. 3) die Oxidation des *Opferdonors* EDTA zu  $EDTA_{ox}$  abläuft, findet an der entsprechenden Stelle am OER-Katalysator von Halbleiter A im Nano-Komposit aus Abb. 2, die Oxidation von Wasser  $H_2O$  zu elementarem Sauerstoff  $O_2$  statt. **(Hinweis:** Es gibt derzeit noch keine technikreifen Systeme, für die vollständige Wasserspaltung in  $O_2$  und  $H_2$  nach dem Muster aus Abb. 2. Daher wird in Laborexperimenten auch unter Einsatz von Opferdonoren wie in Abb. 3 nach effizienten und resilienten

Katalysatorsystemen geforscht. Nähere Informationen dazu liefert Lit. [29] aus dem *ChiuZ*-Artikel.)

c) Während der schräg absteigende Ast im Z-Schema aus Abb. 2 den einschrittigen Elektronentransfer aus dem LB des Halbleiters A in das Loch aus dem VB im Halbleiter B kennzeichnet, stellt der entsprechende Ast im Schema aus Abb. 3 den mehrschrittigen Elektronentransfer vom elektronisch angeregten Photokatalysator Proflavin  $PF^{+*}$  bis in das Nano-Platin Korn des Reduktionskatalysators  $5\%Pt@Al_2O_3$  dar.

**A7:** In den drei Reaktionssystemen aus Abb. 1, Abb. 2 und Abb. 3 gibt es folgende Analogien und Unterschiede (vgl. auch Lösungen zu den Aufgaben A4 und A6):

<b>Analogien</b>	<b>Unterschiede</b>
Gleicher Antrieb der Produktion des elementaren Wasserstoffs $H_2$ oder des Reduktions-äquivalents NADPH mit sichtbarem Licht	Sehr verschiedene Zusammensetzungen der drei katalytischen Systeme bezüglich der Art und Anzahl der beteiligten Stoffe
Absorption von Photonen geeigneter Energie führt zur Bildung eines energiereichen, kurzlebigen Zwischenprodukts	Bildung von elektronisch angeregten Zuständen in Molekülen (Chlorophyll in Photosynthese, $PF^+$ in PBB 1-Topfzelle) bzw. Elektron/Loch Paaren in Halbleitern
Finale Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie und Speicherung in langlebigen, reduzierten Produkten	Verschiedene chemische Energiespeicher: Reduktionsäquivalent NADPH in Abb. 1 bzw. Wasserstoff ( $H_2$ ) in Abb. 2 und Abb. 3
Gekoppelte Redox-Reaktionen in allen drei Schemata	Teilweise verschiedene Elementarvorgänge in den korrespondierenden Ästen der drei Schemata - vgl. Lösungen zu A4 und A6
Räumlich getrennte Reaktionsorte für die Reduktion (zu $H_2$ bzw. NADPH) und die Oxidation (zu $O_2$ bzw. $EDTA_{ox}$ )	Unterschiedliche Platzierung der getrennten Reaktionsorte für Reduktion und Oxidation, wie in den drei Abbildungen ersichtlich ist